

УДК 541.1(09)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ТИМИРЯЗЕВСКОЙ АКАДЕМИИ

Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, В. А. ЧЕРНИКОВ, А. И. КУРБАТОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

ДЛЯ НАУЧНЫХ исследований в области физической химии, проводимых в Тимирязевской академии, всегда было характерно сочетание глубокой разработки общих теоретических и прикладных вопросов, связанных с физико-химическими процессами в почвах. Особое место занимали методические разработки, основанные на применении новейших инструментальных методов.

Еще в 1900—1902 гг. И. А. Каблуковым был издан учебник «Основные начала неорганической химии» и прочитан факультативный курс физической химии, который сопровождался практическими занятиями. В это же время студенты слушали курс лекций Н. Я. Демьянова «Физико-химические основы биологической и агрономической науки».

Широкую известность благодаря своим трудам в области теории растворов и теории строения атомного ядра приобрел Е. Н. Гапон,

возглавлявший кафедру физической и коллоидной химии ТСХА в течение почти 20 лет. Им в соавторстве с Д. Д. Иваненко впервые была предложена современная протонно-нейтронная теория состава атомного ядра. За это же время Е. Н. Гапон выполнил ряд теоретических экспериментальных работ по кинетике химических реакций.

В академии Е. Н. Гапон и его ближайшие ученики исследовали явления адсорбции ионов почвами, исходя из закона действия масс. В результате было предложено уравнение, получившее широкое признание не только у почвоведов и агрохимиков, но и специалистов, изучавших адсорбцию ионов, нежели почва, адсорбентов. Несколькими работами Е. Н. Гапона посвящено теории растворов, в частности методу определения степени гидратации, за что в 1931 г. Русское физико-химическое общество присудило ему малую премию имени Д. И. Менделеева.

До Великой Отечественной войны Е. Н. Гапон изучал некоторые вопросы физической и коллоидной химии (жидкое и твердое агрегатное состояние, устойчивость коллоидных систем, синерезис, распределение вещества между несмешивающимися растворителями и др.). В послевоенные годы им в соавторстве с другими исследователями были опубликованы материалы по стабилизации крови, а также работы по хроматографии с теоретическим обоснованием процессов, протекающих в колонке с адсорбентом при различных условиях хроматографирования. Е. Н. Гапон предложил вычислять поверхности коллоидов и адсорбентов электрохимическим методом, определять окислительно-восстановительные потенциалы на основании спектроскопических и термодинамических данных, устанавливать стандартные энтропии ионов в кристаллическом состоянии, изучать механизм фиксации азота атмосферы азотобактером.

С. Н. Алешин, работавший на кафедре со дня ее основания, разработал метод определения емкости поглощения почв, значительно ускоряющий этот процесс. Одновременно им исследовались природа поглощения фосфатов почвами и условия благоприятного воздействия анионов почвенного гумуса, силикат-ионов и реакции среды (известкование почв) на доступность фосфат-анионов растениям. С. Н. Алешиным была разработана также теория электродиализа почв и выведено теоретическое уравнение, позволяющее вычислять предельную катионную и анионную (для анионов, не выделяющихся при электродиализе из раствора) емкость поглощения. Большое внимание уделялось вопросам необменного поглощения водородных ионов горными породами и глинистыми минералами, которое является

одной из основных причин выветривания и почвообразования. С. Н. Алешиным предложена оригинальная теория, объясняющая появление алюминия в солевых растворах при определении обменной кислотности почв как следствие разрушения минералов типа монтмориллонита, необменно поглотивших (адсорбировавших) водородные ионы и образовавших гидроксильные ионы.

В последние 20 лет на кафедре были созданы и развиты инструментальные методы: масс-спектрометрия, электронная микроскопия (просвечивающая и сканирующая), хроматография (газовая и жидкостная), дериватография, спектроскопия в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Эти методы позволили на современном уровне осуществлять физико-химические исследования сложных агрономических объектов.

Особое развитие получили созданные на кафедре методы пиролической масс-спектрометрии (ПМС), позволяющие изучать структуру природных и промышленных полимеров. Впервые в СССР были созданы и внедрены в практику методы физико-химического исследования органического вещества почв, с помощью которых решаются вопросы, касающиеся структуры и трансформации исходных материалов в ходе гумификации и техногенеза [11, 12, 21, 22, 27, 28, 30—34].

Продукты термической деструкции гумусовых соединений представляют собой настолько сложную многокомпонентную смесь, что достаточно корректный масс-спектральный анализ ее может осуществляться лишь на уровне установления структурно-группового состава. Для этого необходимо выявить характеристические ионы, отвечающие разным группам углеводов, N, O и S-содержащих соединений,

образующихся при пиролизе. Рассмотрение масс-спектров индивидуальных соединений и обобщение основных направлений распада при электронном ударе позволили сформулировать необходимые требования к выбору аналитических пиков с использованием карты массовых чисел, характеризующих отдельные типы соединений в пиролизатах гумусовых веществ. Таким образом были составлены аналитические группы С, Н, N, O, S-содержащих соединений, входящих в состав пиролизатов гумусовых веществ, на основании которых рассчитывались и строились масс-термограммы наиболее представительных групп соединений в продуктах пиролиза.

Было показано, что соотношение газообразных и жидких продуктов неароматических и ароматических компонентов, образующихся при пиролизе, может служить обобщенным критерием соотношения лабильных частей в гумусовых соединениях, глубины и степени их трансформации. Результаты определения динамики дегидратации и декарбоксилирования оказались исключительно информативными при исследовании процессов гумификации и минерализации. Разработанный метод является чувствительным, способным оценивать структурные изменения (в рамках структурно-группового состава), происходящие в гумусовых веществах под влиянием различных факторов [6].

Установлено, что начальная стадия пиролиза гумусовых соединений обусловлена процессами десорбции и удалением хемосорбированной воды и низкомолекулярных компонентов, связанных с определенной частью макромолекулы [31], вторая стадия — с разрушением и частичным элиминированием мостиковых систем неароматического характера. На второй стадии возможно частич-

ное изменение исходной макроструктуры в результате возникновения новых химических и межмолекулярных связей между более стабильными фрагментами. Неодинаковая величина экранирования этой мостиковой системы ароматическими ядрами и различия в их относительном количестве находят свое отражение в качественно различных по форме кривых выделения одних и тех же компонентов. Последняя стадия связана с глубоким разложением макромолекулы и выделением O- и N-содержащих ароматических компонентов. При этом некоторая часть данных компонентов подвергается процессам коксования и превращается в нелетучий остаток.

Основные различия между фракциями фульвокислот (ФК) обусловлены различиями в динамике дегидратации, декарбоксилирования, выделения оксибензолов, бензолкарбоновых кислот, фуранов и неароматических кислородсодержащих соединений при пиролизе.

Определенные суждения были высказаны и о структуре основных единиц ФК. Сделан вывод об отсутствии в них конденсированных углеводородных систем и о наличии заметного числа N- и O-содержащих ароматических соединений, включающих не более трех бензольных ядер. Интенсивные процессы дегидратации и декарбоксилирования согласуются со значительным количеством, по литературным данным, окси- и карбоксигрупп, выполняющих роль функциональных заместителей. Макромолекула ФК была представлена в виде системы O- и N-содержащих ароматических и гетероциклических соединений, связанных мостиками, которые состоят из ациклических и алициклических O- и N-содержащих фрагментов. Число алкильных заместителей в ароматической и мостиковой систе-

мах невелико, и они содержат небольшое число атомов углерода.

Исследование гиматомелановых кислот (ГМК) показало, что в генетически близких почвах эти кислоты имеют одинаковые по качественному составу структурные единицы, из которых складывается макромолекула, но соотношения, пространственное расположение и связи между собой и с органо-минеральной матрицей различные, что находит свое отражение в разной динамике выделения продуктов пиролиза [37].

В качестве диагностических характеристик ГМК было предложено наряду с динамикой выделения использовать относительное содержание анализируемых групп и соотношение сумм «газообразных» и «жидких — твердых», неароматических и ароматических продуктов. Полученные данные о структурных особенностях макромолекул ГМК свидетельствовали о присутствии в них в основном лабильных мостиковых структур алифатического и циклического характера с функциональными заместителями. Ароматические и особенно полициклические O- и N-содержащие фрагменты обнаружены в незначительном количестве.

Для идентификации азотсодержащих структурных фрагментов ГМК использовалась также масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией, обладающая высокой селективностью по отношению к ряду азотсодержащих соединений [36].

При исследовании низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций фульвеновой кислоты с помощью ПМС установлены резкие различия в динамике выделения одних и тех же типов O-содержащих соединений и их количественном соотношении. Выявлены особенности построения и связи близких по типу структурных фрагментов

фульвеновой кислоты во фракциях с различной молекулярной массой [36].

Результаты изучения динамики выделения воды, диоксида углерода и O-содержащих компонентов при пиролизе фракций фульвеновой, фульвиновой и лигнофульвеновой кислот с молекулярной массой выше 1500 (карбонатный подтип коричневых почв Грузии) позволили сделать вывод о различном построении макромолекул этих кислот, состоящих из близких по структуре O-содержащих фрагментов [13].

Большое внимание сотрудникам кафедры уделяется изменениям структуры гумусовых кислот почвы под влиянием ее окультуривания и внесения удобрений. Изучение этих вопросов имеет важное значение как для выяснения процессов образования и превращений почвенного гумуса, так и для оценки эффективности применения удобрений.

С помощью метода ПМС определяли структуру гуминовых кислот (ГК) и ФК, выделенных из пахотного слоя выщелоченного чернозема длительного опыта Мироновского НИИ озимой пшеницы. В результате установлены значительные изменения структуры ГК и ФК под влиянием как органических, так и минеральных удобрений, что проявляется в изменении процесса термической деструкции этих кислот. ГК, выделенные из почв, в которые вносили навоз, характеризуются более интенсивной деструкцией полисахаридных, лигнинных, аминокислотных компонентов и отщеплением слабосвязанных групп с выделением фенолов, фуранов, уксусной кислоты и др. Интенсивность процессов дегидратации и декарбонирования в них уменьшается по сравнению с ГК контрольного варианта. Органические удобрения обуславливают «разрыхление» структуры ГК, что приводит к более

интенсивному ее разрушению в 1-м и 2-м температурных интервалах деструкции и относительно слабому при самых высоких температурах. При внесении минеральных удобрений увеличивается интенсивность процессов деструкции полисахаридных и белковых компонентов и алифатических заместителей, но сравнительно мало меняется интенсивность процессов деструкции лигниновых компонентов. Минеральные удобрения способствуют усилению связи периферийных фрагментов ГК, вызывая относительное уменьшение выхода продуктов деструкции на 1-м этапе пиролиза.

Как органические, так и минеральные удобрения усиливают связь структурных фрагментов ФК, в результате уменьшается относительный выход продуктов деструкции в основном диапазоне температур пиролиза и при более высоких температурах [1, 2].

Метод ПМС был применен и при изучении изменений органического вещества почвы в связи с изменением ее кислотности. Исследования показали, что при повышении кислотности почвы несколько изменяется и более устойчивая основная структура почвенного органического вещества. Увеличение лабильной его части, по крайней мере частично, обусловлено разрушением отдельных узлов «сетки» и некоторым «разрыхлением» общей «сшитой» структуры [5].

Факторный анализ данных, полученных в процессе пиролиза, позволяет преобразовать большое число сильно коррелирующих между собой признаков в меньшее число линейно независимых, более общих параметров, которые определяют изменчивость данных.

Были изучены масс-спектры продуктов пиролиза ГК-методом факторного анализа для выделения спектральных признаков разных

структурных компонентов ГК и характеристики термического разложения этих компонентов. Анализировали весь массив масс-спектров при пиролизе (матрица 100×34) ГК, выделенных из чернозема [4].

Факторный анализ масс-спектров, полученных в процессе пиролиза, дает возможность выделить 4 основных этапа разложения ГК: разложение всех наиболее «рыхлых» компонентов структуры, наиболее слабо связанных и легко отщепляемых даже при низких температурах; разложение гетероатомных структур и функциональных групп, по-видимому, сопровождающееся образованием углеродной ароматической сетки; разложение наиболее упорядоченной лигниновой структуры в относительно узком интервале температур; разложение наиболее стабильных элементов структуры и ароматической углеродной сетки, отщепление оставшихся алифатических фрагментов структуры, сопровождающееся структурированием и коксообразованием.

С помощью комплекса инструментальных методов были исследованы глиногумусовые соединения как в модельных системах, так и в почвах. Установлено, что, чередуя периоды «высушивания» и «увлажнения», можно управлять скоростями минерализации и закрепления органического вещества почвами. При определении влияния поглощенных катионов на сорбцию гумусовых кислот минералами было выявлено, что энергия связи адсорбированной воды и количество адсорбированных гумусовых кислот обусловлены природой поглощенного катиона. Как показали результаты изучения кинетики и статистики сорбции ГК минералами, агрегирующая роль ГК зависит от состава минеральной части почвы и пропорциональна содержанию в ней минералов монтмориллонитовой группы [10].

При различных сроках взаимодействия ГК и микроорганизмов и использовании их в качестве единственных источников углерода, азота и совместно углерода и азота строение ГК упростилось с отрывом алифатических структур периферической части. Наибольшему разложению подвергаются ГК в том случае, когда они используются в качестве источника углерода. При этом количество ароматических соединений уменьшается в 2 раза по сравнению с содержанием исходных кислот, т. е. при недостатке углерода активной одновременной (или последовательной) деградации подвергаются неароматические и ароматические соединения [26, 29].

Диагностика трансформации состава и свойств ГК интенсивно используемых дерново-подзолистых почв (длительный стационарный опыт ТСХА) с помощью комплекса инструментальных методов показала [19], что в ГК почв бессменного пара произошли существенные качественные изменения, заключающиеся в отрыве мостиковых, слабосвязанных структур, составляющих лабильную часть при относительном накоплении стабильных фрагментов макромолекулы. Такой же процесс трансформации, но менее выраженный при дефиците органического вещества характерен и для ГК в варианте бессменная рожь без удобрений. ГК во всех других вариантах обладают потенциально большей регуляторной функцией, обусловленной более значительным содержанием лабильных компонентов, служащих не только своеобразным обменным фондом, но и защитой стабильной части. Именно эта лабильная часть гумуса может быть в большей степени подвержена управлению в плане регулирования состава и свойств гумусовых веществ.

Разработанный комплекс методов

анализа с помощью ПМС в динамическом режиме и обработки получаемой информации позволил идентифицировать индивидуальные и групповые компоненты в продуктах деструкции полимерных систем, установить количественный состав этих компонентов и кинетические характеристики процессов деструкции.

В результате исследований ряда промышленных полимерных материалов — эпоксидных [7, 27, 29, 31] и фенолформальдегидных [3] смол, полисульфонов [20], фенолформальдегидных смол, полиуретанов [16] и других — были установлены особенности строения полимерных цепей, а также вид и содержание примесей. На основании анализа температурных зависимостей выделения летучих продуктов деструкции и их состава оценены эксплуатационные характеристики полимеров, такие как термостойкость, вид и содержание функциональных групп, вид и количество летучих продуктов, и определены основные реакции их образования. Так, в продуктах пиролиза различных образцов фенолформальдегидных смол, полученных при диапазоне температуры 30—800 °С, были идентифицированы и полуколичественно определены вода, метан, оксид и диоксид углерода, группы фенолов, бензолов, кислородсодержащих ароматических соединений нефенольного типа, полициклических ароматических углеводородов. Для всех указанных продуктов исследовалась динамика выделения, а для некоторых определялась кажущаяся энергия активации образования. Проведенное исследование позволило сопоставить процессы деструкции, протекающие при пиролизе разных по происхождению образцов, и сделать вывод о термостабильности и различном построении макромолекул смол. Было показано, что наибо-

лее термостабильной и однородной является трехмерная структура, отвержденная в вакууме, характеризующаяся весьма малым количеством карбонильных и карбоксильных групп. При температурном отверждении на воздухе содержание окисленных группировок в макромолекуле и групп, связанных с циклическими структурами, возрастает примерно в 20—25 раз. Аналогичные изменения в структуре вызывает размельчение исходного образца.

Для производства углеродных материалов в качестве связующего во многих случаях используется каменноугольный пек [9]. Его свойства в значительной степени определяются структурными превращениями, происходящими в процессе термообработки пекоуглеродной композиции, при этом существенную роль играют условия термообработки.

Исследования исходной композиции и отобранных образцов, проводившиеся методами дериватографии и масс-спектрометрии, показали, что в состав пеков в основном входят полициклические ароматические углеводороды с общей формулой от C_nH_{2n-18} до C_nH_{2n-48} причем в различных образцах пека преобладают либо тетрациклические, либо пента- и гексациклические компоненты. У отобранных образцов по сравнению с исходными при термообработке до 573 К заметно снижалось содержание трициклических соединений, до 673 К — содержание тетрациклических соединений, которые являются основными компонентами в исходном пеке. При термообработке до 773 К в испаряющейся части в значительном количестве присутствуют пента- и гексациклические компоненты, а основную часть составляют низкомолекулярные продукты деструкции.

Термообработка пекоуглеродной композиции сопровождается процессами испарения низкомолекулярных компонентов пека, деструкции и коксообразования. При термообработке до 573 К преобладают процессы испарения и деструкции, от 573 до 673 К эти процессы дополняются активным коксообразованием, выше 673 К в основном идут процессы коксообразования.

Изменения структуры полиметилсилоксанов в зависимости от условий термообработки (температуры, газовой среды, времени термообработки, добавок кремнезема) изучали с помощью комплекса термических методов и ПМС [38]. Полученные данные позволили оптимизировать процесс создания наиболее стабильных образцов.

Метод ПМС дал возможность установить особенности взаимодействия компонентов таких композиционных материалов, как эпоксициклические, полиамидоимидные, композиции на основе каучуков при их отверждении и механической обработке [8, 15].

С помощью метода ПМС в широком интервале температур исследована термическая деструкция образцов буковой целлюлозы, обработанной следующими веществами: диметилфосфитом, хлорокисью фосфора, диэтиловым эфиром 2,3-эпоксипропилфосфоновой кислоты [25]. В продуктах пиролиза исследованных образцов идентифицированы метан, вода, оксид и диоксид углерода, фенол и его гомологи, ароматические углеводороды. При введении в целлюлозу фосфорсодержащих соединений максимум выделения газов сдвигается на 60—120 °С, при этом резко уменьшается их количество, значительно упрощается состав газовой фазы. При использовании метода ПМС было также изучено влияние обработки галидами натрия на образование

летучих продуктов в процессе термической деструкции целлюлозы.

Известно, что причиной нестабильности раствора промышленных образцов полисульфона является наличие в них низкомолекулярной примеси, теряющей растворимость при хранении растворов. Выделенную примесь исследовали методами масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. На основании полученных данных было сделано предположение о циклическом строении низкомолекулярной примеси, имеющей молекулярную массу 884 и состоящей из двух элементарных звеньев. Для проверки предполагаемой структуры направленным синтезом был получен циклический олигомер полисульфона с теми же молекулярной массой и физико-химическими и спектральными характеристиками, что и у выделенной примеси. На основании проведенной работы были даны рекомендации по оптимальным условиям синтеза полисульфона в промышленности [20].

Большое внимание сотрудниками кафедры уделяется изучению газообразных продуктов, выделяемых пораженными участками клубней картофеля при хранении [17, 18]. Концентрация этих продуктов в атмосфере картофелехранилищ составляет 10^{-7} — 10^{-11} %. Для определения качества картофеля был предложен метод предварительного концентрирования летучих продуктов на твердых сорбентах при комнатной температуре. Анализировалась узкая фракция специфических компонентов (этанол, ацетон, метилэтилкетон), которую выделяли из сорбента методом термодесорбции и термодесорбции парами воды. Анализ водных растворов этих компонентов проводили методом газожидкостной хроматографии. Исследования показали, что на ранних стадиях заболевания картофеля

количество анализируемых кислородсодержащих соединений заметно увеличивается. По изменению содержания данных продуктов с течением времени можно контролировать качество картофеля при хранении. Метод был апробирован как в лабораторных условиях при искусственном заражении клубней картофеля культурой мокрой гнили *Ervinia Carotovoга*, так и в условиях картофелехранилища.

Должное место в исследованиях кафедры занимают работы, посвященные изучению коллоидно-химических свойств почв и почвогрунтов. При исследовании состава глинистых минералов в почвах различных зон применяли методы инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и дериватографии. В результате было установлено, что состав глинистых минералов в ряде случаев не определяет почвенный тип, он во многом зависит от климата, растительности и состава грунтовых вод.

При обследовании молодых почв, сформированных на корях выветривания, было выявлено влияние первичных минералов на формирование почвенного типа. Исследования почв Казахского мелкосопочника показали, что если в составе первичных минералов породы преобладают натрий-кальциевые плагиоклазы (альбиты), то в этом случае формируются солонцы, если в составе первичных минералов преобладают калиевые микроклины, то формируются черноземы. Грунтовые воды, находящиеся на достаточной глубине, не оказывают заметного влияния на формирование вида почвы.

Использование дериватографии при анализе глинистых минералов позволило определить энергию активации различных термических реакций. Сравнение глинистых и чистых

глинистых минералов дало возможность оценить степень выветренности первых и в конечном счете судить о возрасте пород и интенсивности происходящих в них процессов [23].

Исследования показали, что на формирование почв значительное влияние оказывают грунтовые воды. В составе грунтовых вод находится большое количество натриевых солей, а среди анионов часто присутствуют гидрокарбонаты и карбонаты. Последние, адсорбируясь на глинистых минералах, резко повышают их термодинамический потенциал, в результате увеличивается степень дисперсности почв, ухудшаются их водно-воздушные свойства, повышаются механическая прочность и сопротивление сдвигу, уменьшается коэффициент фильтрации. При наличии в составе обменных катионов ионов натрия термодинамический потенциал изменяется незначительно, о чем можно судить по экспериментально устанавливаемой величине дзета-потенциала [38]. Учитывая важность данного показателя как критерия состояния почв, была модифицирована ячейка для определения дзета-потенциала почв методом потенциала протекания и разработана оригинальная методика, что позволило использовать метод электроосмоса на ротационной камере [14, 24]. Разработана также оригинальная методика определения доз мелиорантов солонцов по порогу коагуляции. Оказалось, что дозы мелиорантов для многонариевых солонцов, рассчитанные по другим методикам, являются завышенными, а для малонатриевых — заниженными. При корректировке доз мелиорантов, установленных по порогу коагуляции, с учетом дзета-потенциала представилась возможность повысить экономическую эффектив-

ность проводимых мероприятий и получать прогнозируемые результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия гуминовых кислот почв.— Сельск. хоз-во за рубежом, 1981, № 5, с. 79.—2. Бродский Е. С., Шевцова Л. К., Лукашенко И. М. и др. Исследование изменений структуры гуминовых кислот и фульвокислот черноземной почвы методом пиролитической масс-спектрометрии при внесении удобрений.— Изв. ТСХА, вып. 4, с. 1985, с. 78—84.—3. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования фенол-формальдегидных смол.— Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Сумы, 1986, с. 105—106.—4. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А. Применение факторного анализа для обработки данных пиролитической масс-спектрометрии гумусовых кислот почв.— Изв. ТСХА, 1986, вып. 6, с. 90—94.—5. Бродский Е. С., Калинин Г. А., Лукашенко И. М. и др. Исследование изменения органического вещества почвы при внесении минеральных удобрений и известковании.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 6, с. 193—196.—6. Гутнев Г. Г., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Фролов В. П. Исследование органического вещества чернозема типичного методом пиролитической масс-спектрометрии.— Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 113—122.—7. Калинин Г. А., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования жидких эпоксидных смол.— ВМС, 1976, т. (А) XVIII, № 5, с. 1133—1140.—8. Калинин Г. А., Лукашенко И. М., Миков В. Л. и др. Исследование полиамидного связующего методом комплексного термического анализа.— Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 164—167.—9. Калинин Г. А., Лукашенко И. М., Шубин А. А. и др. Исследование состава и термических превращений каменноугольных

пеков и пекоуглеродной композиции методом пиролитической масс-спектрометрии.— Тез. докл. Всесоюз. конф.: Современные процессы переработки и физико-химические методы исследования угля, нефти и продуктов их превращений. Иркутск, 1982, с. 14.— 10. Касатиков В. А., Черников В. А. Исследование влияния поглощенных катионов на сорбцию гумусовых кислот бентонитом методом дериватографии.— Изв. ТСХА, 1974, вып. 6, с. 111—120.— 11. Коротков М. Г., Золотарев Б. М., Хмельницкий Р. А. Установление структурно-группового состава пиролизатов органического вещества чернозема типичного масс-спектрометрическим методом.— Изв. ТСХА, 1983, вып. 6, с. 175—177.— 12. Коротков М. Г., Хмельницкий Р. А., Танцырев Г. Д., Новолоцкая М. И. Исследование фракций органического вещества чернозема типичного методом пиролитической масс-спектрометрии.— Изв. ТСХА, 1983, вып. 2, с. 87—89.— 13. Крымский Я. Я., Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А. Масс-спектральное изучение динамики пиролиза фульвокислот.— Изв. ТСХА, 1978, вып. 3, с. 209—214.— 14. Курбатов А. И., Шестаков Е. И., Токов З. Р., Усыров О. Г. Определение дзета-потенциала солонцовых почв электрофоретическим методом.— Изв. ТСХА, 1987, вып. 5, с. 92—98.— 15. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Бродский Е. С. и др. Исследование полимерных композиций на основе тиюкола и эпоксидной смолы с помощью пиролитической масс-спектрометрии.— Изв. ТСХА, 1981, вып. 4, с. 150—153.— 16. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Миков В. Л. и др. Исследование изменений в процессе старения горючести пенополиуретанов методами ДТА и ПМС.— Тез. совещ.: Огнезащитные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Таллинн, 1981, с. 73.— 17. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Немировская И. Б., Хмельницкий Р. А. Оценка качества картофеля при хранении газохроматографическим методом.— Тез. докл. Всесоюз. конф. по прикладной хроматографии.— Киев—

Москва, 1988, с. 175—176.— 18. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Бродский Е. С. и др. Оценка качества картофеля при хранении по выделению летучих продуктов.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 1, с. 179—182.— 19. Лыков А. М., Черников В. А., Вьюгин С. М. Характеристика гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы.— Изв. ТСХА, 1975, вып. 2, с. 100—105.— 20. Морозова Т. П., Наркон А. Л. Применение комплекса физико-химических методов для исследования примесей в промышленных образцах полисульфона.— Тез. докл. IV республик. конф. молодых ученых-химиков. Таллинн, 1981, с. 18.— 21. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Черников В. А. Методика исследования гуминовых кислот методом пиролитической масс-спектрометрии.— Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 176—189.— 22. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А. Формализация в представлении структур N- и O-соединений при групповом масс-спектральном анализе пиролизатов гумусовых соединений.— Изв. ТСХА, 1978, вып. 4, с. 181—187.— 23. Овчаренко М. М., Курбатов А. И. Дегидратация глинистых минералов и солонцовых почв.— Изв. ТСХА, 1973, вып. 5, с. 120—123.— 24. Окорков В. В., Курбатов А. И., Алешин С. Н. Электрокинетические свойства некоторых типов почв.— Изв. ТСХА, 1974, вып. 6, с. 121—127.— 25. Рязанцев А. Н., Пономарев Д. А., Лукашенко И. М., Калинин Г. А. Изучение термической деструкции фосфорилированных целлюлоз.— Химия древесины, 1985, № 5, с. 34—37.— 26. Теппер Е. З., Черников В. А., Кончиц В. А., Майорова Л. Г. Трансформация гуминовых кислот торфа под воздействием микромоноспор. VI съезд Всес. микробиол. общества. Рига, 1980, т. 6, с. 59.— 27. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот.— Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—208.— 28. Хмельниц-

кий Р. А., Черников В. А., Крымский Я. Я. и др. Исследование гуминовых и фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии. XI Всесоюз. совещ. по термическому анализу.— Тез. докл. М., 1976, с. 56—68.— 29. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Калинин Г. А. Использование метода пиролитической масс-спектрометрии при исследовании состава и строения эпоксидных смол.— Изв. ТСХА, 1977, вып. 4, с. 197—200.— 30. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А. Метод анализа фульвокислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии.— Изв. ТСХА, 1977, вып. 3, с. 201—206.— 31. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Использование инструментальных методов при исследовании структуры гумусовых соединений.— Изв. ТСХА, 1977, вып. 6, с. 193—202.— 32. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Исследование состава и свойств гумусовых кислот почв комплексом методов физико-химического анализа.— Докл. ТСХА, 1978, вып. 243, с. 132—139.— 33. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. и др. Исследование водно-ацетонной фракции фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии.— Почвоведение, 1978, № 6, с. 130—136.— 34. Хмель-

ницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений.— М.: Химия, 1980.— 35. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А. Исследование фракций фульвеновой кислоты методом пиролитической масс-спектрометрии.— Изв. ТСХА, 1978, вып. 1, с. 213—218.— 36. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Использование пиролитической масс-спектрометрии для исследований гумусовых кислот.— В сб.: Теория действия физиологически активных веществ. Днепропетровск, 1983, т. VIII, с. 11—13.— 37. Хмельницкий Р. А., Томащук А. Ю. Изучение гиматомелановых кислот методом пиролитической масс-спектрометрии. Тканевая терапия.— Тез. науч. конф. Одесса, 1983, с. 198—200.— 38. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Калинин Г. А. и др. Исследование термических превращений разветвленных полиорганосилоксанов.— Изв. ТСХА, 1984, вып. 3, с. 176—180.— 39. Черников В. А., Теппер Е. З., Кончиц В. А., Майорова Л. Г. Воздействие *Micromonospora Chalcea* на состав и свойства гуминовых кислот торфа и подзолистой почвы.— Изв. ТСХА, 1982, вып. 1, с. 87—91.

Статья поступила 10 мая 1990 г.

SUMMARY

The general problems resolved by scientific research at the department of physical and colloid chemistry from the time of its foundation up to now have been discussed. There are investigations of the structure of soil organic substance, synthetic polymers and resons, diagnostics of hmyic condition and improvement.