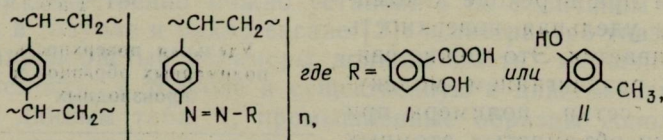


Б. М. КОЛЕСНИКОВА, канд. хим. наук,  
Н. И. ГУЛЯЕВА, канд. хим. наук,  
В. И. ЗАДНЕПРОВСКАЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ  
КОМПЛЕКСИТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППИРОВКИ  
АЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗО-*n*-КРЕЗОЛА В СОПОЛИМЕРАХ  
СТИРОЛА С ДВИНИЛБЕНЗОЛОМ МАКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ**

Продолжая изучение вопроса о возможности использования промышленных образцов сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом макропористой структуры для синтеза комплекситов, содержащих группировки азосалициловой кислоты I (ПСАСК) и азо-*n*-крезола II (ПСАК)



мы провели исследование поглощения этими комплексидами ряда ионов металлов из водных растворов, а также набухаемости указанных комплекситов и их комплексов с ионами некоторых металлов. Синтез комплекситов, величины таких физико-химических характеристик, как набухаемость, насыпной вес, пористость и удельная поверхность, описаны ранее.

Экспериментальная часть. Для исследования выбраны комплекситы, полученные путем введения группировок азосалициловой кислоты и азо-*n*-крезола в промышленные образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры состава 12/80, 10/100, 15/100, 16/100, 30/100. Здесь числитель указывает количество дивинилбензола (г), а знаменатель — количество порообразователя (в г на 100 г мономерной смеси, которая использована в синтезе). Все сополимеры являются продуктами Черкасского химического комбината.

Предварительные эксперименты по обмену ионов водорода на ионы некоторых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) проведены в кислой и щелочной средах по ранее применяемой нами методике [1], согласно которой навески вещества (по 0,1 г) в водородной форме заливали 25 мл 0,1 н раствора солей металлов. В щелочной среде использованы аммиачные растворы солей этих металлов с концентрацией аммиака 2 моль/л и рН-11, 5—12,0. Во всех исследованиях применялись фракции полимеров с величиной зерен в пределах 0,25—1 мм. Через сутки, иногда

трое, тригонометрически определяли количество ионов металлов в равновесных растворах и по разности определяли поглощение этих ионов в расчете на 1 г комплексита СОЕ, мг-экв/г (табл. 1).

Таблица 1

Величины поглощения (СОЕ, мг-экв/г) некоторых ионов металлов на исследуемых комплекситах

Комплекситы	Na+	Cn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
ПСАСК	12/80	2,2	1,5	0,8	0,9	1,1	1,1
	10/100	2,4	2,2	2,0	1,9	1,7	2,1
	15/100	2,7	2,4	1,6	1,8	1,4	1,8
	16/100	3,0	2,9	1,7	2,0	1,8	2,2
ПСАК	30/100	3,2	2,8	2,4	2,5	2,2	2,6
	12/80	1,4	1,3	0,7	1,1	0,6	0,8
	10/100	2,2	2,1	1,3	1,4	0,9	1,3
	15/100	2,6	2,2	1,3	1,2	1,2	1,3
	16/100	2,5	2,3	1,6	1,6	1,3	1,6
	30/100	2,9	2,7	1,7	1,8	1,6	2,0

На образце 30/100 проверена возможность использования регенерированного комплексита для поглощения металлоионов.

Набухаемость в толуоле и циклогексане комплекситов R—H и их солевых форм R—Na и R—Cu — определена по известной методике [2] (табл. 2).

Таблица 2

Набухаемость комплекситов в R—H, R—Na и R—Cu-формах

Вещество	Набухаемость, %							
	Циклогексан				Толуол			
	Сополимер	R—H	R—Na	R—Cu	Сополимер	R—H	R—Na	R—Cu
Состав 12/80								
ПСАСК	0	13	10	8	33	23	22	25
ПСАК	0	14	12	11	33	25	23	27
Состав 16/100								
ПСАСК	31	40	24	25	46	55	39	44
ПСАК	31	39	30	19	46	62	42	29

Обсуждение результатов. В предыдущем сообщении мы отмечали, что все выбранные для исследования сополимеры являются макропористыми, и только сополимер 12/80 не имеет макропор, т. е. ведет себя как стандартный полимер. Из табл. 1 следует, что полученные из этих сополимеров комплекситы ПСАСК и ПСАК независимо от величины пористости имеют сравнительно небольшую емкость по изученным металлам.

Поглощение зависит от рН среды, причем в кислой среде ( $\text{pH} = 3,7\text{--}6,8$ ) оно особенно низко и составляет  $0,2\text{--}0,8$  мг-экв/г. В щелочной среде для всех ионов металлов нет большого различия в поглощении на макропористых комплексах, однако, как и ранее, ионы меди поглощаются больше [3].

Изучая пористость исходных полимеров и проводя ряд полимераналогичных превращений с ними вплоть до получения комплексов полистиролазосалициловых кислот и полистиролазо-*n*-крезолов с ионами металлов, мы считали интересным проследить, как изменяется пористость полимеров при введении в их молекулу функциональных групп. Для этой цели выбраны комплексы ПСАСК и ПСАК на основе немакропористого сополимера 12/80 и макропористого сополимера 16/100. Судя по данным табл. 2, по сравнению с исходным сополимером состава 12/80 комплексы, полученные на его основе, их R—Na- и R—Cu-формы в циклогексане набухают больше. В толуоле набухаемость всех указанных форм падает. Пользуясь указаниями литературы [2] о том, что макропористые полимеры набухают в циклогексане, а непористые — в толуоле, мы отмечаем, что после полимераналогичных реакций в немакропористом комплексе 12/80 произошли изменения в структуре сополимера и часть его пор приобрела макропористое строение за счет, по-видимому, раздвигания молекулярных цепей.

Иначе в химических превращениях ведут себя макропористые комплексы состава 16/100. В R—H форме комплексы ПСАСК и ПСАК набухают в циклогексане и толуоле заметно больше по сравнению с исходным сополимером. Такое увеличение набухаемости свидетельствует о большей сольватации введенных в молекулу шитого полистирола азогрупп по сравнению с исходной матрицей, содержащей углеродную цепь. При переходе от R—H-формы к R—Na- и R—Cu-формам комплексов мы наблюдаем значительное понижение набухаемости полимеров. Последнее может быть объяснено появлением зарядов при введении ионов металлов в молекулу комплекса. Средство молекул растворителя к азогруппе при этом снижается, что и ведет к уменьшению набухаемости R—Na- и R—Cu-форм комплексов. Сравнение R—Na и R—Cu-форм комплексов ПСАСК и ПСАК показывает, что для полистиролазосалициловой кислоты большого различия в набухаемости нет. Для вещества ПСАК набухаемость R—Cu-формы в циклогексане и толуоле значительно ниже набухаемости R—Na-формы. Это связано, по-видимому, с наличием координационных связей в полимере, которые образуют ионы меди с азогруппой и ортооксигруппой в звене азо-*n*-крезола. Ионы натрия таких связей не дают, что и отражается на повышенном значении набухаемости натриевой формы комплекса.

Таким образом, сопоставление между собой комплексов ПСАСК и ПСАК на основе сополимеров 12/80 и 16/100 показы-

вает, что первый из них является обычным полимером, а второй имеет макропористую структуру.

В литературе указывается, что промышленные макропористые образцы полимеров, имея невысокую поглотительную способность [4], характеризуются улучшенными кинетическими характеристиками. Поэтому для изучаемых комплекситов целесообразно дальнейшее исследование скорости обмена ионов металлов.

**Список литературы:** 1. Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Бобок Е. Б. Исследование кислотных и других физико-химических свойств полистиролазосалициловой кислоты, полистиролазофенола и полистиролазокрезола. — Высокомолекул. соединения, 1965, т. 7, № 11, с. 1941—1945. 2. Синтез и исследование полимеров макропористой структуры/Е. И. Люстgarten, В. Н. Ли, А. Б. Пашков и др. — Пласт. массы, 1964, № 5, с. 7—11. 3. Колесникова Б. М., Толмачев В. Н. Исследование взаимодействия комплексобразующего полимера — полистиролазосалициловой кислоты с ионами металлов. — Высокомолекул. соединения, 1972, т. Б 14, № 9, с. 662—665. 4. Синтез и применение анионитов на основе 4-метил-2-винилпиридина/Л. Б. Зубакова, М. П. Осокина, А. Б. Даванков и др. — Журн. прикл. химии, 1971, т. 44, вып. 7, с. 1562—1565.

УДК 543.42

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, Н. Ф. БАБЧЕНКО,  
Л. А. ЛОМАКО, канд. хим. наук

#### **СИНТЕЗ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ФЕНИЛСЕМИКАРБАЗИДА И ФЕНИЛБЕНЗОИЛСЕМИКАРБАЗИДА С АЦЕТАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Ранее нами изучены ИК-спектры комплексов полиуретансемикарбазидов с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  [1]. Эти полимеры содержат два типа функциональных группировок — уретановые и семикарбазидные. В связи с этим представляли интерес ИК-спектры комплексов модельных соединений. В качестве модельных соединений нами взяты метиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты — фенилуретилан (ФУР), фенилсемикарбазид (ФСК) и фенилбензоилсемикарбазид (ФБСК). Синтез указанных соединений проводили по методикам [2, 3]. Комплексы модельных соединений получали путем сливания концентрированных диметилформамидных растворов ФУР, ФСК, ФБСК с растворами ацетатов меди, никеля и кобальта в диметилформамиде. Растворы смешивали так, чтобы получалось различное соотношение исходных компонентов 1:1 и 2:1. При добавлении ФБСК к растворам солей металлов сразу же выпадали объемные осадки. Комплексы ФСК образовывались спустя 2—3 суток. Продукты взаимодействия ФУР с указанными солями металлов не удалось выделить. Изменение условий синтеза (рН, температура) не приводит к образованию и выделению комплексов.

Полученные комплексы с ФБСК и ФСК отфильтровывали, тщательно промывали диметилформамидом, спиртом и водой до отрицательной реакции на соответствующие ионы металлов и лиганды. Высушивали на воздухе. Синтезированные вещества представляют порошки темного цвета, нерастворимые в воде и в обычных органических растворителях.

Нами был проведен количественный анализ полученных веществ на содержание азота и металла. Азот определяли по методу Дюма, металл — весовым методом. Несмотря на то что при синтезе комплексов создавали различное соотношение реагирующих компонентов в растворе, все полученные вещества имеют состав  $G_{\text{ме}}:G = 1:1$  (табл. 1).

Таблица 1

Результаты количественного анализа комплексов

Вещество	N %		Me %		Состав
	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	
ФБСК—Cu					
1:1	13,80	13,30	19,52	20,07	MeL
2:1	13,45	13,30	20,35	20,07	MeL
ФБСК—Ni					
1:1	12,84	13,47	17,87	18,83	MeL
2:1	13,17	13,47	18,42	18,83	
ФБСК—Co					
1:1	12,83	13,46	18,75	18,89	MeL
ФСК—Cu	16,01	15,41	22,84	23,31	MeL*HA
ФСК—Co	13,19	12,80	18,16	17,90	MeL*H <sub>2</sub> A <sub>2</sub>

LH<sub>2</sub>—ФБСК, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCONHNHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

L\*H<sub>2</sub>—ФСК, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCONHNH<sub>2</sub>

A — CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Таблица 2

Максимумы основных частот поглощения ИК-спектров

Вещество	$\nu_{\text{NH}}$ см <sup>-1</sup>	Амид I $\nu_{\text{C=O}}$ , см <sup>-1</sup>	Амид II $\beta_{\text{NH}_2}$ , см <sup>-1</sup>
ФБСК	3270	1650—1670	1520—1550
ФБСК—Cu	3300	—	1550—1570
ФБСК—Ni	3290	—	1550—1560
ФБСК—Co	3280	—	1550—1570
ФСК	3340, 3260, 3310	1685	1530—1550
ФСК—Cu	3310	1600	—
ФСК—Co	3285	1650	1545—1560

Нами сняты ИК-спектры лигандов и их комплексов. Спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре UR=10 (таблетки КВч, 5 мг вещества на 100 мг бромистого калия, в области 3600—700 см<sup>-1</sup>).

В спектрах ФСК и ФБСК (рис. 1, 2) имеются полосы, характерные для семикарбазидной группы [4]: в области  $3260-3270 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются широкие интенсивные полосы, связанные с валентными колебаниями N—H группы. В спектре ФСК имеется ряд полос в области  $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы можно отнести к  $\nu(\text{NH}_2)$  гидразинной группы [5]. Отсутствие этих

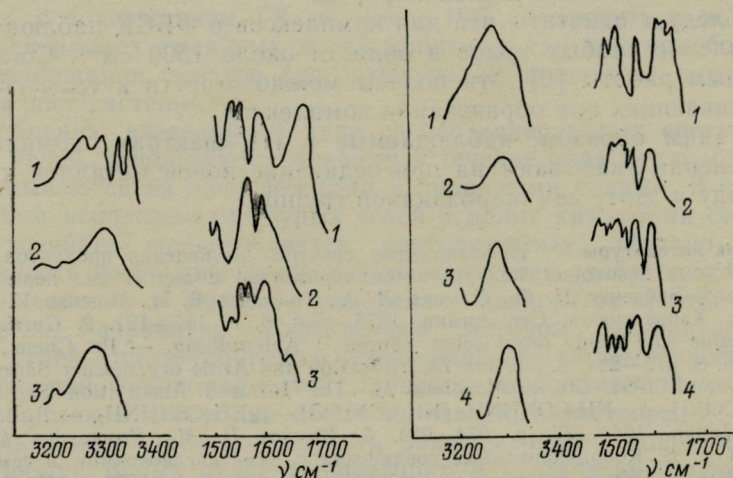


Рис. 1. ИК-спектры ФСК и его комплексов: 1 — ФСК; 2 — ФСК—Cu; 3 — ФСК—Co

Рис. 2. ИК-спектры ФБСК и его комплексов: 1 — ФБСК; 2 — ФБСК—Cu; 3 — ФБСК—Co; 4 — ФБСК—Ni

полос в спектре ФБСК можно объяснить наличием заместителя при гидразинном азоте — бензольной группы. Интенсивная полоса с максимумом вблизи  $1700 \text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями карбонильной группы. Так как ФБСК имеет две СО группы, связанные с различными заместителями, то полоса амид I у ФБСК шире и сложнее, чем у ФСК. Интенсивную полосу с максимумом вблизи  $1550 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям аминогруппы.

Спектры комплексов имеют ряд отличий от спектров лигандов. Так, для комплексов наблюдается смещение полосы  $\nu\text{N—H}$  связей. Полоса сужается, уменьшается ее интенсивность. Для комплексов ФСК исчезают полосы при  $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие этих полос указывает на то, что гидразинный азот участвует в присоединении металла. В спектрах комплексов наблюдаются также изменения частоты полосы амид II вблизи  $1550 \text{ см}^{-1}$ . Для комплекса ФСК—Cu полоса амид II исчезает. Это можно объяснить отщеплением протона от  $\text{NH}_2$  гидразинной группы и присоединением иона металла (в соответствии с данными количественного анализа).

При рассмотрении полос поглощения в области  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  видно, что в спектрах комплексов есть ряд различий: для комплексов ФСК наблюдается смещение полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  группы, а в комплексе с кобальтом сильно уменьшается ее интенсивность. В спектрах комплексов с ФБСК эта полоса исчезает. Очевидно, в этом случае семикарбазидная группа находится в энольной форме.

Следует отметить, что для комплексов с ФБСК наблюдается появление слабых полос в области около  $1500\text{ см}^{-1}$ . Согласно данным работы [6], эти полосы можно отнести к  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  связей, возникающих при образовании комплексов.

Таким образом, наблюдаемые в ИК-спектрах комплексов изменения указывают на присоединение ионов металлов к кислороду и азоту семикарбазидной группы.

**Список литературы:** 1. Инфракрасные спектры поглощения продуктов взаимодействия некоторых полнуретансемикарбазидов с ацетатами переходных металлов/Бабченко Н. Ф., Ломачко Л. А., Толмачев В. Н., Ищенко И. К. — Вестн. Харьк. ун-та, Сер. химия, 1975, вып. 6, с. 117—121. 2. *Curtius Th. Hidrazide und Azide organischer Säuren. I Abhandlung.* — Pr. Chem., 1894, Bd. 50, S. 275—294. 3. *Curtius Th. Hidrazide und Azide organischer Säuren.* — Pr. Chem., 1894. 50. 4. *Mashima M. The Infrared Absorption Spectra of  $(\text{NH}_2\text{CONH}-)_2, \text{NH}_2\text{CONHNH}_2, (\text{NH}_2\text{CSNHNH}-)_2, \text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$ .* — Bull. Chem Soc. Japan, 1964, 37, p. 974—984. 5. *Самусь Н. М., Дамаскина О. Н., Аблов А. В.* Координационные соединения с диметилглиоксимом и семикарбазидом. — Журн. неорганической химии, 1972, 17, вып. 5, с. 1378—1383. 6. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. — М.: Мир, 1971.—318 с.

УДК 541.1:661.183.3

А. Н. КУЧУК, канд. хим. наук, Т. К. СТЕПАНЧЕНКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛЕННЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ

Современная углехимия рассматривает бурые угли как высокомолекулярные полимерные соединения, в состав которых входят конденсированные ароматические ядра гуминовых кислот (ГК) [1] с большим числом кислородсодержащих функциональных групп. Функциональными группами могут быть перекисные, хиноидные, гидроксильные и другие. Карбоксильные группы ГК при определенном значении рН являются носителями подвижного водорода, способного в растворах к обмену с катионами минеральных солей с образованием гуматов. В настоящее время применению горючих ископаемых, в частности бурых углей, в качестве сельскохозяйственных удобрений уделяется значительное внимание.

Литературные источники по этой проблеме содержат обзор технологии их получения, применения на различных почвах,

рассматривают вопросы экономики и физиологии роста растений [1]. Академик П. А. Власюк [2] указывает на возможность использования бурых углей в качестве удобрений в твердой фазе или ион-дисперсном состоянии. По мнению В. А. Реутова [3], физиологически активными свойствами обладают только растворимые гуматы, а сорбционными — осажденные.

Использовать горючие ископаемые следует, как считают эти авторы, с содержанием ГК не менее 10%, а вносить в почву в концентрациях тысячных долей процента, так как при большем содержании гуматов (до сотых долей процентов) они угнетают рост растений.

Удобрения, внесенные в виде органо-минеральных составов бурых углей, используются почвами в течение ряда лет и меньше вымываются из почв дождями и поливными водами. В связи с этим использование бурых углей в целях химизации сельского хозяйства представляется перспективным. Однако эффективность физиологической активности углей-удобрений, т. е. превращение их в «емкие» удобрения зависит от метода их обработки. Разработка эффективных методов модификаций бурых углей в угли-удобрения невозможна без систематических исследований закономерностей процессов ионообменной сорбции на углях и десорбции ионов в почвенные растворы.

Цель нашей работы — изучить закономерности ионообменной сорбции бурых углей в растворах в статических условиях опыта, получить из них удобрения в виде измельченной твердой фазы, а также определить возможность использования их для проращивания семян растений (вегетационные опыты) в лабораторных условиях.

Образцы углей были доставлены из Украинского буроугольного Изюмского, Александрийского и Подмосковного бассейнов. Для них приняты следующие обозначения: образец Б<sub>2</sub>О — подмосковский, твердый, черный, матовый; Б<sub>ал</sub>О — александрийский, бурый, рыхлый; Б<sub>из</sub>О — изюмский, комковатый, бурый.

Символ Б обозначает — бурый; О — окисленный в природных условиях. Угли, взятые из карьеров, очень неоднородны. Предварительные испытания элементарного состава образцов не проводились. Для определения в растворах рабочих емкостей углей по минеральным ионам (Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и т. д.) гуматы следует деминерализовать кислотами аналогично методам обработки ионитов [4] в так называемую Н форму.

Образцы характеризовались нами по следующим показателям:

#### 1. Определение окисленности. ГОСТ 8950—70 № 481.

Проводится обработка образцов спиртовой щелочью. Суммарно определяется содержание фенольных гидроксидов, гидроперекисных, карбоксильных групп и т. д. Для образца Б<sub>2</sub>О исходного содержания этих групп составляет 2,8 мг·экв/г сорбента (сухой навески). Для Б<sub>2</sub>О окисленность составляет

4,4 мг·эquiv/г. Образец  $B_{ал}O$  исходный — 4,22—4,42 мг·эquiv/г; образец  $B_{из}O$  % исходный — 3,8 мг·эquiv/г.

Следовательно, все вышеуказанные образцы по своим показателям являются природно окисленными, с достаточным содержанием активных функциональных групп.

2. Определение содержания гуминовых кислот (ГК) [5]: весовым методом, а также ГОСТ 9517—69.  $B_2O$  исходный, содержание ГК—14%. После удаления экстракцией спирто-бензольной смесью битумов содержание ГК составляет 6,8%. В образце  $B_{ал}O$  — 40,8% ГК. В  $B_{из}O$  исходном 51,6—52%. «Гумат натрия» препарат — удобрение семеновского завода, содержит ГК 46,5%.

3. Определение содержания карбоксильных и фенольных гидроксиллов [6]. Ионообменная сорбция навески 1 г угля в 50 мл 0,1525N р-ра  $Va(OH)_2$ .

Рабочие емкости по  $Va^{2+}$  [ $B_2O$ ] Н — 2,78—2,8 мг·эquiv/г [ $B_{ал}O$ ] Н — 2,77—2,65 мг·эquiv/г. Десорбция  $Va^{2+}$  р-ром соляной кислоты на образце подмосковного угля равна 2,37 мг·эquiv/г. Полученный результат свидетельствует об обратимости ионообменных процессов на углях. Величина сорбции катиона на навеску образца (1г) во всех экспериментах контролировалась по разности концентраций исходного и равновесного растворов.

4. Содержание карбоксильных групп [7] для образца [ $B_{ал}O$ ] Н и [ $B_{из}O$ ] Н определяли растворами 0,05N  $Ca(CH_3COO)_2$  в среде 0,001N  $CH_3COOH$ , при этом блокировали фенольные гидроксиллы углей.

Время установления равновесия длилось 3 сут, рабочие емкости соответственно равны 0,72—0,75 мг·эquiv/г и 0,62 мг·эquiv/г·с. Контроль ионов  $Ca^{2+}$  проводился трилометрическим методом [8].

Для образца [ $B_2O$ ]Н помимо рабочей емкости 0,72 мг·эquiv/г и десорбции  $Ca^{2+}$  = 0,70 мг·эquiv/г на основании данных изотермы сорбции рассчитана максимальная емкость, равная 0,82 мг·эquiv/г, и равновесная константа обмена  $K = 1,49 \pm \pm 0,01$ . Концентрации  $Ca(CH_3COO)_2$  в кислых средах использовались в пределах 0,03—0,01N.

Для расчета применялась формула Б. П. Никольского, А. Г. Давыдова [9].

Константа обмена позволяет судить о степени «удерживания» противоиона ( $Ca^{2+}$ ) ионогенной группой. Подвижность  $Ca^{2+}$  определяет его содержание в почвенных растворах. Помимо ионообменных процессов на образцах углей возможна сорбция и по ионному механизму, а также комплексообразование [10].

Анализ обменной сорбции ионов  $Ca^{2+}$  на образце [ $B_2O$ ] Н в растворах солей  $CaCl_2$  и  $K_2SO_4$  показал снижение рабочей емкости до величины 0,25—0,5 мг·эquiv/г, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования сильных электролитов ( $HCl$  и  $H_2SO_4$ ), которые не благоприятствуют прове-

дению процесса обмена. Обмен двухвалентных катионов Zn, Co, Mn (микроэлементов) из 0,04 N растворов их подкисленных солей на  $[B_2O] NH_4$  форме угля осуществляется соответственно с емкостями 0,55:0,71:0,50 мг·экв/г [11].

Следовательно, подготовку образцов удобрений следует вести с соблюдением определенных значений pH среды и с использованием соответствующих форм образцов.  $K^+$  форму удобрения можно получить при соблюдении двухстадийной обработки исходного угля. Первый этап — переведение деминерализованного образца  $[B_2O]H$  в аммонийную форму и второй — обработка аммонийной формы растворами серноукислого калия. При этом емкость по иону калия достигает 1,6 мг·экв/г [12]. Обработка углей растворами аммиака 0,055 N и выше приводит к следующим значениям рабочей емкости:  $[B_2O]$  исходный образец, емкость — 1,3 мг·экв/г  $[B_2O]H$  — 1,5 мг·экв/г. При четырехкратной обработке Александрйского угля  $[B_{ал}O]H$  емкость достигает 5,6 мг·экв/г,  $[B_{из}O]H$  обработанного однократно — 1,2 мг·экв/г.

Обусловить повышение емкости в щелочных средах можно проявлением полифункциональной природы гуминовых кислот углей, а также существованием сорбции по иному механизму, о чем упоминалось выше.

Следует заметить, что подмосковные угли при обработке в диапазоне значений  $pH=3,0 \div 8,5$  сохранились в виде твердой фазы. Александрйские и Изюмские образцы при обработке щелочными растворами образуют растворимые гелеобразные массы. Потери навесок из количества 50, 100 г после обработки для них составляли не менее 20%. Использование их можно рекомендовать в виде растворимых форм удобрений. Твердый образец угля-удобрения успешно использовался нами в агрохимических опытах. Результаты этих опытов могут служить предметом обсуждения отдельной статьи.

**Список литературы:** 1. Кухаренко Т. А. Гуминовые кислоты различных твердых горючих ископаемых в качестве сырья для производства гуминовых удобрений. — Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения, 1957, с. 19. 2. Власюк П. А. Улучшение условий питания растений отходами бурых углей. — Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения, 1957, с. 81. 3. Реутов В. А. Использование бурых углей Днепропетровского бассейна в качестве сырья для производства гуминовых удобрений в степной зоне СССР. — Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения, 1962, ч. II, с. 444. 4. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Кондиционирование, очистка и получение различных ионных форм ионитов. — Методы исследования ионитов, 1976, с. 79. 5. Кухаренко Т. А. Методы определения содержания гуминовых кислот в твердых горючих ископаемых. Химия и технология топлива, 1956, с. 32. 6. Харитонов В. Г. Определение функциональных групп по гидрату окиси бария. Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей, 1960, с. 57. 7. Сысков К. С., Кухаренко Т. А. Определение конститутивных групп в углях и их составных частях сорбционным способом. — Зав. лаб. 1947, № 1, с. 41. 8. Шарло Г. Определение кальция раствором ЭДТА. — Методы аналит. химии, 1969, с. 813. 9. Давыдов А. Т., Понировская Л. И. Исследование обменной сорбции ани-

онов солей органических кислот в зависимости от их строения. — Коллоидный журн., 1962, т. XXIV, № 5, с. 546. 10. Драгунов С. С., Шульман Ю. А. Характер взаимодействия гуминовых кислот и растворимых гуматов с некоторыми катионами. — Гуминовые кислоты. Теория и практика их применения, 1968, т. III, с. 195. 11. Прибил Г. Комплексоны в химическом анализе. — М.: ИЛ, 1960. — 579 с. 12. Полуэктов Н. С. Методы определения элементов в различных объектах. Калий. — В кн.: Методы анализа фотометрии пламени, М.: Научн.-техн. изд. хим. лит., 1959, с. 147—149.

УДК 547.48

Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук,  
В. Д. БЕЗУГЛЫЙ, д-р хим. наук

### ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПАРОВ ВОДЫ И ХЛОРОФОРМА ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Полимерные пленки находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, медицине, фармации. Одна из важнейших характеристик пленок — их проницаемость к различным химическим веществам.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения проницаемости паров воды и хлороформа через полиэтиленовые (марок 10802—020 и 15802—020) и полиимидные пленки. Для определения проницаемости пленок применялся гравиметрический метод «стаканчика», достаточно простой, удобный и дающий хорошие результаты [1, 2].

Опыты проводились в специальных ячейках — стаканчиках из тефлона или полиметилметакрилата; испытываемая пленка прижималась к стаканчику особой крышкой. Образцы вместе с ячейкой взвешивали при температуре 19—22°C через определенные интервалы времени в течение 5—6 сут до постоянной убыли их массы.

Константу проницаемости  $P$  рассчитывали по формуле

$$P = \frac{ml}{s\tau\Delta p},$$

где  $m$  — количество пенетранта, прошедшего через пленку, г;  $s$  — ее площадь, см<sup>2</sup>,  $l$  — толщина пленки, см;  $\Delta p$  — разность давлений пара между входной «мокрой» и выходной «сухой» сторонами пленки при данной температуре ( $Hg$  столба, мм);  $\tau$  — время.

Величины давления паров H<sub>2</sub>O и CHCl<sub>3</sub> при разных температурах взяты из работ [3, 4]. Для каждого типа пленки проведены 5—10 измерений. Относительная ошибка измерений составляла 10—20% (таблица).

Из приведенных в таблице данных следует, что проницаемость полиэтиленовых пленок по отношению к воде меньше,

Проницаемость полиимидных и полиэтиленовых пленок по отношению к парам воды и хлороформа  $t = 19 \div 22^\circ \text{C}$

Пленки	$P$ г·см/см <sup>2</sup> ·ч·мм рт. ст.	
	$\text{H}_2\text{O}$ $\epsilon = 81$ $\mu = 1,87D$	$\text{CHCl}_3$ $\epsilon = 4,8$ $\mu = 1,15 D$
Полиимидные	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$	$(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
Полиэтиленовые (10802—020)	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
Полиэтиленовые (15802—020)	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-9}$	$(9,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$

чем полиимидных. Более высокая проницаемость полиимидных пленок для паров воды может быть объяснена, по-видимому, различием химической природы, определяющей различие поверхностных свойств сравниваемых пленок: полиимидные пленки гидрофильны (благодаря наличию групп  $> \text{CO}$ ), полиэтиленовые — гидрофобны.

Проникновение низкомолекулярного вещества через полимерную мембрану происходит обычно путем активированной диффузии и состоит из ряда последовательных стадий: растворения в поверхностном слое материала, диффузии через его объем под влиянием градиента концентраций и испарения или десорбции с другой стороны поверхности. Поэтому при изучении влияния различных факторов на проницаемость полимерных пленок необходимо учитывать их влияние на растворимость, диффузию и другие стадии, определяющие суммарную скорость переноса пенетранта.

Равновесная растворимость веществ, сорбируемых полимером, как правило, следует принципу «подобное растворяется в подобном», т. е. увеличивается при близком сходстве химической природы пенетранта и полимерной пленки.

Судя по данным таблицы, проницаемость полиэтиленовых пленок 10802—020 по отношению к парам воды и хлороформа несколько выше, чем этот показатель для пленок марки 15802—020, что обусловлено разным молекулярно-массовым распределением пленок указанных марок, а коэффициенты проницаемости зависят от молекулярной массы полимера (для сравнительно невысоких молекулярных масс).

Из сравнения проницаемости полиимидных и полиэтиленовых пленок по отношению к парам воды и хлороформа следует, что значения  $P$  полиимидных пленок по отношению к  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CHCl}_3$  различаются мало, в то время как проницаемость полиэтиленовых гидрофобных пленок обеих марок увеличивается на порядок при замене более полярного пенетранта  $\text{H}_2\text{O}$  на менее полярный  $\text{CHCl}_3$  (наблюдается даже деформация пленок).

Для гидрофильных полиимидных пленок подобный эффект отсутствует.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оценку транспорта веществ, в том числе и лекарственных, через мембраны необходимо приводить с учетом лиофильности полимерных пленок, а также химической природы пенетранта.

**Список литературы:** 1. Капустина Л. П., Безуглый В. Д. Влияние наполнителей на перенос водяных паров через полимерные пленки. — В кн.: Поверхностные явления в полимерах. — Киев: Наук. думка, 1976, с. 79—85. 2. Роджерс К. Проницаемость и химическая стойкость. — В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Под ред. Э. Бера. — М.: Химия, 1967, с. 193—273. 3. Справочник химика, 2-е изд., т. 3. — М.—Л.: Химия, Ленинградск. отд., 1965. 1005 с. 4. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром, т. 1. — М. — Л.: Наука, 1966. 1426 с.

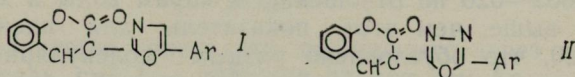
УДК 547.78

Л. М. ПОДГОРНАЯ, канд. техн. наук,  
Н. И. МАЛЬЦЕВА, канд. хим. наук,  
В. И. ГРИГОРЬЕВА, канд. хим. наук,  
Р. И. НАЗАРОВА, канд. хим. наук,  
В. Ф. ПЕДАШ, А. В. ДРОЗД, Л. П. СНАГОЩЕНКО

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 3-ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНА

В последнее время производные кумарина находят широкое применение. В литературе в основном имеются результаты исследований производных кумарина, содержащих в различных положениях фенильного или гетероциклического кольца один или несколько электронодонорных заместителей [1].

Нам представлялось интересным получить соединения I, II, молекулы которых содержат кумариновый фрагмент в сочетании с арилоксазольным или арилоксидазольным фрагментом:



В работе исследованы спектрально-люминесцентные характеристики полученных соединений в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью (табл. 1).

Согласно литературным данным [2], спектр поглощения кумарина состоит из двух малоинтенсивных полос с максимальной длиной 325 и 290 нм поляризованных вдоль длинной оси молекулы и интенсивной полосы поглощения при 225 нм, поляризованной вдоль короткой оси.

## Спектрально-люминесцентные характеристики арилоксазолил- и арилоксадиазолилпроизводных кумарина

Соединение	T <sub>пл</sub> °C	λ <sub>max</sub> поглощ.- нм.				ε · 10 <sup>-3</sup>				λ <sub>max</sub> люминесц. нм.				Толуол Вабс
		толу- ол	спирт	ДМФ		толу- ол	спирт	ДМФ		толу- ол	спирт	ДМФ		
3-(5-фенилоксазолил-2)- кумарин	192	365	360	362	22,0	22,0	16,7		470	488	486	0,51		
3-(5-п-метоксифенилок- сазолил-2)-кумарин	170	385	380	382	23,0	25,1	17,4		495	545	535	0,57		
3-(5-п-хлорфенилоксазо- лил-2)-кумарин	201	375	365	370	26,0	16,8			485	495	488	0,6		
3-(5-α-нафтилоксазолил- 2)-кумарин	174	372	358	362	21,0	14,2	13,2		495	526	524	0,38		
3-(5-фенилоксадиазолил- 2)-кумарин	218,5	350	340	342	20,7	20,1	17,8		425	428	434	0,56		
3-(5-п-метоксифенилок- сазолил-2)-кумарин	216	355	364	352	21,0	19,6	19,7		495	502	502	0,74		

ДМФ — диметилформамид.

Сочетание в одной молекуле структурных группировок кумарина и фенилоксазола вызывает значительное bathochromное смещение полосы поглощения по сравнению с полосами поглощения составляющих фрагментов (рис. 1). Это дает основание

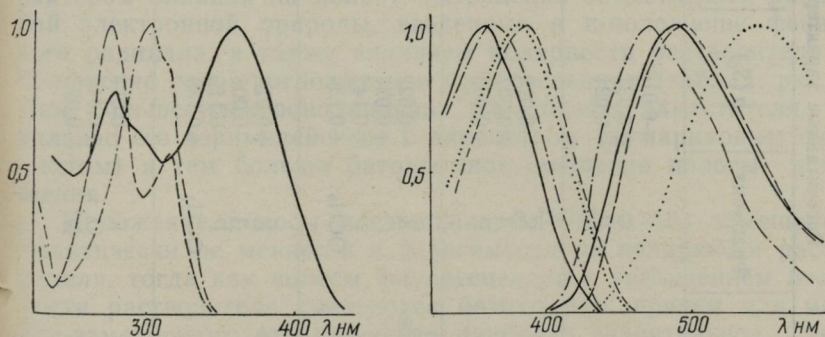


Рис. 1. Спектры поглощения кумарина (---), 2,5-дифенилоксазола (— · — · —), 3-(5-фенилоксазолил-2)-кумарина (—)

Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции 3-(5-фенилоксазолил-2)-кумарина (— в спирте, - - - в толуоле), 3-(5-метокси-фенилоксазолил-2)-кумарина (..... в спирте, — в толуоле)

предположить, что длинноволновая полоса поглощения 3-(5-фенилоксазолил-2)-кумарина (3-РОК) имеет общемолекулярный характер, т. е. взаимодействие П-электронных систем кумаринового и фенилоксазольного фрагментов осуществляется в значительной степени.

Рассчитанные характеристики возбужденных состояний

№ п. п.	Молекула	Фрагмент	$q(S_0)$	$q(S_1^*)$	$LA(S_0-S_1^*)$	$\lambda_{\text{нм}}$	$(\mu)$	$(\mu^*)$
1	3-(5-фенилоксазолил-2)- кумарин	К	-0,016	-0,323	0,496	363	5,936	5,686
		О	+0,037	+0,280	0,363			
		Р	-0,021	+0,044	0,141			
1	3-(5-фенилоксазолил-2)- кумарин	К	-0,010	-0,169	0,520	346	6,662	3,387
		Д	+0,002	+0,130	0,350			
		Р	+0,009	+0,038	0,130			
3	3-(5- <i>n</i> -метоксифенилоксазо- лил-2)-кумарин	К	-0,022	-0,433		375	5,246	11,509
		О	+0,027	+0,282				
		Р	-0,142	-0,008				
		OCH <sub>3</sub>	+0,136	+0,157				
4	3-(5- <i>n</i> -метоксифенилокса- диазолил-2)-кумарин	К	+0,018	-0,286		353	6,113	7,872
		Д	-0,008	+0,154				
		Р	-0,115	-0,024				
		OCH <sub>3</sub>	+0,139	+0,156				
5	3-(5- $\alpha$ -нафтилоксазолил- 2)-кумарин	К	-0,017	-0,297		381	5,786	5,034
		О	+0,042	+0,279				
		Н	-0,025	+0,019				

Примечание. К — кумариновый фрагмент; Д — оксадиазольный, О — оксазольный, Н — нафтильный, Р — фенильный.

Для выяснения распределения П-электронной плотности в основном в нижних возбужденных состояниях, а также определения степени локализации  $S_1^*$ -состояния на отдельных фрагментах молекулы нами произведен квантовохимический расчет молекулы 3-РОК в рамках П-электронного приближения по стандартной полуимперической схеме Паризера — Парра — Попла, а также по программе [3] из собственных векторов матрицы стабильности  $\Lambda$  [4]. Результаты расчета (табл. 2) подтверждают наше предположение об общемолекулярности П-электронных переходов, ответственных за длинноволновую полосу поглощения, так как числа локализации  $L_A$  [5]  $S_1^*$ -возбуждения на фрагментах очень близки:  $L_A$  кумарина равна 0,52,  $L_A$  фенилоксазола — 0,48.

В основном состоянии в молекуле 3-РОК наблюдается смещение П-электронной плотности от оксазольного кольца на фенильный и кумариновый радикалы (табл. 3). При переходе в  $S_1^*$ -состояние происходит перераспределение П-электронной плотности: фенилоксазольная часть молекулы является донором, а кумариновый фрагмент — акцептором электронов, причем  $S_0 \rightarrow S_1^*$  переход поляризован вдоль длинной оси молекулы ( $Q_x = 2,138$ ,  $Q_y = 0,477$ ).

Правильность полученных теоретических результатов относительно качественного распределения электронной плотности в молекуле 3-РОК в  $S_0$  и  $S_1^*$ -состояниях подтверждается характером влияния на полосу поглощения заместителей различной электронной природы, введенных в п-положение фенильного радикала, а также влиянием полярности растворителя на положение полос поглощения и флуоресценции (табл. 1, рис. 2). Чем больше электронодонорная способность заместителя, тем сильнее его взаимодействие с акцептором (кумариновым фрагментом) и тем больше батохромное смещение полосы поглощения.

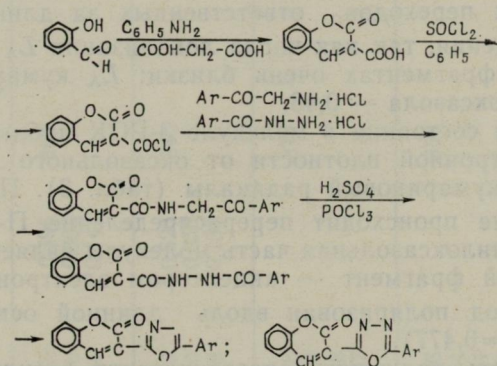
Положение полосы поглощения 3-РОК и его замещенных практически не меняется в зависимости от полярности растворителя, тогда как полосы флуоресценции с увеличением полярности растворителя смещаются батохромно, причем для метокси-замещенного это смещение наиболее значительное. Следовательно, электронные смещения в  $S_1^*$ -состоянии обуславливают более значительное взаимодействие с растворителем, чем в основном состоянии.

Переход от оксазольных производных к оксадиазольным, как обычно, сопровождается гипсохронным смещением полосы поглощения, что свидетельствует о меньшей электронной проводимости оксадиазольного цикла. В основном состоянии П-электронная плотность почти равномерно распределена по всей молекуле (табл. 2). Длинноволновая полоса является полосой переноса заряда с фенилоксадиазольного фрагмента на кума-

риновый. Очевидно, поляризация молекулы при этом незначительна, так как положение полосы флуоресценции в отличие от производных оксазола практически не зависит от полярности растворителя (табл. 1).

Полученные соединения интенсивно флуореспируют и могут найти применение в качестве люминофоров в области свечения 400—500 нм.

Синтез соединений I, II осуществляли по схеме:



Температуры плавления полученных соединений приведены в табл. 1.

**Список литературы:** 1. *Лазер* видимого диапазона на красителях с высоким к.п.д./Дзюбенко М. И., Науменко И. Г., Пилипенко В. П., Солдатенко С. Е. — Письма в ЖЭТФ, 1973, 18, вып. I, с. 43—46. 2. *Prediction of Laser Action Properties of Organic Dyes from Their Structure and the Polarisation Characteristics of Their Electronic Transitions*, T. G. Pavlopoulos, IEEE Journal of Quaut. Electronics, QE-9, № 5, p. 510—516. 3. *Уманский В. Э., Лузанов А. В.* Программа расчета эффекта возмущения характеристик молекул методом МО ЛКАО. — В кн.: Вопросы вычислительной математики и техники. К., Наук. думка, 1976, с. 74—85. 4. *Местечкин М. М.* К расчету некоторых оптических и л-электронных спектров для открытых оболочек в неорганическом методе Хартри — Фока. — В кн.: Строение молекул и квантовая химия. К., Наук. думка, 1970, с. 111—121. 5. *Лузанов А. В., Сухоруков А. А., Уманский В. Э.* Применение переходной матрицы плотности для анализа возбужденных состояний. — ТЭХ, 1974, 10, вып. 4, с. 456—464.

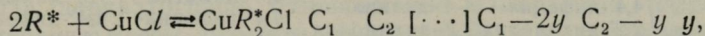
ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
КУПРА-ИОНОВ С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ  
2,2'-ДИХИНОЛИЛА

Исследование взаимодействия 2,2'-дихинолила и его производных с ионами одновалентной меди [1, 2] показало, что при этом образуются растворимые в спиртах комплексы с соотношением медь: реактив 1:2. Для 4-фенил-2,2'-дихинолила (I)  $\epsilon_{560} = 9170 \pm 120$ , для 4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила (II)  $\epsilon_{550} = 9800 \pm 300$ , для 6,6'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила (III)  $\epsilon = 11600 \pm 45$ , для 7,7'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила (IV)  $\epsilon_{560} = 750 \pm 200$ , для 4,4'-дианилино-2,2'-дихинолила (V)  $\epsilon_{550} = 14860 \pm 140$ .

Цель работы — определить спектрофотометрическим методом константы равновесия взаимодействия одновалентной меди с указанными производными дихинолила.

Общая методика получения комплексов заключалась в интенсивном перемешивании бутанольного раствора реактива с водными растворами, содержащими купра-ионы, что обеспечивалось добавлением солянокислого гидроксилamina. Оптимальная величина pH водного слоя достигалась с помощью ацетатного буфера (6,0). Образующийся комплекс экстрагировали, окрашенный бутанольный слой фотометрировали. Концентрация исходных растворов нитрата меди в воде и реактива в бутиловом спирте равны  $10^{-3}$  моль/л. Соотношение водного и спиртового слоев при экстракции 1:1. Термостатирование соблюдалось в пределах  $0,5-1^\circ$ .

Если реакцию образования комплекса представить в общем виде



$$k = \frac{y}{(C_1 - 2y)^2(C_2 y)}, \quad (1)$$

где  $R^*$  — реактив в органической фазе;  $CuR_2^*Cl$  — комплекс в органической фазе;  $C_1$  — начальная концентрация реактива в органической фазе;  $C_2$  — начальная концентрация меди в водном растворе;  $y$  — равновесная концентрация комплекса в органической фазе;  $C_1 - 2y$  — равновесная концентрация реагента в органической фазе;  $C_2 - y$  — равновесная концентрация меди в водной фазе.

Данные, необходимые для определения констант равновесия с использованием формулы (1), получены из кривых насыщений [3, 4], построенных для девяти концентраций меди (табл. 1).

Для дополнительного подтверждения формулы (1) рассчитаны оптические плотности кривой насыщения  $C_{Cu} = 10^{-4}$  моль/л. Подставив в формулу (1) начальные концентрации меди и реа-

Таблица 1

Реактив	$\lg K$	K
4-фенил-2,2'-дихинолил	10,3009	$(1,999 \pm 0,075) 10^{10}$
4,4'-дифенил-2,2'-дихинолил	9,4438	$(2,779 \pm 0,192) 10^9$
6,6'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолил	9,3010	$(2,000 \pm 0,058) 10^9$
7,7'-диметил-1,4'-дифенил-2,2'-дихинолил	9,8733	$(7,470 \pm 0,733) 10^9$
1,4'-диамино-2,2'-дихинолил	9,5658	$(3,680 \pm 0,130) 10^9$

гента, а также значения K, мы определили значения равновесных концентраций комплекса и рассчитали оптические плотности (табл. 2).

Данные таблицы показывают хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений оптической плотности, что подтверждает правильность формулы (1).

Сравнение констант равновесия соединений I, II, III, IV и V показывает, что их значение в значительной мере зависит от структуры реагента и разница достигает одного порядка. Наиболее прочным является комплекс (1). Это подтверждается

Таблица 2

4-Фенил-2,2'-дихинолил		4,4'-дифенил-2,2'-дихинолил		4-4'-дианилино-2,2'-дихинолил		6,6'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолил		7,7'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолил	
$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$
0,112	0,108	0,121	0,115	0,143	0,140	0,118	0,122	0,110	0,112
0,117	0,115	0,143	0,140	0,166	0,171	0,138	0,141	0,116	0,121
0,158	0,150	0,192	0,188	0,223	0,228	0,190	0,198	0,151	0,160
0,202	0,205	0,243	0,248	0,284	0,290	0,239	0,243	0,200	0,190
0,240	0,230	0,290	0,294	0,339	0,341	0,338	0,348	0,240	0,236
0,280	0,272	0,340	0,345	0,396	0,402	0,391	0,395	0,278	0,282
0,321	0,325	0,390	0,396	0,451	0,450	0,427	0,422	0,320	0,331
0,355	0,360	0,430	0,420	0,503	0,496	0,468	0,474	0,350	0,358
0,394	0,399	0,471	0,462	0,552	0,560			0,392	0,388

также тем, что для (1) постоянная оптическая плотность комплекса достигается при наименьшем избытке лиганда и окраска наиболее устойчива во времени.

Свойства новых комплексообразователей показали, что они перспективны в качестве реагентов для фотометрии малых количеств меди [5, 6].

**Список литературы:** 1. Дмитриева Т. Г., Гершунс А. Л. Комплексообразующие свойства производных 4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила и применение их для фотометрического определения микроэлемента меди. — Труды комиссии по аналит. химии, 1969, 17, с. 230—234. 2. Гершунс А. Л., Дмитриева Т. Г. Исследование комплексообразующих и аналитических свойств, 6,6'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила. — Укр. хим. журн., 1968, 34, 2, с. 165—168. 3. Адамович Л. П. Исследование кривой насыщения для характеристики комплексных соединений. — Журн. неорг. химии, 1959, 4, с. 1552—1554. 4. Комарь А. П. Спектрофотометрия как метод анализа многокомпонентных смесей. — ЖАХ, 1950, 5, с. 139—143. 5. Дмитриева Т. Г., Гершунс А. Л. Фотометрическое определение меди в биологических объектах с помощью 6,6'-диметил-4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила. — Сб. науч. трудов Харьковского мед. ин-та, 1968, 78, с. 49—53. 6. Дмитриева Т. Г., Гершунс А. Л. Фотометрическое определение меди 4-фенил-2,2'-дихинолилом в воздухе и сточных водах. — Сб. науч. трудов Харьковского мед. ин-та, 1975, 87, с. 47—51.

УДК 541.17

Т. И. ГРИЦАН

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСАЛАТОВ ЖЕЛЕЗА [2] И ЦИНКА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для исследования кинетики реакций термического разложения на протяжении последнего десятилетия наряду с изотермическими методами широко применяются политермические методы, в частности термогравиметрия.

На дериватографе одновременно измеряются температура, изменение массы, скорость изменения массы, изменение энтальпии одного исследуемого образца в зависимости от времени при нагревании с определенной скоростью. Метод термогравиметрии достаточно информативен. Для расчета кинетических констант требуется значительно меньше данных по сравнению с изотермическими методами. Из одной дериватограммы можно определить температурную зависимость скорости потери массы для различных температурных интервалов, рассчитать кинетические параметры для всего интервала температур. Этот метод исключает ошибки, связанные с заменой образца при изучении кинетики термоллиза.

В настоящее время предложен ряд способов расчета кинетических параметров термического разложения на основании данных термогравиметрического анализа [1].

В данной работе исследовалось термическое разложение твердых растворов оксалатов железа [2] и цинка. Исходные оксалаты получали совместным осаждением через 10 мол. % состава путем медленного прибавления 0,5 М раствора катионов, взятых в заданном молярном соотношении в 2,5 М раствор щавелевой кислоты при 55—60° С. Синтез 0,25 моля твердого раствора продолжался обычно 4 ч при непрерывном перемешивании. При совместном осаждении щавелевой кислотой оксалатов же-

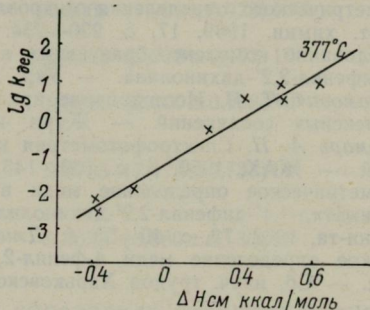
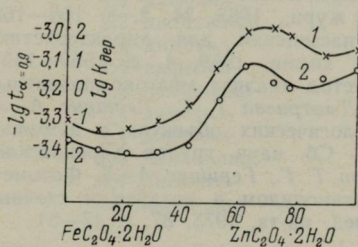


Рис. 1. Зависимость  $\lg t_{\alpha=0,9}$  (1) и  $\lg k$  дер. (2) для температуры 377°С от состава твердых растворов оксалатов железа (2) и цинка

Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  дер. от  $\Delta H$  см для твердых растворов системы  $(\text{Fe, Zn})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

леза и цинка образуется непрерывный ряд твердых растворов [2]. Экспериментальные данные исследования кинетики изотермического разложения представлены в работе [3].

Термическое разложение твердых растворов оксалатов железа [2] и цинка при переменной температуре изучалось на дериватографе системы «Паулик Ф., Паулик Е., Эрдей Л.» при нагревании со скоростью 12 град/мин до температуры 600°С в атмосфере аргона.

Все дериватограммы имеют по два эндотермических эффекта, связанных с потерей массы: первый соответствует удалению двух молей кристаллизационной воды, второй — разложению безводной соли.

Расчет кинетических параметров термического разложения исследуемых оксалатов проводился методом Г. Р. Аллахвердова и Б. Д. Степина [4], который позволяет по данным одного опыта вычислять значения энергии активации, порядка реакции  $n$ , предэкспоненты в уравнении Аррениуса и, следовательно, значения константы скорости реакции для любой температуры.

На рис. 1 кривой 2 представлена зависимость логарифма константы скорости политермического разложения от состава твердых растворов для температуры 377°С. Аналогичный ход зависимости от состава имеет кривая 1 (рис. 1) скорости изотермического разложения, построенная на основании данных

работы [3]. Согласно [5], результаты, полученные при переменной температуре, сопоставимы с данными изотермических исследований, если форма ядер, которая зависит от соотношения скоростей их образования и роста, не изменяется с температурой.

Зависимость логарифма константы скорости политермического разложения, вычисленной для температуры 377°C, от энтальпий смешения ( $\Delta H_{см}$ ) твердых растворов, взятых из работы [3], дает представление рис. 2. Наблюдается линейная зависимость между этими величинами — с увеличением энтальпии смешения твердых растворов скорость их термоллиза увеличивается. Эти данные находятся в соответствии с результатами исследования изотермического разложения твердых растворов этой системы [3]. Следовательно, реакционная способность твердого раствора находится в определенной связи с количеством запасенной в нем энергии, с его энтальпией.

**Список литературы:** 1. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978, с. 54—68. 2. Грицан Т. И., Корниенко В. П. Термоліз твердих розчинів оксалатів заліза-2 та цинку. — Вісн. Харк. ун-ту, 1971, № 73. Хімія, вип. 2, с. 17—21. 3. Корниенко В. П., Грицан Т. И. Энтальпия смешения и скорость термоллиза оксалатных твердых растворов. — Кинетика и катализ, 1974, т. X, № 6, с. 1431—1435. 4. Аллахвердов Г. Р., Степин Б. Д. О новом варианте определения кинетических характеристик по данным термогравиметрического анализа. — Журн. физ. хим., 1969, т. XIII, № 9, с. 2268—2271. 5. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций — М.: Химия, 1974.—36 с.

УДК 620.193.46

В. Г. ХУХРЯНСКИЙ, канд. хим. наук,  
В. А. МАКАРОВ, канд. хим. наук,  
Н. В. ИЕВЕНКО, канд. мед. наук,  
Т. В. ПРОХОРОВА

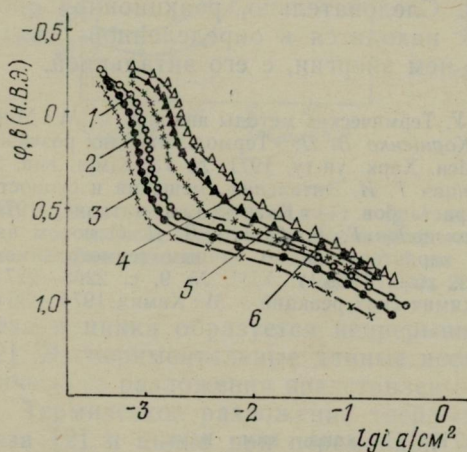
#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛЕЙ ЭО-100 И ЭО-11 В РАСТВОРАХ МОЮЩЕГО ПРЕПАРАТА МЛ-51, МОНОЭТАНОЛАМИНА И ИХ СМЕСИ

В последнее время большое внимание уделяется изучению свойств негорючих и нетоксичных моющих препаратов. Для мойки и обезжиривания металлических деталей широкое применение получили такие водорастворимые моющие препараты, как МЛ-51, МЛ-52, МС-8, лабомид-203 и другие [1]. Но, как показала практика, в процессе мойки и обезжиривания, они вызывают коррозию металлических изделий. Так, коррозионно-активным моющим препаратом по отношению к электротехническим сталям ЭО-100 (ТУ 21869-71) и Э-11 (ГОСТ 802-67) оказался и МЛ-51 [2]. Скорость коррозии сталей ЭО-100 и Э-11 в 0,5% растворе МЛ-51 после 24 ч испытания соответ-

венно равна  $0,0125 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ , а после 120 ч — она понижается и составляет  $0,0049$  и  $0,0113 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Нам казалось интересным провести электрохимическое исследование сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах МЛ-51, моноэтаноламина и в их смеси и сравнить полученные результаты с данными коррозионных исследований, так как в литературе такие данные отсутствуют.

Электрохимические исследования проводили согласно изложенной в работе [3] методике в  $0,5\%$  растворе МЛ-51,  $2\%$  растворе моноэтаноламина, а также в их смеси в указанных концентрациях при температуре растворов  $70\text{--}80^\circ\text{С}$ . Результаты экспериментов показали, что испытываемые стали корродируют из устойчивого пассивного состояния. На более высокие токи растворения сталей ЭО-100 и Э-11 наблюдаются в растворе МЛ-51 (рисунок, кривые 1, 4), несколько ниже в смеси МЛ-51 и моноэтаноламина (кривые 2, 5) и самые низкие — в растворе моноэтаноламина (кривые 3, 6).



Анодное поведение сталей ЭО-100 (1, 2, 3) и Э-11 (4, 5, 6) в растворах моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси: 1, 4 — в  $0,5\%$  растворе МЛ-51; 2, 5 — в  $0,5\%$  растворе МЛ-51 +  $2\%$  растворе моноэтаноламина; 3, 6 — в  $2\%$  растворе моноэтаноламина

Полученные результаты электрохимических исследований хорошо согласуются с приведенными данными коррозионных испытаний сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах изучаемых моющих средств [2].

Таким образом, исследовано электрохимическое поведение сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси. Установлено, что указанные стали корродируют из устойчивого пассивного состояния, причем сила токов для стали Э-11 выше, чем для стали ЭО-100 во всех исследованных растворах. Добавки моноэтаноламина к раствору моющего препарата снижают скорость коррозионного процесса.

**Список литературы:** 1. Новиков Т. И., Чечешвили Л. М. Новые моющие средства и оборудование для очистки деталей. — Электрохим. пром. Сер. Технология электротехн. производства, 1976, вып. 8/87/, с. 11—14. 2. Хухрянский В. Г., Макаров В. А., Иевенко Н. В. Исследования коррозионной активности моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси на

электротехнические стали ЭО-100 и Э-11. — Электротехника, 1970, № 10, с. 60. З. Бугай П. М., Макаров В. А., Качанов В. Н. Исследование коррозионного и электрохимического поведения углеродной стали в растворах солевой системы «Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O». — Вестн. Харьк. политехн. ин-та. Технология неорган. веществ, 1974, вып. 6, с. 58—61.

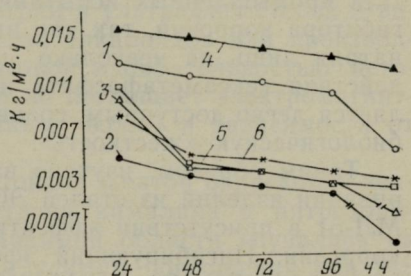
УДК 620.193.43

В. Г. ХУХРЯНСКИЙ, канд. хим. наук,  
В. А. МАКАРОВ, канд. хим. наук,  
Н. В. ИЕВЕНКО, канд. мед. наук,  
Т. В. ПРОХОРОВА

### ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ ЭО-100 И Э-11 ГЕКСАМЕТАФОСФАТОМ НАТРИЯ И ТЕТРАБОРАТОМ НАТРИЯ В РАСТВОРЕ МОЮЩЕГО ПРЕПАРАТА МЛ-51

В предыдущем сообщении [1] приведены результаты по исследованию коррозионной активности моющего препарата МЛ-51 на электротехнические стали ЭО-100 и Э-11. В связи с тем, что МЛ-51 коррозионно-активен по отношению к указан-

Влияние гексаметафосфата натрия и тетрабората натрия на скорость коррозии сталей ЭО-100 (1, 2, 3) и Э-11 (4, 5, 6) в растворе МЛ-51:  
1, 4 — 0,5% раствор МЛ-51; 2, 5 — 0,5% раствор МЛ-51+0,5% Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>12</sub>;  
3, 6 — 0,5% раствор МЛ-51+0,5% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



ным сталям и в процессе мойки и обезжиривания вызывает коррозию обрабатываемых деталей, мы ставили своей целью подобрать эффективные и нетоксичные ингибиторы коррозии применительно к промышленным условиям.

По литературным данным [2] коррозию снижают фосфорсодержащие соединения, образующие на поверхности металлов защитные фосфатные пленки, поэтому нами были изучены ингибирующие коррозию свойства гексаметафосфата натрия [3]. К 0,5% раствора МЛ-50 прибавляли 0,5% гексаметафосфата натрия и по методике [1] изучали скорость коррозии испытуемых сталей.

Исследования показали (рисунок), что в присутствии 0,5% гексаметафосфата натрия скорость коррозии сталей Э-100 и Э-11 после 120 ч испытания понижается до 0,0005 и 0,0015 г/м<sup>2</sup>·ч соответственно (кривые 2, 5) против 0,0049 и 0,0113 г/м<sup>2</sup>·ч без ингибитора коррозии (кривые 1, 4); степень защиты — 89,8 и 83,2%, а коэффициент торможения — 9,80 и 7,55.

Однако, несмотря на высокий ингибирующий эффект гексаметафосфата натрия, известно, что растворимые фосфаты, попадая в качестве отходов в окружающую среду (водоемы), вызывают усиленный рост растений и размножение водорослей, которые приводят к нежелательному явлению — эвтрофикации.

Поэтому мы продолжили поиск других ингибиторов коррозии, которые не обладали бы указанными выше отрицательными свойствами. В аналогичных условиях нами изучен ингибирующий эффект тетрабората натрия [3] в концентрации 0,5%. После 120 ч испытаний скорость коррозии сталей ЭО-100 и Э-11 (рисунок) понижалась от 0,0049 и 0,0113 г/м<sup>2</sup>·ч (кривые 1, 4) до 0,0007 и 0,0023 г/м<sup>2</sup>·ч (кривые 3, 6); степень защиты составила 83,7 и 79,6%, а коэффициент торможения — 7,00 и 4,92.

Судя по приведенным на рисунке кривым, ингибирующий эффект гексаметафосфата натрия и тетрабората натрия для изучаемых сталей с увеличением продолжительности испытаний возрастает. Кроме того, ингибирующий эффект гексаметафосфата натрия для стали ЭО-100 и для стали Э-11 несколько выше по сравнению с ингибирующим действием тетрабората натрия. Для промышленных испытаний следует рекомендовать оба ингибитора коррозии, так как ингибирующий эффект тетрабората натрия лишь на несколько процентов ниже ингибирующего действия гексаметафосфата натрия, но тетраборат натрия является легко доступным, сравнительно дешевым и имеет низкую биологическую «жесткость».

Таким образом, изучено влияние на коррозию при обезжиривании изделий из сталей ЭО-100 и Э-11 моющим препаратом МЛ-51 в присутствии эффективных и нетоксичных ингибиторов коррозии. Ингибирующий эффект гексаметафосфата натрия для сталей ЭО-100 и Э-11 несколько выше по сравнению с ингибирующим эффектом тетрабората натрия. Учитывая определенные свойства гексаметафосфата натрия и тетрабората натрия, можно рекомендовать оба ингибитора коррозии для промышленных испытаний.

**Список литературы:** Хухрянский В. Г., Макаров В. А., Иевенко Н. В. Исследование коррозионной активности моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси на электротехнические стали ЭО-100 и Э-11. — Электротехника, 1977, № 10, с. 60. 2. Розенфельд И. Л. Замедлители коррозии в нейтральных средах. — М.: Изд. АН СССР, 1953. — 248 с. 3. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. — М.: Изд. АН СССР, 1977. — 349 с.

Н. Я. ЦАРЕНКО, канд. фармац. наук

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЙМАЛИНА В ТАБЛЕТКАХ

Аймалин был впервые выделен в 1931 г. Р. Г. Сиддикви из корней раувольфии рвотной [1]. Он относится к группе третичных индолиновых алкалоидов и имеет состав  $C_{20}H_{26}O_{22}$ . Было предложено ряд различных формул, однако окончательная структурная формула установлена Вудвардом [2] в 1956 году.

Ультрафиолетовый спектр аймалина близок к спектрам производных 2,3-дигидроиндола. Чаттерджи и сотр. [3] дают для аймалина характерные максимумы при 249 и 293 нм и минимумы при 266 и 273 нм.

Аймалин предложен сравнительно недавно как лекарственное вещество, поэтому число методов количественного определения его еще ограничено. В доступной нам литературе описаны объемные, колориметрические, спектрофотометрические и полярографические методы [4—11].

Использование спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой области спектра для анализа алкалоидов или производных алкалоидов объясняется высокой избирательностью метода — каждое вещество максимально поглощает электромагнитное излучение определенной длины волны в зависимости от своей химической структуры.

Нитрозоаймалин отличается стойкой желтой окраской. Спектры поглощения спиртового раствора аймалина и нитрозоаймалина в ультрафиолетовой и видимой области изучались на СФ-16. Спектр аймалина имеет максимум поглощения при 249 и 292 нм, что согласуется с литературными данными. В спектре нитрозоаймалина наблюдаются следующие изменения: интенсивность максимума при 249 нм заметно уменьшается, второй максимум сдвигается до 278 нм, при этом также изменяется его интенсивность. Кроме этих изменений в спектре нитрозоаймалина появляется третий максимум при 420 нм. Указанные изменения в спектре нитрозоаймалина по сравнению с изменениями в спектре аймалина свидетельствуют о том, что нитрозогруппа находится в сопряжении с ароматической системой.

Методику спектрофотометрического определения аймалина предполагалось разработать в водном растворе, в связи с этим решено изучить поведение нитрозоаймалина в водном растворе. В видимой области спектра раствор нитрозоаймалина имеет четко выраженный максимум при длине волны 410 нм, а также другой максимум — при 470 нм.

Для количественного определения нами выбран максимум при длине волны 410 нм. В этом случае в растворах, содержа-

щих аймалин в пределах от 5 до 25 мкг/мл, наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации.

Для уточнения ранее изученных нами условий спектрофотометрического определения аймалина следовало выяснить факторы, влияющие на получение нитрозоаймалина (концентрации раствора серной кислоты, нитрата натрия и едкого натра), а также установить стойкость окрашивания во времени и зависимость оптической плотности от концентрации аймалина.

На основании подобранных условий проведения реакции для получения стойкого окрашивания нитрозоаймалина в пределах концентраций аймалина от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,6 \cdot 10^{-5}$  г/мл построен калибровочный график. В дальнейшем было проведено количественное определение аймалина в искусственной смеси.

Результаты анализа искусственной смеси после обработки методом математической статистики (относительная ошибка определения  $\pm 1,37\%$ ) показывают, что применение спектрофотометрического метода для количественного определения аймалина обеспечивает достаточную аналитическую точность, пригодную для контроля качества фармацевтических препаратов.

Проведенное исследование на искусственной смеси дало возможность разработать методику определения аймалина в таблетках (содержание аймалина в 1 таблетке 0,05 г, средняя масса таблетки 0,08 г).

*Методика определения аймалина в таблетках.* Около 0,08 г порошка растертых таблеток аймалина без оболочки (точная навеска) переносят количественно в мерную колбу на 100 мл 0,1 н раствором серной кислоты, порциями по 10 мл, взбалтывая каждый раз по 2—3 мин, доводят этим же раствором серной кислоты до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через беззольный фильтр, отбрасывая первые 10—15 мл фильтрата (разведение 1). 5 мл фильтрата (разведения 1) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора 0,1 н раствором серной кислоты до метки и тщательно перемешивают (разведение 2).

Для определения отбирают 3—5 мл полученного раствора аймалина (разведение 2), доводят до 10 мл 0,1 н раствором серной кислоты, добавляют 2 мл 0,6% раствора нитрита натрия, через 3 мин добавляют 2 мл раствора едкого натра и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора на спектрофотометре СФ-16 при длине волны 410 нм, в кювете с толщиной слоя 1 см.

В качестве контрольного раствора применяют раствор всех реактивов (кроме аймалина), который фильтруют и разводят так же, как и испытуемый раствор.

По полученной величине оптической плотности и калибровочному графику находят количество аймалина в 1 мл исследуемого раствора (таблица).

Содержание аймалина (X г) вычисляются по формуле

$$X = \frac{a \cdot 10 \cdot 2000 \cdot b}{c \cdot v}$$

где а — количество аймалина в 1 мл, найденное по калибровочному графику, г; б — средняя масса таблетки без оболочки, г; с — навеска измельченных таблеток, г; в — количество раствора (разведение 2), взятого для определения, мл; 10 — количество раствора аймалина, в котором проводят определение, мл; 2000 — разведение.

Количественное определение  
аймалина в таблетках

Навеска порошка таблеток аймалина	Взято раствора (разведение 2) мл	Найдено аймалина	
		по калибровочному графику в г	в %
0,0566	5	0,00000842	0,048
0,0566	5	0,00000835	0,047
0,0626	5	0,00000943	0,048
0,0626	4	0,00000769	0,049
0,0597	5	0,00000912	0,049
0,0804	5	0,00001270	0,050
0,0804	4	0,00001021	0,051
0,0853	5	0,00001382	0,052
0,0597	4	0,00000709	0,047
0,0616	4	0,00000715	0,046

Согласно данным таблицы, содержание аймалина в анализируемых таблетках укладывается в пределы отклонений, принятые Государственной фармакопеей X издания.

Таким образом, на основании проведенного исследования разработана методика спектрофотометрического определения аймалина в таблетках. Она отличается достаточной аналитической точностью и может быть применена для количественного определения аймалина в таблетках на заводах, производящих данную лекарственную форму.

Список литературы: 1. *Siddiqui S., Siddiqui R. H.* Chemical Examination of the Roots of *Rauwolfia serpentina* Benth. — *J. Indian Chem. Soc.* 1931, 8, p. 667—671. 2. *Woodward R. B.*, *Neuere Entwicklungen in der chemie der Natur stoffe.* — *Angew. Chem.* 1956, 68, p. 13—18. 3. *Chatterjee A. e. a.* The Constituti on of Ajmaline. — *J. Indian Chem. Soc.* 1954, 31, p. 17—21. 4. *Anct F. A. L. e. a.* Ajmalinc I. — *J. Chem. Soc. (London)*, 1954, p. 1242—1248. 5. *Siddiqui S. e. a.* The Alkaloids of *Rauwolfia serpentina* Benth II. Studies in the Ajmalinc Series. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1935, 12, p. 37—40. 6. *Shah R. A. e. a.* Spectrophotometrie defermination of Submicro quanfities of Ajmalinc. — *Anal. Chim. Acta*, 1964, 30, p. 576—581. 7. *Kleinsorge H. e. a.* Ausscheidungsmongan und geschwindigkeiten des *Rauwolfia* — Alkaloids Ajmalin nach verschiedenen Applikations formen. — *Arzneim Forsch*, 1961, 11, p. 1100—1103. 8. *Machovicova F. e. a.* Stanovenia rescrpinu, ajma-

linu a serpentinu zmesi. — Ceskoslov. Farmac., 1957, 6, p. 584—587. 9. Георгиевский В. П., Дзюба Н. П. Кількісне визначення аймаліну методом кислотно-основного титрування в безводних розчинах. — Фармац. журн., 1965, № 6, с. 19—21. 10. Hruban L., Nemeckova A., Santavy F. R. Polarografia Rauwolfiovych alkaloidu. — Acta Universitatis Polackianae Olomucensis, 1958, 16, p. 5—8. 11. Полярографический метод определения аймалина Царенко Н. Я. и др. — Мед. пром. СССР, 1963, № 9, с. 38—41.

УДК 378.147 — 302.2

Л. Я. ШАПОВАЛОВА, канд. хим. наук,  
Л. М. ОСАНОВА

### ПРОГРАММИРОВАННОЕ ОБУЧЕНИЕ ХИМИИ НА ПОДГОТОВИТЕЛЬНОМ ФАКУЛЬТЕТЕ ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ ГРАЖДАН

Новым шагом в развитии существующей системы преподавания химии представляется программированное обучение, позволяющее широко применять технические средства обучения и контроля. Этот вид обучения предусматривает такие методы подачи учебного материала, при которых обеспечивается его активное усвоение, развиваются индивидуальные способности, а контроль качества усвоения учебной информации делается оперативным и всеобщим. Это повышает эффективность преподавания.

Одним из простейших средств программированного обучения являются матрицы. Они могут применяться в сочетании с традиционными методами обучения. Матрицы представляют собой лист бумаги, на котором напечатаны следующие графы: № вопроса, содержание вопроса, 4—5 ответов, один из которых правильный, и другие правдоподобные.

На занятии каждый студент получает матрицу в зависимости от цели ее применения (обучающую, контролирующую, закрепляющую). Например, при изучении классов неорганических соединений (второй этап) большое внимание уделяется обучающим матрицам с конструктивными ответами. Так, на занятиях по теме: «Окислы», «Основания», «Кислоты», «Соли» студентам предлагались матрицы, включающие написание конструктивных ответов.

Приведем пример одного из вариантов матрицы к теме «Окислы».

В зависимости от числа правильных ответов преподаватель оценивает работу студента.

Использование матриц помогает в течение 15—20 мин проверить и оценить ответы всех студентов группы (16—20 студентов). Наилучших результатов можно добиться при сочетании применения матричного метода с техническими средствами, например обучающе-контролирующими машинами КИСИ-5.

№ задания	Задание	Написать ответы
I.	Подчеркнуть формулы основных оксидов	$\text{CuO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{MnO}$ .
II.	Подчеркнуть формулу амфотерного оксида	$\text{CrO}$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
III.	Закончить уравнения возможных реакций:	а) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ б) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ в) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ г) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ д) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
IV.	Закончить уравнения возможных реакций:	а) $\text{ZnO} + \text{NaOH} \Rightarrow$ б) $\text{CuO} + \text{KOH} \Rightarrow$ в) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \Rightarrow$ г) $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ д) $\text{SO}_3 + \text{NaOH} \Rightarrow$
V.	Какие оксиды могут взаимодействовать с кислотами?	а) $\text{N}_2\text{O}_5$ б) $\text{CuO}$ в) $\text{Cl}_2\text{O}_7$ г) $\text{Al}_2\text{O}_3$ д) $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	Написать уравнения реакций	

Продуктивность указанного метода определяется качеством составленных матриц и методикой их применения.

Большую пользу матричный метод приносит не только в случае закрепления студентами нового материала, но и при проверке домашних заданий, самостоятельной работе студентов с адаптированными текстами, повторении разделов и тем. Применение матриц эффективно для опроса студентов. Такой контроль при 100% опросе исключает уклонение студентов от выполнения домашних заданий.

Систематическая проверка знаний имеет большое воспитательное значение. Она дисциплинирует студентов, убеждает в необходимости готовиться к каждому занятию, повышает текущую успеваемость и занятость студентов полезным делом.

Применение матричного метода разнообразит учебный процесс, делает его более интенсивным, методически гибким, увеличивает время на самостоятельную работу студентов, сокращает время на повторение и закрепление, позволяет установить обратную связь между преподавателем и студентом, являясь в то же время простым, широко доступным, обеспечивающим документирование результатов.

Матричный метод может быть распространен и использован для проведения контрольных работ и зачетов. Для этого следует увеличить число вопросов в каждом варианте.

Постоянный контроль студентов необходим и особенно важен в начальном периоде обучения, когда студенты-ино-

странцы должны усвоить химическую лексику на русском языке.

Матричный метод эффективен и для проверки готовности к выполнению лабораторных работ. Эта проверка проводится в начале занятия, в результате чего студент получает доступ к выполнению работы.

Приведем один из вариантов проверки знаний студентов перед лабораторной работой на тему: «Электролитическая диссоциация».

№ п.п.	Вопросы	Ответы
1. Какой раствор не является электролитом?	а) NaOH	а) NaOH
	б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	в) NaCl	в) NaCl
	г) C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	г) C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>
	д) CH <sub>3</sub> COOH	д) CH <sub>3</sub> COOH
2. Электропроводность какого раствора больше?	а) 20%	а) 20%
	б) 5%	б) 5%
	в) 15%	в) 15%
	г) 10%	г) 10%
3. Закончить уравнение реакции, которая идет до конца (в молекулярной форме)	а) FeCl <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> →	а) FeCl <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> →
	б) FeCl <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →	б) FeCl <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →
	в) FeCl <sub>3</sub> + KOH →	в) FeCl <sub>3</sub> + KOH →
	г) FeCl <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub> →	г) FeCl <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub> →
4. Закончить уравнение реакции, которая идет в одну сторону (в молекулярной и ионной форме)	а) CuCl <sub>2</sub> + NaNO <sub>3</sub> →	а) CuCl <sub>2</sub> + NaNO <sub>3</sub> →
	б) NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →	б) NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →
	в) Cu(OH) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →	в) Cu(OH) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →
	г) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaNO <sub>3</sub> →	г) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaNO <sub>3</sub> →
	д) AgNO <sub>3</sub> + NaCl →	д) AgNO <sub>3</sub> + NaCl →
5. Закончить уравнение реакции в результате которой образуется газобразное соединение (в молекулярной и ионной форме)	а) NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →	а) NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →
	б) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl →	б) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl →
	в) NaNO <sub>3</sub> + HCl →	в) NaNO <sub>3</sub> + HCl →
	г) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KNO <sub>3</sub> →	г) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KNO <sub>3</sub> →

Как показал опыт, материал обзорного, описательного характера программировать нецелесообразно.

Об эффективности применения матриц можно судить по следующим примерам. При изучении классов неорганических соединений в экспериментальных группах на всех занятиях применялись матрицы обучающего характера, в контрольных группах они не применялись. Результаты письменной контрольной работы, проведенной традиционным методом после изучения всего раздела, представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, число полных и правильных ответов в экспериментальных группах значительно выше, чем в контрольных (156 против 81 или 67,8% против 35,5%).

При изучении раздела «Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. Строение атома» в экспериментальных группах матрицы применялись

Таблица 1

 Анализ результатов контрольной работы по разделу:  
 «Классы неорганических соединений»

Группы	Число сту- лентов	Число от- ветов	Полный правильный ответ		Неполный и неточный ответ		Неправиль- ный ответ		Отсутствие ответа	
			Число отве- тов	%	Число отве- тов	%	Число отве- тов	%	Число отве- тов	%
Эксперимен- тальные	46	230	156	67,8	44	19,1	30	13,1	—	—
Контроль- ные	46	230	81	35,5	70	30,4	67	29,2	12	5,2

## Контрольная работа

## В а р и а н т 3

 Дата \_\_\_\_\_ группа \_\_\_\_\_  
 Студент \_\_\_\_\_ страна \_\_\_\_\_

№ вопроса	Вопросы	Ответы			
		I	II	III	IV
1	Какой порядковый номер имеет элемент V периода VI группы побочной подгруппы?	73,	83,	42,	52
2	Какой элемент имеет более сильные металлические свойства?	Cs,	Au,	K,	Ca
3	У какого элемента неметаллические свойства выражены сильнее?	Se,	Br,	I,	S.
4	Сколько энергетических уровней в атоме элемента № 83?	2	3	4	5
5	Атом какого элемента имеет электронную формулу: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$	Li	Na,	K,	Mg
6	Атомы какого элемента имеют такую структуру: $\begin{array}{ c } \hline \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \\ \hline \downarrow \uparrow \\ \hline \end{array}$	N,	O,	F,	C
7	Сколько нейтронов в ядре атома $^{55}_{25}\text{Mn}$	25	30	35	55
8	Какие 2 атома являются изотопами?	$^{54}_{26}\text{Fe}$ $^{56}_{26}\text{Fe}$	$^{40}_{20}\text{Ca}$ $^{40}_{18}\text{Ar}$	$^{64}_{29}\text{Cu}$ $^{65}_{30}\text{Zn}$	$^{39}_{19}\text{K}$ $^{40}_{20}\text{Ca}$
9	Какие 2 иона имеют одинаковое число алетронов?	$\text{Ca}^{+2}$ и $\text{O}^{-2}$	$\text{K}^{+1}$ и $\text{S}^{-2}$	$\text{Na}^{+1}$ и $\text{Cl}^{-1}$	
10	Какой тип химической связи в молекуле HCl?	ион- ная	поляр- ная	водо- род- ная	донорно- акцеп- торная

при закреплении нового материала и для проверки домашних заданий. В контрольных группах матрицы не применялись. После изучения раздела в экспериментальных и контрольных группах была проведена проверочная работа с применением матриц, один из вариантов которой приводится ниже.

О результатах анализа контрольной работы дают представление табл. 2 и рис. 1.

Таблица 2  
Результаты анализа контрольной работы

№ вопроса	Экспериментальные группы					Контрольные группы				
	Всего ответов	Число ответов, %				Всего ответов	Число ответов, %			
		правильные	неправильные	правильные	неправильные		правильные	неправильные		
I	50	47	94	3	6	52	29	55,77	23	44,23
II	50	34	68	16	32	52	22	42,50	30	57,5
III	50	40	80	10	20	52	38	73,07	14	26,93
IV	50	49	98	1	2	52	39	75,0	13	25,0
V	50	40	80	10	20	52	39	75,0	13	25,0
VI	50	50	100	—	—	52	41	78,84	11	21,16
VII	50	46	92	4	8	52	42	80,4	10	19,6
VIII	50	48	96	2	4	52	47	90,4	5	9,6
IX	50	40	80	10	20	52	29	55,77	23	44,23
X	50	38	76	12	24	52	25	48,07	27	51,93
Итого:	500	423	84,6%	77	15,4%	520	351	67,5%	169	32,5%

Судя по графику (рис. 1), в экспериментальных группах, где для закрепления нового материала и проверки домашних

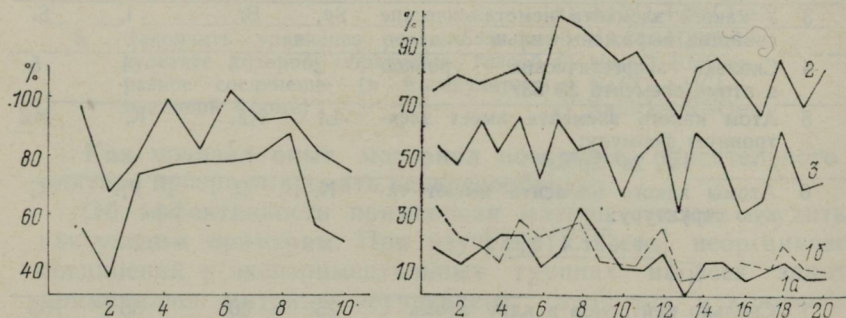


Рис. 1. Сравнение правильных ответов по результатам анализа контрольной работы по разделу «Периодический закон. Строение атома»: 1 — в экспериментальных группах; 2 — в контрольных группах

Рис. 2. Зависимость числа правильных ответов на вопросы программного материала по химии в контрольных и экспериментальных группах: 1 — результаты вступительного собеседования (начальный этап); 1а — в экспериментальных группах; 1б — в контрольных группах; 2 — результаты зачетной работы в экспериментальных группах; 3 — результаты зачетной работы в контрольных группах (завершающий этап)

заданий применялись матрицы, процент усвоения материала выше.

Программированный метод обучения эффективен и на семинарских занятиях, проводимых на третьем и четвертом этапах обучения химии, где он применяется в сочетании с традиционными методами. Благодаря ему преподаватель имеет возможность установить степень усвоения студентами материала лекций — основной формы преподавания на данном этапе. Результаты контрольной матричной проверки усвоения раздела «Металлы» показаны в табл. 3.

Таблица 3

Группы	Число студентов	Число вопросов в матрице	Число ответов	Число ответов, %			
				Правильные		Неправильные	
Экспериментальные	46	10	460	294	81,3	86	18,7
Контрольные	52	10	520	331	63,66	189	36,34

Процент усвоения материала лекций в экспериментальных группах выше, чем в контрольных (81,3% против 63,66%), хотя лекции студентами всех групп слушались в одном потоке.

Как показал опыт, программированный метод обучения химии дает богатый материал, который может быть использован для улучшения учебного процесса. На рис. 2 представлены результаты проверки усвоения программного материала по химии в контрольных и экспериментальных группах.

На оси ординат указан процент правильных ответов на вопросы, которые включают разделы: основные понятия и законы химии (1—4-й); классы неорганических соединений (5—6-й); периодический закон, периодическая система, строение атома, типы химических связей (7—10-й); растворы, теория электрической диссоциации, гидролиз, электролиз, окислительно-восстановительные реакции (11—15-й); металлы и неметаллы (16—17-й); органические соединения (18—20-й). Номера вопросов отмечены на оси абсцисс.

Сравнение данных показывает, что уровень знаний у студентов экспериментальных групп, в которых применялось программированное обучение, значительно выше, чем у студентов контрольных групп.

Следовательно, в группах, где на занятиях применялся матричный метод, число студентов, усваивающих материал, резко повышается.

Контроль качества знаний студентов является не только средством текущей успеваемости, но и стимулом для восприятия.

Матричный метод обучения и контроля целесообразно сочетать с традиционными методами.

Несмотря на положительные стороны матричный метод не лишен недостатков: отсутствие немедленного подтверждения при самоконтроле, а также немедленной связи и реакции преподавателя на ответы студентов. Однако указанные недостатки ни в какой мере не умаляют достоинств и эффективности программированного обучения химии студентов-иностранцев на подготовительном факультете.

УДК 378.147.—302.2

Л. Я. ШАПОВАЛОВА, канд. хим. наук,  
Л. М. ОСАНОВА

### ОБ УРОВНЕ ЗНАНИЙ ХИМИИ АБИТУРИЕНТАМИ ИЗ РАЗВИВАЮЩИХСЯ СТРАН

За последние 20 лет Советский Союз стал одной из крупнейших стран мира по подготовке национальных кадров для зарубежных стран. За эти годы более 100 тысяч иностранных граждан окончили высшие, средние специальные и профессионально-технические учебные заведения, защитили в Советском Союзе кандидатские и докторские диссертации [1].

С каждым годом растет в вузах нашей страны число студентов из развивающихся стран. Как правило, они проходят годичное обучение русскому языку на подготовительных факультетах, созданных в ряде советских вузов.

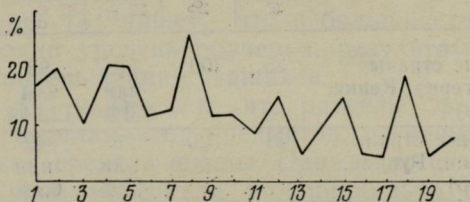
Для определения уровня знаний абитуриентов на подготовительных факультетах проводятся вступительные собеседования по физике, химии, математике, и в зависимости от результатов формируют учебные группы.

Следует отметить, что на подготовительных факультетах вузов не существует единой формы проверки знаний абитуриентов. Проверка знаний по химии на подготовительном факультете Харьковского госуниверситета проводится в форме письменной работы, которая включает вопросы по всем основным разделам современной программы по химии советской средней школы. Абитуриент-иностранец получает карточку с вопросами на языке-посреднике — английском, французском, испанском или на родном — арабском, персидском, греческом. В карточки включены вопросы и упражнения по разделам: «Основные понятия и законы химии» — 4 вопроса и упражнения; «Классы неорганических соединений» — 2; «Периодический закон, периодическая система Д. И. Менделеева, строение атома. Виды химической связи» — 4; «Растворы. Электролитическая диссоциация. Гидролиз. Электролиз. Окислительно-восстановитель-

ные реакции» — 5; «Металлы. Неметаллы» — 2; «Органические соединения» — 3.

Опыт показывает, что на выполнение работы абитуриентами затрачивается 2—2,5 академических часа, что, на наш взгляд, вполне допустимо.

Проверка знаний в форме письменной работы дает нам возможность более глубоко ознакомиться с их уровнем, про-



Стартовый контроль знаний по химии

верить умение абитуриентов применять теоретические знания на практике (в написании уравнений реакций, в выполнении несложных расчетов), выяснить, какие разделы усвоены наиболее слабо, что помогает нам в усовершенствовании методики преподавания химии.

При анализе результатов письменной работы ответы на каждый вопрос оценивались по четырехбалльной системе: 1 — полный и правильный ответ: 1/2 — неполный, неточный ответ: — — ошибочный ответ: 0 — отсутствие ответа.

Общий итог работы выражался в процентах. Типичные ошибки, недочеты знаний анализировались специально. Как показывает график (рисунок), процент полных правильных ответов невысок. Особенно низок уровень знаний по вопросам разделов «Растворы, электролитическая диссоциация. Гидролиз. Электролиз» и «Органические соединения».

Иностранные абитуриенты затрудняются в написании уравнений реакций в ионной форме, не могут определять молярность раствора заданной процентной концентрации, показывают полную беспомощность в составлении уравнений реакций гидролиза солей и схем электролиза растворов и расплавов солей. Многие абитуриенты не изучали органическую химию у себя на родине.

Анализ результатов тестирования по регионам 180 работ по группам стран с одинаковой системой образования представлен в таблице.

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что наиболее подготовлены студенты-иностранцы из англоязычных стран Африки и стран Юго-Восточной Азии, слабо подготовлены — из испаноязычных и франкоязычных стран Африки и стран Латинской Америки.

Анализ результатов тестирования по регионам

№ п. п.	Группы стран	Число работ	Число ответов	Правильный и полный ответ "1"	Неполный, не-правильный ответ "2"	Ошибочный ответ "а"	Отсутствие ответа "0"
1	Англоязычные страны Африки (Нигерия, Кения, Уганда, Гана)	35	700	58 или 8,3%	85 или 12,14%	177 или 25,3%	380 или 54,26%
2	Франкоязычные страны Африки (Мали, Руанда, Сенегал, Того)	31	620	26 или 4,2%	42 или 6,7%	109 или 17,4%	443 или 71,63%
3	Испаноязычные страны Африки (Гвинея-Биссау, Экв. Гвинея)	12	240	3 или 1,25%	14 или 5,81%	30 или 12,5%	173 или 80,44%
4	Страны Ю.—В. Азии (Бангладеш, Индия, Непал, Шри—Ланка)	24	480	98 или 24,14%	82 или 17,1%	60 или 12,5%	240 или 50%
5	Арабские страны (Иордания, ИАР, Сирия Ливан)	42	840	159 или 18,26%	185 или 22,02%	221 или 26,30%	280 или 33,33%
6	Афганистан	15	300	42 или 14%	38 или 12,66%	97 или 32,33%	123 или 41,01%
7	Страны Латинской Америки (Колумбия, Перу, Венесуэла, К.-Рика)	21	420	29 или 6,9%	20 или 4,16%	67 или 14,45%	304 или 74,40%

Изучение литературных источников, журнальных и газетных статей показывает, что основной причиной низкого уровня знаний по естественным дисциплинам, в том числе и по химии, является низкий уровень преподавания этих предметов в большинстве развивающихся стран, отсутствие необходимых учебных помещений, элементарного учебного оборудования, наглядных пособий.

В. А. Кондратьев [2] пишет: «Существующие системы обучения были скопированы с систем, действующих в метрополиях в начале XX века. С тех пор метрополии, повинувшись нуждам общественного развития, провели у себя коренные изменения, но не позаботились осуществить их в Африке... Даже в лучших школах точным наукам не нашлось места в программах, намеренно забывалось, что образование должно способствовать национальному строительству и производительному труду» (с. 119).

А. Г. Бобровский отмечает, что хотя в странах Западной Африки подготовлены новые планы и программы, направленные на связь с окружающей действительностью, на воспитание

патриотизма, но составлены они при участии английских советников, в них чувствуется влияние педагогических идей, принятых в Англии. Ведущими предметами остаются религия и английский язык. Учащиеся натаскивают для сдачи экзаменов в ущерб действительных знаний. Они зазубривают, чтобы сдать соответствующие экзамены, но, как правило, забывают таким образом выученный материал. Они остаются невеждами, не смотря на свидетельства.

Н. З. Абдулаев [3] пишет, что в большинстве малийских школ очень низкий уровень обучения, результатом чего является и низкий уровень знаний учащихся.

М. Акмалов [4] указывает, что разделы физики и химии соответствуют разделам этих предметов, изучаемых в старших классах советской средней школы. Однако по своему научному уровню содержание материала принципиально отличается от содержания соответствующих дисциплин в школах социалистических стран. В учебниках, в учебных пособиях и на лекциях не анализируются явления природы и общества. Некоторые положения преподаются, как готовые выводы и правила, которые учащиеся вынуждены просто заучивать. Мало внимания уделяется опытному изучению основ наук, связи теории с практикой.

Т. М. Кухтина [5] отмечает, что большинство учителей не знакомо с методикой преподавания: занятия, как правило, не сопровождаются демонстрацией наглядных пособий и опытов.

Профессиональная подготовка афганских учителей слабая: более 50% учителей начальных школ и 90% преподавателей средних школ, согласно оценке министерства просвещения, не имеют достаточной педагогической подготовки, общеобразовательный уровень педагогического персонала также недостаточен. Из 11,8 тысяч преподавателей, работающих во всех типах учебных заведений (исключая высшие), около 6000 имели неполное среднее и начальное образование или вообще не учились в школе (с. 109).

В ряде стран Латинской Америки доля недипломированных учителей намного превышает половину. В Боливии их 80%, в Колумбии — 70%, в Эквадоре — 60%. По данным министерства просвещения Венесуэлы, не имеют дипломов 65% учителей, из них 90% окончили только среднюю школу, а 4,5% не окончили даже полного курса начальной школы [6]. Что касается качества подготовки, которую дает средняя школа стран Латинской Америки, в литературе по данному вопросу имеется множество свидетельств о неблагоприятном положении.

Следовательно, полученный нами результат вступительного тестирования носит не случайный характер, а вполне закономерный и объективный. Такая форма проверки знаний на подготовительном факультете целесообразна, а ее результаты необходимы для составления рабочих планов занятий по химии:

в них акцентируется внимание на те разделы, по которым отмечается наибольшее число неправильных ответов.

**Список литературы:** 1. *Ширинский А. Е.* СССР и страны «третьего мира», сотрудничество в области образования. — Сов. педагогика, 1975, № 6, с. 132—140. 2. *Кондратьев Б. А.* Национальные кадры и прогресс Африки. — Сов. педагогика, 1969, № 7, с. 119—121. 3. *Абдулаев Н. З.* Проблемы и трудности развития образования в Мали. — В кн.: Социально-политические проблемы всеобщей истории. — М., 1967, с. 60—64. 4. *Акмалов М. О.* О системе народного образования в Пакистане. — В кн.: Вопросы истории педагогики и школы. Пятигорск, 1972, с. 39—46. 5. *Кухтин Т. И.* Афганистан. — В кн.: Просвещение и подготовка национальных кадров в странах Востока. — М., 1971, с. 56—69. 6. *Беляев В. П.* Латинская Америка: Народное просвещение и проблемы социально-экономического развития. — М.: Наука, 1971. — 226 с.

УДК 62—50

В. И. ПОТРАШКОВ, канд. техн. наук,  
А. И. КУЗНЕЦОВА, Р. Ф. ПОПОВА

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ В АММОНИЗАТОРЕ-ГРАНУЛЯТОРЕ

Существует несколько методов гранулирования в зависимости от физико-химических свойств исходных материалов, технических требований, предъявляемых к гранулам, и экономических соображений. Наиболее перспективным из них является окатывание во вращающемся аппарате моношихты, увлажняемой водой.

Цель данной работы — на базе общих теоретических основ гранулирования минеральных удобрений разработать математическое описание процессов гранулирования методом окатывания, провести экспериментальные исследования в лабораторных и промышленных условиях и получить методику расчета грансостава.

Исследования проводились в лаборатории технологии минеральных удобрений НИУИФ на барабанном грануляторе диаметром 350 мм при скорости вращения 50 об/мин. В барабан загружали гранулы ретур и порошок хлористого калия, слой прогревали газовой горелкой до заданной температуры, после чего пневматической форсункой распыляли предварительно приготовленный плав аммиачной селитры и пульпу аммофоса.

При гранулировании выдерживали требуемую температуру и влажность шихты. После окатывания продукт выгружали и рассеивали.

С целью исследования роста гранул в широком диапазоне изменения размеров проводили многократное орошение жид-

костью, сохраняя постоянное соотношение Ж:Т. После каждого цикла орошения определяли средний диаметр гранулы.

Для проверки роста отдельных гранул в непрерывном процессе помещали в слой меченые частицы, которые после каждого цикла измеряли под микроскопом. Для следующего орошения готовился слой того же веса с начальным эквивалентным

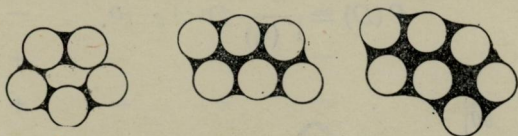


Рис. 1. Образование гранул в присутствии увлажнителя

диаметром частиц, после удаления крупных и добавления мелких частиц.

По результатам опытов определился следующий механизм гранулообразования: при окатывании в барабанном грануляторе частицы равного и меньшего размера слипаются, т. е. происходит агломерация (рис. 1). Гранулы растут также в результате кристаллизации на поверхности гранул жидкости, т. е. идет

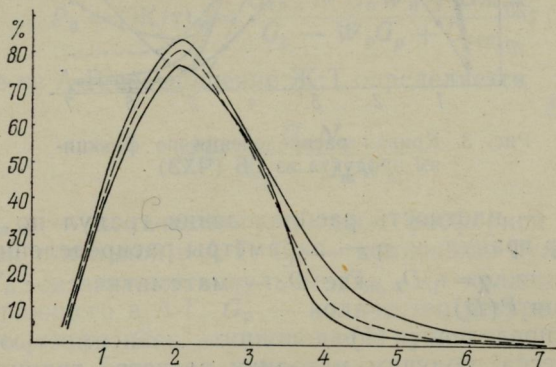


Рис. 2. Кривая распределения по фракциям продукта из СБ (ВПОМУ)

наслаивание. В обоих случаях адгезионные силы возникают за счет жидкой фазы, подаваемой в гранулятор. Соотношение явлений агломерации и кристаллизации зависит от параметров процесса и определяет гранулометрический состав продукта.

Экспериментальное обследование цеха аммофоса ВПОМУ и цеха НАФ ЧХЗ проводилось в два этапа: 1 — пассивный эксперимент, по результатам которого были получены статистические характеристики процесса; 2 — активный эксперимент — для идентификации зависимости грансостава от входных параметров.

Обследоване цеха на первом этапе длилось 5 сут при снятии показаний через 1/2 ч при двухсменной работе эксперимента-

торов. В выборку данных не включали значения параметров при редких нарушениях технологического режима (пуск, останов и т. д.).

Эмпирические ряды распределения продукта из СБ по фракциям приведены на рис. 2, 3. Они аппроксимируются гамма распределением вида

$$P(D) = \frac{\chi^\eta}{\Gamma(\eta)} D^{\eta-1} e^{-\chi D}. \quad (1)$$

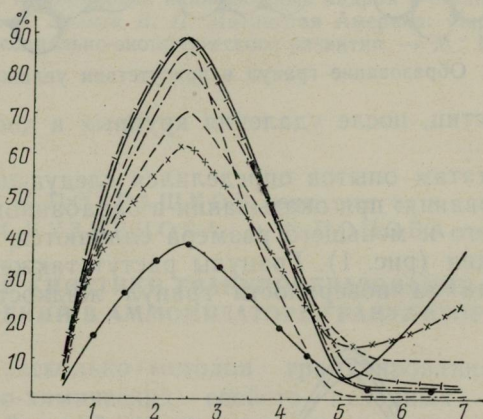


Рис. 3. Кривая распределения по фракциям продукта из СБ (ЧХЗ)

Здесь  $P(D)$  — плотность распределения гранул по размерам;  $D$  — диаметр гранул;  $\chi, \eta$  — параметры распределения;  $\Gamma(\eta)$  — гамма функция,  $\chi = \eta/\bar{D}$ , где  $\bar{D}$  — математическое ожидание распределения  $P(D)$ .

Если распределение (1) дополнить зависимостью от параметров процесса, получим методику расчета гранулометрического состава продукта [2]. Для решения этой задачи был проведен активный эксперимент.

Матрица планирования (типа 23) приведена в таблице, где  $G_p, G_{п}, G_a$  — расходы соответственно ретура, пульпы и жидкого аммиака на входе в аммонизатор-гранулятор.

В результате обработки экспериментального материала установлено, что при полученных динамических характеристиках, определяемых диаметром, числом оборотов, коэффициентом заполнения барабана и времени окатывания, средний диаметр гранул продукта зависит от влажности шихты, размера и количества ретура.

Однако, как показано в работе [1], движущая сила процесса гранулирования целиком определяется величиной  $J:T$  на поверхности частиц.

Матрица планирования $\bar{x}(x_1, x_2, x_3)$							Вектор выхода $Y = \bar{D}_{ГР}$
$G_p$ $x_1$	$G_{II}$ $x_2$	$G_a$ $x_3$	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	
—	—	—	+	+	+	—	
+	—	—	—	—	+	+	
—	+	—	+	—	—	—	
+	+	—	+	—	—	—	
—	—	+	+	—	—	+	
+	—	+	—	+	—	—	
—	+	+	—	—	+	—	
+	+	+	+	+	+	+	

На входе в аммонизатор-гранулятор (А-Г)

$$P_0 = (Ж/Т)_0 = \frac{G_{св.к} + G_{II}W_{II} + G_{ж.а}}{G_p - W_p G_p + G_{сop}}$$

на выходе из А-Р соотношение Ж:Т определяется

$$P = \frac{G_{III}N_{III}}{G_{III} - G_{III}W_{III}}$$

Здесь  $G_{св.к}$  — количество свободной фосфорной кислоты, поступающей с пульпой в А-Г;  $G_{II}$  — количество пульпы на входе в А-Г;  $W_{II}$  — влажность пульпы;  $G_{ж.а}$  — количество жидкого  $N_3$ , поступающего в А-Г;  $G_p$  — количество ретура в А-Г;  $W_p$  — влажность ретура;  $G_{сop}$  — сухая часть пульпы.

Для расчета  $\bar{D}$  получена формула

$$\bar{D}_{III} = D_p \exp \left[ A \left( \frac{G_{св.к} + G_{II}W_{II} + G_{ж.а}}{G_p - W_p G_p + G_{сop}} - \frac{G_{III}W_{III}}{G_{III} - G_{III}W_{III}} \right) \right] \quad (2)$$

Методом наименьших квадратов идентифицирован коэффициент  $A=3,978$ . При переходе от одного стабильного режима к другому (в случае резкой смены производительности) коэффициент  $A$  необходимо адаптировать.

Полученная зависимость грансостава (2) продукта в совокупности с балансовыми уравнениями адекватно описывает процесс гранулообразования сложных удобрений (рис. 4).

Таким образом, рассмотрение физико-химических основ процесса гранулирования показало, что рост гранул происходит за счет агломерации и кристаллизации на поверхности гра-

нул жидкости. Соотношение явлений агломерации и кристаллизации зависит от влажности шихты, размера и количества ретура. Получена зависимость от параметров процесса, проведена ее идентификация на реальном объекте. Разработана методика расчета грансостава продукта. Оценка соответствия экс-

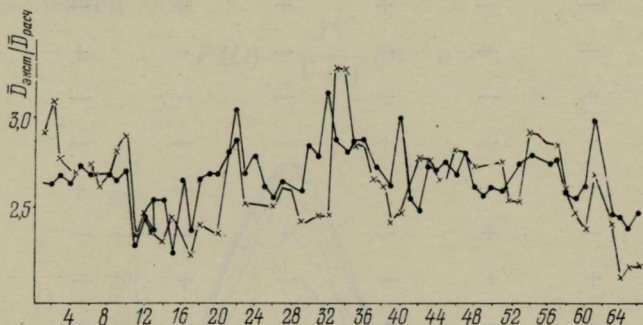


Рис. 4. Экспериментальные (—x—) и расчетные (—•—) точки грансостава продукта после СБ

периментальных и расчетных данных показала, что предложенная структура модели процесса гранулирования отражает основные свойства гранулирования фосфатных шихт. Результаты работы дают возможность использовать полученную методику для прогнозирования грансостава, для поддержания стабильного режима в цехе, а также позволяют рекомендовать для использования в подсистеме оптимизации цеха сложных удобрений в АСУ ТП.

**Список литературы:** 1. *Классен П. В., Гришаев И. Г.* Исследование процессов гранулирования различными методами. — В кн.: *Химия в промышленности и сельском хозяйстве*. М., 1977, с. 10—17. 2. *Классен П. В.* Исследование и совершенствование процессов гранулирования минеральных удобрений: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М., 1978. — 10 с.

УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,  
Т. КЛЕЙНЕРТ, Н. Н. ГРИЦЕНКО

#### ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИОКСАНА В ВОДЕ, МЕТАНОЛЕ, АЦЕТОНЕ И $CCl_4$

Исследование свойств смешанных растворителей, в состав которых входит диоксан, является актуальной задачей [1]. По описанной ранее методике [2] нами измерены плотности растворов диоксана в воде, метаноле, ацетоне и  $CCl_4$  при  $20^\circ C$  в широком диапазоне концентраций. Рассчитаны избыточный

молярный объем растворов  $V^E$  [3], кажущийся и парциальный молярные объемы диоксиана в воде, метаноле, ацетоне и  $CCl_4$ , а также  $V$ -объем  $(1000 + mM_2)$  г раствора, где  $m$  — моляльность,  $M_2$  — относительная молекулярная масса диоксиана.

Величина  $V$  линейно зависит от моляльности  $m$ . Коэффициент корреляции  $r$  [4] между этими величинами, а также полученные по методу наименьших квадратов параметры линейных зависимостей представлены в таблице.

Система	$V = am + b$		$r$	$\epsilon$ [5]	$\text{tg } \nu$
	$a$	$b$			
Вода — диоксан	83,320	1001,8	0,9984	80,18	—
Метанол — диоксан	84,433	1263,2	0,9995	33,00	1,83
Ацетон — диоксан	84,432	1264,6	0,9998	21,24	1,25
$CCl_4$ — диоксан	85,182	627,3	0,9999	2,24	1,17

Параметр  $a$  соответствует парциальному молярному объему диоксиана. Он зависит от природы растворителя и не зависит от концентрации. По мере повышения диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  парциальный молярный объем диоксиана падает. Во всех растворителях (воде, метаноле, ацетоне,  $CCl_4$ )

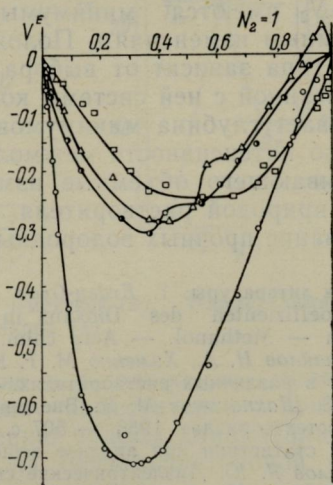
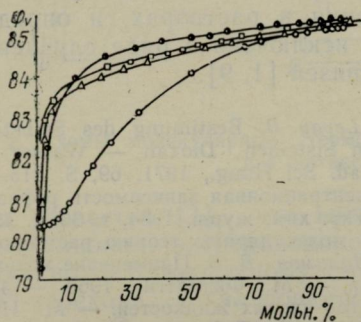


Рис. 1. Концентрационная зависимость кажущегося молярного объема диоксиана  $\varphi_v$  в воде (1), метаноле (2), ацетоне (3),  $CCl_4$  (4)

Рис. 2. Концентрационная зависимость избыточного молярного объема растворов диоксиана  $V^E$  в воде (1), метаноле (2), ацетоне (3),  $CCl_4$  (4)

с ростом концентрации диоксиана кажущийся молярный объем его растет (рис. 1). В метаноле, ацетоне и  $CCl_4$  концентрационный ход кажущегося молярного объема диоксиана растет качественно одинаково: сначала резко, затем идет пологий линейный участок. Чем выше диэлектрическая проницаемость раст-

ворителя, тем больше тангенс угла наклона линейного участка (таблица), тем более существенны объемные изменения в растворах.

Своеобразна концентрационная зависимость кажущегося молярного объема диоксана в воде. Обычно на зависимости кажущегося молярного объема неэлектролита при небольших его добавках к воде наблюдается минимум [6], который связывают с глубоким влиянием на структуру воды (либо со стабилизацией, либо с разрушением). В системе диоксан — вода минимум отсутствует. Зависимость  $S$ -образная. При содержании диоксана в смеси примерно до 8 мольн. % кажущийся молярный объем диоксана практически не изменяется, затем он возрастает, причем в случае до 30 мольн. % диоксана в смеси — довольно резко. Из-за ажурной структуры воды, близости радиусов молекул воды ( $1,38 \text{ \AA}$  [11]) и диоксана ( $1,52 \text{ \AA}$  [8]), а также малого дипольного момента у последнего в первый момент, вероятно, существенных объемных, а следовательно, и структурных изменений нет.

Значения избыточного молярного объема (рис. 2) отрицательны, т. е. в растворах наблюдается сжатие. На кривых  $V^E-N_2$  имеются минимумы, соответствующие наибольшим объемным изменениям. Положение минимумов на графиках такого типа зависит от выбора единиц измерения концентраций и связанной с ней системы координат, поэтому больший интерес вызывает глубина минимумов. Она, очевидно, дает представление об интенсивности межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего объемные изменения в растворах, и определяется природой растворителя. Не исключено в ряде случаев образование прочных водородных связей [1, 9].

**Список литературы:** 1. Erdely-Gruz T., Levay B. Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten des Dioxans in den Systemen Dioxan — Wasser und Dioxan — Methanol. — Acta chim. Acad. Sci Hung., 1971, 69, S. 215—220. 2. Измайлов Н. А., Хищенко М. Т. Концентрационная зависимость рефракции кислот в различных растворителях. — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 1266—1274. 3. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: Гостехтеориздат, 1956. — 507 с. 4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. — М.: Физматгиз, 1960. — 430 с. 5. Ахалов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. — М.: Изд-во стандартов, 1972, — 412 с. 6. Самойлов О. Я., Рабинович М. Б., Дудникова К. Т. О влиянии добавок второго компонента на структуру жидкости. — Журн. структ. химии, 1965, т. 6, с. 768—770. 7. Скрышевский А. Ф. Рентгенография жидкостей. — Киев: Изд-во Киевск. ун-та, 1960. — 124 с. 8. Хищенко М. Т., Клейнерт Т., Грищенко Н. Н. Исследование способности молекул диоксана к поляризации в различных растворителях. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 2403—2405. 9. Малышев В. М. Исследования водородной связи спектроскопическими методами. — Успехи физ. наук, 1957, т. 63, с. 323—353.

В. Г. МИТИНА, канд. хим. наук

### ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 4- И 4'-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ХАЛКОНОВ

В целях развития идеи о связи спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств молекул с относительным расположением их электронно-возбужденных состояний были изучены фотохимические свойства халкона с заместителями различной электронной природы в  $\pi$ -сопряженной системе моле-

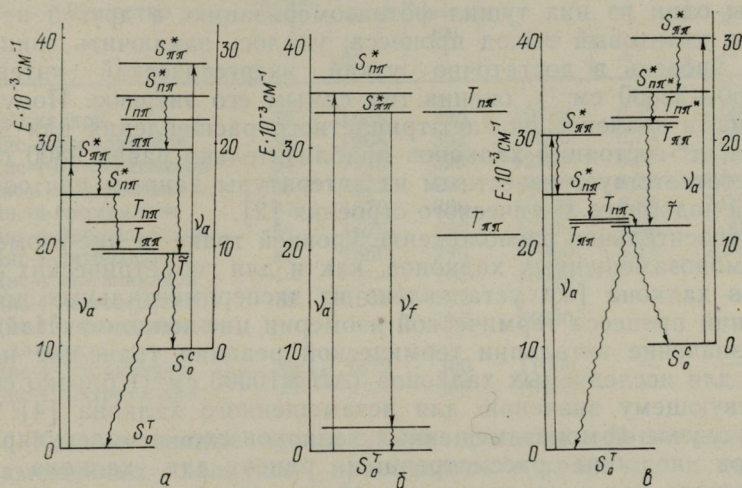


Рис. 1. Схемы молекулярных термов 4-метокси-(а), 4-диметиламино-(б) и 4'-метаксихалкона (в)

кулы. Известно [1], что введение в 4-положение молекулы транс-халкона электронодонорных заместителей приводит к заметному батохромному смещению полосы длинноволнового  $\pi$ ,  $\pi^*$ -перехода, локализованного на бензальацетоновой части молекулы. Электронодонорный заместитель в 4'-положении оказывает влияние лишь на полосы ацетофенонового фрагмента, практически не изменяя положения длинноволновой «бензальацетоновой» полосы. Это является следствием специфического строения молекул халконов, состоящих из двух слабо взаимодействующих кросс-сопряженных фрагментов. Полосы  $n$ ,  $\pi^*$ -переходов под влиянием электронодоноров в 4-положении оказываются перекрытыми батохромно смещенными интенсивными длинноволновыми  $\pi$ ,  $\pi^*$ -полосами.

Для выяснения механизма фотоизомеризации исследуемых халконов по данным электронных спектров поглощения их

геометрических изомеров построены схемы синглетных возбужденных состояний (рис. 1). При построении триплетных уровней значение  $S$ ,  $T$ -расщепления для  $n$ ,  $\pi^*$  состояний было принято равным  $2500 \text{ см}^{-1}$  [2]. Положение нижних триплетных  $\pi$ ,  $\pi^*$  уровней замещенных халконов ввиду отсутствия фосфоресценции у этих веществ определяли из экспериментов по тушению фотоизомеризации (уменьшению квантовых выходов) веществами с известным положением их триплетных уровней [3]. В качестве тушителей использовались нафталин,  $\alpha$ -метил-,  $\alpha$ -бромнафталин, дифенил, флуорен, проявляющие фотоустойчивость в условиях эксперимента и не взаимодействующие с исследуемыми халконами. Подбирая тушители таким образом, чтобы один из них тушил фотоизомеризацию, а другой не изменял квантовый выход процесса, удалось заключить триплетный уровень в достаточно узкий энергетический интервал ( $21250\text{--}22800 \text{ см}^{-1}$ ), оценив тем самым его энергию. Полученное нами значение синглет-триплетного расщепления для нижних  $\pi$ ,  $\pi^*$ -состояний халконов приблизительно равно  $9800 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует известным из литературы данным для соединений подобного химического строения [2].

Относительное расположение уровней транс- и цис-изомеров для монозамещенных халконов, как и для геометрических изомеров халкона [4], установлено из экспериментальных исследований процесса термической изомерии цис-халконов. Найденное значение энтальпии термической реакции транс-цис перелома для исследуемых халконов ( $\Delta H \cong 10000 \text{ см}^{-1}$ ) близко соответствующему значению для незамещенного халкона [4].

В случае  $4^1$ -монозамещенных халконов схемы молекулярных термов подобны рассмотренным ранее для халкона [4], поскольку, как уже отмечалось выше, заместитель в  $4^1$ -положении слабо возмущает длинноволновую полосу, принадлежащую бензальацетоновому фрагменту.

Построенные молекулярные диаграммы синглетных и триплетных состояний различной орбитальной природы (рис. 1) вполне объясняют триплетный механизм фотоизомеризации монозамещенных халконов. Эффективное заселение триплетного состояния подтверждает отсутствие флуоресценции у этих веществ, вызванное большой вероятностью интеркомбинационной конверсии  $S_n\pi^* \rightarrow T\pi$ ,  $\pi^*$ . Отмеченное выше тушение фотоизомеризации акцепторами триплетной энергии также убедительное доказательство триплетной природы фотоактивного состояния. В пользу триплет-триплетного переноса энергии как причины тушения фотоизомеризации халконов свидетельствует появление сенсibilизованной фосфоресценции тушителя при селективном ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ) возбуждении молекул исследуемых халконов.

Отсутствие фотоизомеризации у 4-диметиламинохалкона, как видно из приведенной для этого вещества схемы молекуляр-

ных термов (см. рис. 1, б), по-видимому, связано с инверсией синглетных  $\pi$ ,  $\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -уровней под влиянием сильного электронодонорного заместителя, в результате чего нижним синглетным состоянием уже оказывается состояние  $\pi$ ,  $\pi^*$ -типа. Это приводит к подавлению интеркомбинационной конверсии, появлению флуоресценции и полному отсутствию фотоизомеризации у 4-диметиламинохалкона.

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики 4- и 4<sup>1</sup>-монозамещенных цис-халконов

Вещество	Т. пл., °С	ИК в $\text{CCl}_4$ $\nu_{\text{C=O}}$	УФ		ПМР		
			$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\delta_{\alpha}$ , м. д.	$\delta_{\beta}$ , м. д.	$J_{\alpha,\beta}$ Гц
Цис-халкон	39	1665	295	10400	6,72	7,09	12,0
Цис-4-метилхалкон	36	1668	303	9000	6,73	6,87	12,4
Цис-4-метоксихалкон	34	1670	326	12200	6,57	6,75	12,4
Цис-4-хлорхалкон	68	1672	290	9800	6,78	6,98	12,8
Цис-4-бромхалкон	67	1672	300	10800	6,85	7,07	12,0
Цис-4-формилхалкон	51	1675	282	17800	7,06	7,30	12,0
Цис-4-нитрохалкон	82	1660	296	17000	7,11	7,25	12,4
Цис-4 <sup>1</sup> -метилхалкон	—	—	282	13000	—	—	—
Цис-4 <sup>1</sup> -метоксихалкон	32	1665	282	17400	—	—	—
Цис-4 <sup>1</sup> -диметиламино- халкон	—	—	330	24600	—	—	—
Цис-4 <sup>1</sup> -хлорхалкон	32	1672	300	11000	—	—	—
Цис-4 <sup>1</sup> -нитрохалкон	—	—	300	10000	—	—	—

Количественные исследования процесса фотоизомеризации замещенных халконов проводились в транс-цис и цис-транс направлениях (табл. 1). Из данных этой таблицы видно, что электронодонорные заместители уменьшают значения эффективных констант скорости фотоизомеризации, а электроноакцепторные вызывают противоположный эффект. Наблюдаемый характер изменений эффективных констант скорости изомеризации под влиянием заместителей можно считать вполне закономерным, если учесть, что вероятность фотоизомеризации зависит от порядка «этиленовой» связи в состоянии, ответственном за данный фотохимический процесс. Для исследуемых халконов таковым является триплетное состояние  $\pi$ ,  $\pi^*$ -типа. В этом состоянии происходит увеличение порядка «этиленовой» связи при введении электронодонорных заместителей в 4- и 4<sup>1</sup>-положения молекулы, о чем свидетельствует проведенный нами расчет по методу ППП [5]  $\pi$ -электронной структуры молекул указанных веществ в триплетном состоянии ( $P_{\text{с=с}}^T$  для халкона, 4-метоксихалкона, 4-диметиламинохалкона, 4<sup>1</sup>-метоксихалкона, 4<sup>1</sup>-аминохалкона и 4<sup>1</sup>-диметиламинохалкона соответственно равен 0,440; 0,505; 0,570; 0,440; 0,551; 0,568).

Сказанное подтверждает обнаруженная удовлетворительная корреляция эффективных констант скорости фотоизомеризации халконов, замещенных в 4-положении бензольного кольца, с  $\sigma_c$ -константами, характеризующими мезомерный эффект заместителей (рис. 2). Возможность использования для корреляции эффективных констант скорости вместо более оправданных, но трудно определяемых первичных констант скорости процесса  $\tilde{T} \rightarrow S_{\text{цис}}^{\circ}$  основана на том, что в рассматриваемой схеме процесса

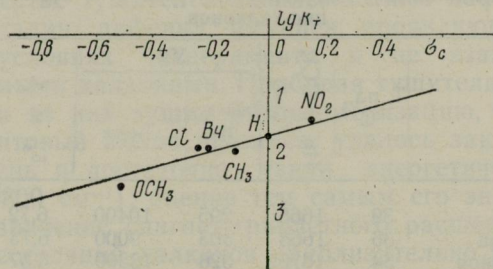


Рис. 2. Корреляционная зависимость эффективных констант скорости фотоизомеризации транс-халконов, замещенных в 4-положении бензольного кольца, с  $\sigma_c$ -константами заместителей

фотоизомеризации халконов [4] именно этот переход является стадией, определяющей скорость всего фотохимического процесса.

Наблюдаемая корреляционная зависимость свидетельствует о зависимости реакционной способности при фотоизомеризации от электронной структуры основного состояния молекулы халкона.

Отсутствие подобной корреляции для 4<sup>1</sup>-замещенных халконов говорит о сложном трансмиссионном характере бензоильного фрагмента.

*Экспериментальная часть.* Исследуемые транс-халконы синтезированы обычным методом кротоновой конденсации соответствующих альдегидов и кетонов [6] и очищены хроматографически на окиси алюминия до постоянства спектров поглощения. Цис-изомеры получены фотохимически [4]. Цис-структура и чистота выделенных веществ подтверждались ИК и ПМР спектрами (табл. 2). Обращает на себя внимание яркая желтолимонная окраска кристаллов цис-халконов, хотя в растворах эти вещества совершенно бесцветны. Возможно, это связано с тем, что при образовании кристаллов цис-изомеров происходит некоторое уплотнение молекул, в результате которого улучшается перекрывание  $\pi$ -орбиталей и создаются более благоприятные условия для развития обшомолекулярных электронных

## Кинетические характеристики процессов фотоизомеризации 4-и

4<sup>1</sup>-монозамещенных халконов.  $T \xrightleftharpoons{h\nu} C^*$ 

Вещество	$\Phi_T$	$\Phi_C$	$k_T \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_C \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\bar{K}_T$	$\bar{K}_C$	% цис при равновесии	$\Sigma\Phi$
Халкон	0,54	0,40	15,4	4,4	3,50	0,29	77,8	0,94
4-метилхалкон	0,52	0,31	9,8	2,4	4,07	0,25	80,3	0,77
4-метоксихалкон	0,50	0,27	2,4	1,0	2,31	0,43	69,7	0,77
4-аминохалкон			Плохо изомеризуется					
4-диметиламинохалкон			Не изомеризуется					
4-хлорхалкон	0,48	0,15	11,7	1,1	10,63	0,09	91,4	0,63
4-бромхалкон	0,45	0,27	11,4	2,3	4,88	0,21	83,0	0,72
4-формилхалкон	0,57	0,19	11,4	1,9	5,78	0,17	85,2	0,86
4-нитрохалкон	0,59	0,32	30,9	4,8	6,44	0,16	86,6	0,91
4 <sup>1</sup> -метилхалкон	0,39	0,46	6,5	2,9	2,24	0,45	71,0	0,85
4 <sup>1</sup> -метоксихалкон	0,44	0,49	5,3	1,9	2,71	0,37	73,0	0,93
4 <sup>1</sup> -диметиламинохалкон	0,53	0,51	10,1	11,8	0,86	1,17	46,1	1,04
4 <sup>1</sup> -хлорхалкон	0,50	0,43	6,9	2,4	2,93	0,34	74,5	0,93
4 <sup>1</sup> -нитрохалкон	0,47	0,47	5,1	2,6	2,27	0,44	69,4	0,94

\* В изооктане,  $I_\lambda = 3,4 \cdot 10^{14}$  квант/сек·см<sup>2</sup>,  $\lambda_{\text{возб.}} = 313$  нм, 20°C.

переходов, которым естественно соответствуют и более длинноволновые полосы поглощения.

Процесс фотоизомеризации изучался спектрофотометрически на СФ-4А. Облучение образцов производилось монохроматическим светом  $\lambda = 313$  нм, выделяемым стеклянным светофильтром из полного спектра ртутной лампы СВД-120 А. Интенсивность возбуждающего света определялась актинометрически с ферриоксалатом калия. В качестве растворителя использовали изооктан марки «Эталонный». Квантовый выход и кинетические характеристики процесса фотоизомеризации вычислены по формулам, приведенным в работе [4].

Работа выполнена под руководством профессора В. Ф. Лаврушина.

**Список литературы:** 1. Интерпретация электронных спектров поглощения винилогов бензофенона/А. А. Сухорук, О. В. Лаврушина, В. Х. Гриф и др. — Журн. общ. химии, 1978, т. 48, № 2, с. 377—385. 2. Шигорин Д. Н. Электронная структура, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства молекул. — Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 11, с. 2681—2702. 3. Шекк Ю. Б., Алфимов М. В. Положение триплетных уровней некоторых 1- и 2-олефинов. — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, № 3, с. 627—628. 4. Митина В. Г., Задорожный Б. А., Лаврушин В. Ф. К вопросу о механизме и кинетике цис-транс-фотоизомеризации халкона. — Журн. общ. химии, 1975, т. 45, № 12, с. 2713—2720. 5. Jug K. Development of semiempirical metode in the molecular orbital formalism. — Theor. Chem. Acta, 1969, 14, № 2, p. 91—135. Синтез органических препаратов, 1949, т. L, С. 77. 7. Hatchard C. S., Parker C. A. A new sensitive chemical actinometer. 11. Potassium ferrioxalate as a standart chemical actinometer. — Proc. Roy. Soc., 1956, A 235, № 1203, p. 518—536.

## СОДЕРЖАНИЕ

Хименко М. Т., Литинская В. В. Избыточные диэлектрические проницаемости и объемы некоторых смешанных растворителей при разных температурах	3
Литинская В. В., Ткаченко Е. П., Хименко М. Т. Поляризационные свойства растворов метанола и ацетона в воде при разных температурах	7
Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. О взаимодействии хлорида кобальта с карбонатом натрия в водных растворах	9
Колесников В. Н., Золенко Т. А. Интеркалирование дисульфида тантала 7, 7, 8, 8-тетрацианохинодимером	13
Подольнюк В. А., Белоус С. А. Вискозиметрическое, денсиметрическое и диэлькометрическое исследование бинарных смесей нитрометан-этилацетат в интервале температур 5—45°C	16
Пенцова Г. В., Ларина Л. С., Радченко А. П. О регенерации щелочных травильных растворов при помощи добавок нитрата алюминия и окиси кальция	19
Перьков И. Г., Баженова А. Е. Влияние взаимной растворимости фаз и выбор растворителя при изменении параметров кислотно-основных равновесий	24
Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Токарь Л. В., Ты Вьет Шанг. Измерение активности 1-(2-пиридилазо-)-резорцина в водно-солевых растворах методом растворимости и распределения	28
Орлов В. Д., Троян В. Н., Циклические непределные кетоны. VI.* 4-метил-2,6-диарилиден-1-циклогексаноны	30
Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Пивненко Н. С., Лаврушин В. Ф. Синтез и спектральные характеристики 1-арил-3-метил-4-арилиденпирозолонов	33
Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Лаврушина О. В., Подлевская Г. И., Грин Л. М., Лаврушин В. Ф. Исследование электронной проводимости в 1,5-диарилпентадиен-3-олах, диарилденциклоалканаолах и соответствующих им карбатионах	39
Юшко В. К. Синтез и исследование ИК-спектров полимеров $\alpha$ (N-ациламино)-акриловых кислот и их низкомолекулярных аналогов	46
Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Крамаренко Г. И. Изучение физико-химических свойств сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры и синтез на их основе комплексов, содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо- <i>n</i> -крезола	52
Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Заднепровская В. И. Исследование поглощения ионов некоторых металлов комплексами, содержащими группировки азосалициловой кислоты и изо- <i>n</i> -крезола в сополимерах стирола с дивинилбензолом макропористой структуры	56
Толмачев В. Н., Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А. Синтез и инфракрасные спектры поглощения комплексов фенилсемикарбазида и фенилбензонилсемикарбазида с ацетатами переходных металлов	59

Кучук А. Н., Степанченко Т. К. Исследование сорбционных процессов с использованием окисленных бурых углей	62
Грицан Л. Д., Безуглый В. Д. Проницаемость паров воды и хлороформа через полимерные пленки различной химической природы	66
Подгорная Л. М., Мальцева Н. И., Григорьева В. И., Назарова Р. И., Педаш В. Ф., Дрозд А. В., Снагощенко Л. П. Спектрально-люминесцентные характеристики 3-гетарилзамещенных кумарина	68
Гершунс А. Л., Дмитриева Т. Г. Исследования равновесия комплексообразования купра-ионов с некоторыми производными 2,2-дихинолила	73
Грицан Т. И. Определение кинетических параметров реакции термического разложения твердых растворов оксалатов железа [2] и цинка дериватографическим методом	75
Хухрянский В. Г., Макаров В. А., Иевенко Н. В., Прохорова Т. В. Исследование электрохимического поведения сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси	77
Хухрянский В. Г., Макаров В. А., Иевенко Н. В., Прохорова Т. В. Ингибирование коррозии сталей ЭО-100 и Э-11 гексаметафосфатом натрия и тетраборатом натрия в растворе моющего препарата МЛ-51	79
Царенко Н. Я. Количественное определение аймалина в таблетках	81
Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. Программированное обучение химии на подготовительном факультете для иностранных граждан	84
Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. Об уровне знаний химии абитуриентами из развивающихся стран	90
Потрашков В. И., Кузнецова А. И., Попова Р. Ф. Исследование кинетики гранулообразования сложных удобрений в аммонизаторе-грануляторе	94
Хименко М. Т., Клейнерт Т., Гриценко Н. Н. Объемные свойства растворов в воде, метаноле, ацетоне и $CCl_4$	98
Митина В. Г. Фотохимическая цис-транс-изомеризация 4- и 4'-монозамещенных халконов	101

**ВЕСТНИК  
ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
№ 202**

Вопросы физической химии

Выпуск 11

Редактор *А. Л. Алиева*  
Художественный редактор *В. Б. Мартыняк*  
Технический редактор *Л. Т. Момот*  
Корректоры *Н. В. Певко, А. В. Евлахова*

Сдано в набор 25.12.79. Подп. в печать 13.05.80. БЦ 08585. Формат 60×90/16.  
Бумага для глуб. печ. Лит. гарн. Выс. печать. 7 усл. печ. л. 8 уч.-изд. л.  
Тираж 1000 экз. Изд. № 816. Зак. 2241. Цена 1 р. 10 к.

Издательство при Харьковском государственном университете издательского объединения «Вища школа», 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16.  
Харьковская городская типография № 16 Областного управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

УДК 539.171

**Избыточные диэлектрические проницаемости и объемы некоторых смешанных растворов при разных температурах.** Хименко М. Т., Литинская В. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 3—7.

Измерены плотности и диэлектрические проницаемости систем ацетон—вода, метанол—вода, ацетон—метанол в широком интервале концентраций и диапазоне температур 15—60°C. Рассчитаны избыточные диэлектрические проницаемости и объемы растворов. Показано, что на зависимостях этих величин от состава имеются минимумы, положение которых не меняется с изменением температуры.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 539.171

**Поляризационные свойства растворов метанола и ацетона в воде при разных температурах.** Литинская В. В., Ткаченко Е. П., Хименко М. Т. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 7—9.

Измерены плотности, диэлектрические проницаемости и показатели преломления растворов метанола и ацетона в воде в широком интервале концентраций и диапазоне температур 15—60°C. Рассчитаны лоренц-лоренцовская рефракция и поляризация по Дебаю. Рассчитаны коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении  $P=at+b$ , устанавливающим линейную зависимость поляризации от температуры для изоконцентрат.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 546.264+546.73

**О взаимодействии хлорида кобальта с карбонатом натрия в водных растворах.** Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 9—13.

По методу остаточных концентраций, а также путем измерения рН маточного раствора, химического анализа газовой фазы и химического и рентгенографического анализа осадков исследовано взаимодействие одномолярных водных растворов хлорида кобальта и карбоната натрия. Установлено, что характер взаимодействия в системе  $\text{CoCl}_2\text{—NaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$  определяется соотношением реагентов.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 9 назв.

УДК 546.88

**Интеркалирование дисульфида тантала 7, 7, 8, 8-тетрацианохинодимером.** Колесников В. Н., Золенко Т. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 13—15.

Монокристаллы  $2\text{H—TaS}_2$  электрохимически и химически интеркалированы в растворах литиевой соли тетрацианохинодимера. Рентгеноструктурным анализом установлено, что в результате интеркалирования плоские молекулы тетрацианохинодимера размещаются в вандервальсовом промежутке между сэндвичами  $2\text{H—TaS}_2$ , располагаясь своей плоскостью вдоль слоев  $2\text{H—TaS}_2$ .

Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.13

**Вискозиметрическое, денсиметрическое и диэлькометрическое исследование бинарных смесей нитрометан-этилацетат в интервале температур 5—45°C.** Подолянюк В. А., Белоус С. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 16—19.

Проведено исследование вязкости и плотности растворов нитрометан — этилацетат при 5, 15, и 45°C, диэлектрической проницаемости при 5, 15, 35 и 45°C в смесях нитрометан — этилацетат при соотношениях компонентов от 0 до 1 мольной доли через 0,1 мольной доли.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.13

**О регенерации щелочных травильных растворов при помощи добавок нитрата алюминия и окиси кальция.** Пенцова Г. В., Ларина Л. С., Радченко А. П. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 19—24.

Исследовано влияние  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ,  $[CaO]$  и некоторых минеральных кислот на состав «отработанных» щелочных травильных растворов алюминия и его сплавов. Показано, что использование в качестве добавок нитрат алюминия и окись кальция позволяет повысить травильную активность промышленных стоков, образующихся при химическом фрезеровании алюминиевых деталей. Утилизация этих растворов осуществляется с помощью кислот.

Табл. 4. Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 543.422

**Влияние взаимной растворимости фаз и выбор растворителя при измерении параметров кислотно-основных равновесий.** Перьков И. Г., Баженова А. Е. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 24—28.

Для выяснения систематических отклонений в величинах смешанных констант диссоциации и коэффициентов активности нейтральных частиц при их измерении методом распределения, сравнительно с другими методами, проведено определение растворимости и смешанных констант диссоциации 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в водно-солевых растворах (NaCl) и в таких же растворах, насыщенных  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $(C_2H_5)_2O$  и  $C_6H_{13}OH$ . Обнаружено существенное влияние растворимости органических растворителей (кроме  $CCl_4$ ) на измеряемые величины.

Табл. 1. Ил. 3. Список лит.: 7 назв.

УДК 541.8.532.7

**Измерение активности 1-(2-пиридилазо)-резорцина в водно-солевых растворах методом растворимости и распределения.** Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Токарь Л. В., Ты Вьет Шанг. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 28—30.

С учетом кислотно-основных равновесий 1-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) из данных по общей растворимости и коэффициентам распределения методом наименьших квадратов рассчитаны растворимость  $S$  и константа распределения  $P$  нейтральной формы ПАР в водно-солевых растворах для различных ионных сил. Необходимые для расчета константы диссоциации ПАР  $K_1$  и  $K_2$  измерялись спектрофотометрически. Ионная сила, создаваемая NaCl и KCl, изменялась в пределах 0,1—3,0 мол. л<sup>-1</sup>.

Табл. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 542.953.2+543.422+547.515

**Циклические непредельные кетоны. VI.\*4-метил-2,6-диарилиден-1-циклогексаноны.** Орлов В. Д., Троян В. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 30—33.

Методом кротановой конденсации синтезирован ряд 4-метил-2, 6-диарилиден-1-циклогексанонов симметричного и асимметричного строения с  $CH_3$ — $CH_3O$ -,  $N(CH_3)_2$ -, Cl, Br,  $NO_2$ - заместителями в бензилиденовых фрагментах. Методами УФ, ИК и ПМР спектроскопий изучены их спектральные свойства, находящиеся в полном соответствии с конформационным строением молекул.

Табл. 1. Список лит. 8 назв.

УДК 543.422.5.6+547.771

**Синтез и спектральные характеристики 1-арил-3-метил-4-арилденпиразолонов.** Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Пивненко Н. С., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 33—38.

Конденсацией в уксусной кислоте получены соединения общей формулы:  $R_2-C_6H_4-CH=C(CH_3)=N-N(C_6H_4B_1)-CO$ , где  $R_1=-CH_3$ ,  $Bm$ , а  $R_2=H$ ,  $-OCH_3$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-CH_3$ ,  $-Cl$ ,  $-NO_2$ . Измерены УФ-спектры поглощения в циклогексане и этиловом спирте. Проведен анализ наблюдаемых электронных спектров и сделано фрагментарное отнесение полос.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 8 назв.

УДК 547.568+543.422.25

**Исследование электронной проводимости в 1,5-диарилпентадиен-3-олах, диарилденциклоалканах и соответствующих им карбкатионах.** Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Лаврушина О. В. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 39—46.

С целью исследования влияния пяти- и шестичленного циклов, замыкающих часть алифатической цепи карбинолов и карбкатионов, на проводимость электронных эффектов заместителей изучены спектры ПМР 1,5-диарилпентадиен-3-олов и диарилденциклоалканолов в ацетоне и серной кислоте.

Табл. 4. Ил. 1. Список лит.: 11 назв.

УДК 541.64:543

**Синтез и исследование ИК-спектров полимеров  $\alpha$  (N-ациламино)-акриловых кислот и их низкомолекулярных аналогов.** Юшко В. К. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 46—52.

Исследована структура методом ИК-спектроскопии ряда полимеров  $\alpha$ N-ациламино-акриловых кислот, их низкомолекулярных аналогов и производных. Среди них полимеры, у которых  $As=CHCl_2-CO-$  и  $CH_3-CS-$ , не были ранее описаны в литературе. В связи с этим приводятся методики их синтеза.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 12 назв.

УДК 541.64:547.538.141

**Изучение физико-химических свойств сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры и синтез на их основе комплексов, содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо-*n*-крезола.** Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Крамаренко Г. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 52—55.

Описан синтез комплексов, содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо-*n*-крезола, на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры промышленного производства (12/80, 10/100, 15/100, 16/100, 30/100). Оценена степень пористости изучаемых комплексов по величинам насыпного веса, суммарного объема пор, удельной поверхности и набухаемости.

Табл. 3. Список лит.: 8 назв.

УДК 541.64—386:547.538.141

**Исследование поглощения ионов некоторых металлов комплексами, содержащими группировки азосалициловой кислоты и изо-*n*-крезола в сополимерах стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.** Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Заднепровская В. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 56—59.

Приведены результаты предварительных экспериментов по поглощению ионов некоторых металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) комплексами,

содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо-*n*-крезола в сополимерах стирола с дивинилбензолом макропористой структуры промышленного производства.

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 543.42

**Синтез и инфракрасные спектры поглощения комплексов фенолсемикарбазида и фенолбензоилсемикарбазида с ацетатами переходных металлов.** Толмачев В. Н., Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 59—62.

Синтезированы комплексы фенолсемикарбазида и фенолбензоилсемикарбазида с ацетатами меди, никеля и кобальта. Проведен количественный анализ полученных комплексов, установлен состав. Методом ИК-спектроскопии показано, что присоединение ионов металлов происходит к кислороду карбонильной группы и азоту гидразинной группы для комплексов ФСК. При образовании комплексов с ионами металлов ФБСК реагирует в энольной форме.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.1:661.183.3

**Исследование сорбционных процессов с использованием окисленных бурых углей.** Кучук А. Н., Степанченко Т. К. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202, Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 62—66.

Исследованы процессы ионного обмена в растворах на ряде образцов углей-сорбентов украинского и подмосковного месторождения. Обусловлена возможность использования твердых образцов углей с малым содержанием гуминовых кислот в качестве удобрений.

Список лит.: 12 назв.

УДК 547.48

**Проницаемость паров воды и хлороформа через полимерные пленки различной химической природы.** Грицан Л. Д., Безуглый В. Д. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 66—68.

Граvimетрически изучена проницаемость *P* паров воды и хлороформа через полиэтиленовые (марок 10802—020 и 15802—020) и полиимидные пленки. Более высокая проницаемость полиимидных пленок для паров воды обусловлена, по-видимому, различием физико-химической природы, мембран: полиимидные пленки — гидрофильны (благодаря наличию групп >CO), а полиэтиленовые — гидрофобны.

Табл. 1. Список лит.: 4 назв.

УДК 547.78

**Спектрально-люминесцентные характеристики 3-гетарилзамещенных производных кумарина.** Подгорная Л. М., Мальцева Н. И., Дрозд А. В. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 68—72.

Синтезированы арилоксазол- и арилоксадиазолилпроизводные кумарина. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики в растворителях различной полярности.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 543.70

**Исследование равновесия комплексообразования купра-ионов с некоторыми производными 2,2'-дихинолила.** Гершунс А. Л., Дмитриева Т. Г. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 73—75.

Спектрофотометрическим методом исследованы условия комплексообразования ионов меди (I) с некоторыми производными 2,2'-дихинолила определены составы, коэффициенты молярного погашения и концентрационные константы образования комплексов.

Табл. 2. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.17

**Определение кинетических параметров реакции термического разложения твердых растворов оксалатов железа [2] и цинка дериватографическим методом.** Грицан Т. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 75—77.

На установке системы «Паулик Ф., Паулик Е., Эрдей Л.» сняты дериватограммы твердых растворов оксалатов железа и цинка при нагревании со скоростью 12 град/мин в атмосфере аргона. Вычислена константа скорости термического разложения твердых растворов для 377°C по методу Аллахавердлова Г. Р. и Степина Б. Д.

Ил. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 620.193.46

**Исследование электрохимического поведения сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси.** Хухрянский В. Г., Макаров В. А., Иевенко Н. В., Прохорова Т. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 77—79.

Приведенные результаты электрохимического исследования сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах моющего препарата МЛ-51, моноэтаноламина и их смеси. Установлено, что указанные стали корродируют из устойчивого пассивного состояния, причем величины токов для стали Э-11 выше, чем для стали ЭО-100 во всех исследованных растворах.

Ил. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 620.193.46

**Ингибирование коррозии сталей ЭО-100 и Э-11 гексаметафосфатом натрия и тетраборатом натрия в растворе моющего препарата МЛ-51.** Хухрянский В. Г., Макаров В. А., Иевенко Н. В., Прохорова Т. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, с. 79—80.

Изучено влияние добавок гексаметафосфата натрия и тетрабората натрия на коррозию сталей ЭО-100 и Э-11 в растворах моющего препарата МЛ-51. Указанные добавки в качестве ингибиторов рекомендуются для промышленных целей.

Ил. 1. Список лит.: 5 назв.

УДК 543.420.62:547.944./945

**Количественное определение аймалина в таблетках.** Царенко Н. Я. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 81—84.

Выполнено исследование по уточнению условий проведения реакции с целью получения стойкого окрашивания нитрозоаймалина. Изучены спектры поглощения спиртового раствора аймалина и нитрозоаймалина, а также водного раствора нитрозоаймалина в ультрафиолетовой и видимой области на спектрофотометре СФ-4А при концентрации аймалина 10 мкг/мл. Доказано, что в пределах концентраций аймалина от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,6 \cdot 10^{-5}$  г/мл наблюдается зависимость между величиной оптической плотности и количеством взятого алкалоида и построен калибровочный график.

Табл. 1. Список лит.: 11 назв.

УДК 378.147.—302.2

Программированное обучение химии на подготовительном факультете для иностранных граждан. Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 84—90.

Даны примеры вариантов матриц к отдельным темам программы, проведение контрольных и лабораторных работ. Эффективность применения матриц показана анализом результатов работы в контрольных и экспериментальных группах. Сравнение данных показывает, что уровень знаний у студентов экспериментальных групп, в которых применялось программированное обучение, значительно выше, чем у студентов контрольных групп.

Табл. 3. Ил. 2.

УДК 378.147.—302.2

Об уровне знаний химии абитуриентами из развивающихся стран. Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 90—94.

Статья посвящена проверке абитуриентов из развивающихся стран по химии на подготовительном факультете Харьковского госуниверситета проводится в виде письменной работы, включающей вопросы по всем основным разделам современной программы по химии советской средней школы.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 62—50

Исследование кинетики гранулообразования сложных удобрений в аммонизаторе-грануляторе. Потрашков В. И., Кузнецова А. И., Попова Р. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 94—98.

Изучен в лабораторных условиях механизм гранулообразования. Установлены параметры, влияющие на процесс гранулообразования фосфатных шихт, увлажняемых водой. Разработана методика расчета грансостава продукта. Произведена оценка соответствия экспериментальных и расчетных данных.

Ил. 4. Табл. 1. Список лит.: 2 назв.

УДК 539.171

Объемные свойства растворов диоксана в воде, метаноле, ацетоне и  $CCl_4$ . Хименко М. Т., Клейнерт Т., Гриценко Н. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 98—100.

Измерены плотности растворов диоксана в воде, метаноле, ацетоне и  $CCl_4$  при 20°C в широком интервале концентраций. Рассчитаны избыточный молярный объем растворов  $V^E$ , кажущийся и парциальный молярные объемы диоксана в изученных растворителях, а также  $V$ -объем  $(1000 + tM_2)$  г раствора, где  $t$  — моляльность,  $M_2$  — молекулярный вес диоксана.

Ил. 2. Табл. 1. Список лит.: 9 назв.

УДК 541.634:541.14+547.638.7

Фотохимическая цис-транс-изомеризация 4- и 4'-монозамещенных халконов. Митина В. Г. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физической химии, вып. 11. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980, с. 101—106.

Изучена фотохимическая цис-транс-изомеризация 4- и 4'-монозамещенных халконов с заместителями различной электронной природы. Доказана триплетная природа фотохимически активного возбужденного состояния в процессе фотоизомеризации указанных соединений. Спектрофотометрически определены квантовые выходы и кинетические характеристики процессов фотоизомеризации в транс-цис и цис-транс направлениях.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 7 назв.