

РЕФЕРАТЫ

УДК 546.65+543.226+548.734

Синтез и свойства соединений состава $RAVO_5$ / Зенькович Е. Г., Недилько С. А., Скопенко В. В., Ревенко Ю. В. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1011—1013.

Методами химического, термогравиметрического, ИК-спектроскопического и рентгенографического анализов изучено образование соединений состава $RAVO_5$, где $R = Nd, Gd, Y$; $A^{+3} = Al, Ga, Co, Cr, Mn, Fe, Sb$ и $B^{+4} = Mn, Ti, Sn, Zr$, из совместноосажденной шихты путем прокаливания ее на воздухе. Показано образование соединений RMn_2O_5 ($R = Nd, Gd, Y$), $RATiO_5$ ($R = Nd, Gd$; $A = Cr, Mn, Fe$) и $RMnSnO_5$ ($R = Gd, Y$), которое происходит без выделения промежуточных фаз. Определены параметры кристаллических решеток полученных соединений.

Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 9 назв.

УДК 546.815:661.882:536.42

Фазовые превращения при нагревании гидратированного диоксида титана, карбоната свинца и их эквимольных смесей / Двернякова А. А., Новицкая Г. Н., Стеценко В. И., Шимановская В. В. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1014—1017.

Исследован фазовый состав продуктов нагревания гидратированных диоксида титана (рутил и анатаз), карбоната свинца и их эквимольных смесей в интервале температур 150—700°. Определены эмпирические формулы гидратированного рутила $TiO_2 \cdot 0,3 H_2O$ и анатаза $TiO_2 \cdot 0,5 H_2O$. Изучена зависимость кристаллообразования и роста кристаллов титаната свинца от дисперсности исходного диоксида титана. Установлено, что взаимодействие гидратированного карбоната свинца с гидратированным анатазом начинается при более низкой температуре (150°), чем с рутилом (300°). Однако при 700° выход титаната свинца на рутиле выше (100 %), чем на анатазе (98 %).

Ил. 2. Табл. 2. Библиогр.: 12 назв.

УДК 541.182

Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ из водных растворов на каолините / Овчаренко Ф. Д., Потабенко В. С., Вдовенко Н. В. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1018—1020.

Изучена адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) из их водных растворов на каолините. Показано, что основным фактором, определяющим характер процесса адсорбции, является доступность поверхности частиц твердой фазы для молекул НПАВ. На основании комплексного изучения процесса адсорбции, электрокинетических и электрических параметров системы рассмотрено строение модифицирующего слоя на поверхности частиц каолинита.

Ил. 3. Библиогр.: 14 назв.

УДК 541.18

Взаимодействие полярных апротонных соединений с каолинитом и палыгорскитом в толуоле / Вдовенко Н. В. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1021—1028.

Рассмотрение механизма взаимодействия полярных апротонных соединений с минералами жесткой кристаллической структуры комплексом методов (электрокинетического, рентгенографического, ИК-спектроскопического и реологического) показало, что взаимодействие их с частицами минералов сопровождается глубоким изменением строения двойного электрического слоя, а также кристаллической структуры. Показано, что способность к внедрению органических веществ в межслоевую область каолинитов определяется их донорно-акцепторными свойствами (средством к протону). Изучение взаимодействия ДМСО с частицами каолинита путем контроля за изменением дисперсности показало большую разнородность в строении пакетов, а также влияние примесей на прочность в сочленении пакетов.

Ил. 4. Табл. 3. Библиогр.: 19 назв.

УДК 541.183

Особенности сорбции катионов щелочных металлов на аморфной и кристаллических разновидностях гидратированного диоксида титана/Хайнаков С. А., Беляков В. Н., Стрелко В. В.—Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1028—1032.

Изучена сорбция ионов Li^+ , Na^+ и K^+ на различных кристаллических модификациях TiO_2 — анатазе, рутиле и аморфной ГДТ. Различное сорбционное поведение ионов щелочных металлов связывается с представлениями о структурном соответствии центров селективной сорбции неорганических ионитов. Сделан вывод о том, что сорбция катионов щелочных металлов на ГДТ определяется кристаллохимией поверхности образцов, скорее всего наличием в поверхностном слое полостей, образованных различными сочленениями октаэдров TiO_6 .

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 15 назв.

УДК 535.372:541.183:5

Влияние примесных ионов марганца в кремнеземе на спектральные свойства адсорбированных молекул акридинового желтого/Смирнова Н. П., Еременко А. М.—Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1033—1036.

Введение примесного иона Mn^{2+} в матрицу SiO_2 повышает адсорбируемость акридинового желтого за счет вклада специфического взаимодействия красителя с примесным ионом. Молекулы красителя образуют люминесцирующие комплексы с ионами Mn^{2+} , находящимися в обменном состоянии. Происходит также энергетическое взаимодействие красителя с ионами Mn в матрице SiO_2 , которое сопровождается сильным гипсохромным сдвигом спектра люминесценции акридинового желтого и объясняется безызлучательным переносом энергии с триплетного уровня красителя к иону Mn^{2+} , тушением фосфоресценции и появлением флуоресценции красителя.

Ил. 6. Библиогр.: 11 назв.

УДК 541.13+541.128:535.215

Модификация фотоэлектрода из CdSe и строение границы полупроводник — электролит/Ковач С. К., Чернокожа Т. С., Городыский А. В., Васько А. Т.—Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1037—1040.

Изучено влияние химического травления и ионной обработки поверхности фотоэлектродов из CdSe на строение границы полупроводниковый электрод — сульфид — полисульфидный электролит. По результатам измерений зависимости фотопотенциала от темнового потенциала вычислены распределение потенциала между слоем Гельмгольца и областью пространственного заряда полупроводника, плотность поверхностных электронных состояний и их распределение по энергиям, а также емкость слоя Гельмгольца. Построена энергетическая схема границы CdSe — сульфид — полисульфидный электролит с учетом существования области потенциалов, в которой происходит частичное закрепление уровня Ферми. Показано, что ионная обработка уменьшает концентрацию поверхностных электронных состояний, что приводит к увеличению эффективности преобразования световой энергии.

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.135.2

Электровосстановление TiF_6^{2-} в хлоридных расплавах с различными кислотно-основными свойствами/Тараненко В. И., Шаповал В. И., Нерубашенко В. В.—Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1041—1045.

Исследован механизм и кинетика процесса электровосстановления TiF_6^{2-} в расплавах хлоридов щелочных металлов. Показано, что реакции перезарядки $\text{Ti (IV)} \rightarrow \text{Ti (II)}$ предшествует процесс термической диссоциации TiF_6^{2-} с образованием TiF_4 . Электровосстановление последнего протекает с образованием труднорастворимых в расплаве фторидных соединений двухвалентного титана. Процесс перезарядки существенно зависит от кислотно-основных свойств расплава. Восстановление TiF_6^{2-} до металла в условиях эксперимента протекает необратимо в одну стадию.

Ил. 3. Библиогр.: 13 назв.

УДК 621.357.1:669.437

Электролиз хлорида свинца с применением биполярного электрода / Омельчук А. А., Будник В. Г. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1045—1049.

Исследовано влияние плотности тока, расположения электродов и межэлектродного расстояния на выход по току при электролитическом выделении свинца из расплавленных хлоридов. Установлено, что электролизеры с горизонтальным расположением электродов характеризуются более высокими значениями выхода свинца по току и меньшим удельным расходом электроэнергии по отношению к электролизерам с вертикально установленными электродами. Рассмотрен принцип работы электролизера с биполярным электродом, предложено уравнение, описывающее выход металла по току.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 4 назв.

УДК 541.135

Применение серебряного электрода в инверсионной хронопотенциометрии / Карнаухов А. И. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1049—1051.

Исследованы аналитические функции серебряного электрода в инверсионной хронопотенциометрии. Показано, что основные параметры электрохимической инверсии никеля, кобальта и железа находятся в соответствии с уравнением инверсионной хронопотенциометрии для твердых электродов. Приведена инверсионно-хронопотенциометрическая методика определения подвижных форм железа в почвах.

Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 536.7

Термодинамика и кинетика образования гипохлорита и хлората натрия в диафрагменных электролизерах / Горбачев А. К., Потапов В. Н., Максимчук Е. Ф. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1051—1056.

На основании термодинамических расчетов побочных реакций, протекающих в диафрагменном электролизере, построена диаграмма зависимости состава активного хлора от pH раствора. В соответствии с диаграммой при $\text{pH} < 6$ активный хлор находится в растворе в форме HClO и растворенного хлора. Экспериментально доказано, что основное количество хлората натрия (более 94 %) образуется в хлорных диафрагменных электролизерах химическим путем. С учетом форм активного хлора в области pH анолита 4—6 NaClO_3 преимущественно образуется по реакции $3 \text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$. Определены константы скорости образования хлората натрия в анолите диафрагменного электролизера при pH 4—6 и температуре 298—353 К. Сделан вывод, что эффективным методом снижения хлората натрия может быть каталитическое разложение HClO и ClO^- непосредственно в электролизере.

Ил. 1. Табл. 3. Библиогр.: 15 назв.

УДК 541.124/127

Кинетика и механизм взаимодействия диарилимидаилхлоридов с 4-N, N-диметиламинопиридином в хлористом метиле / Литвиненко Л. М., Дрижд Л. П., Крючкова Е. Н., Савелова В. А., Яковец А. А. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1057—1061.

Изучена кинетика взаимодействия диарилимидаилхлоридов $\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl}) = \text{NC}_6\text{H}_4\text{R}_2$ (I) с 4-N, N-диметиламинопиридином (II) в хлористом метиле при 25°. Зависимости Гаммета для констант бимолекулярного взаимодействия представляют собой пересекающиеся прямые в областях $\sigma_{\text{R}_1} \approx 0,5$ и $\sigma_{\text{R}_2} \approx 0,4$ с противоположными электронными требованиями: $\rho_{\text{R}_1} = \rho_{\text{R}_2} = -2,3$ и $\rho_{\text{R}_1} = 0,97$; $\rho_{\text{R}_2} = 2,3$. Полученные результаты объяснены изменением механизма реакции от ионно-парного до присоединения-отщепления (альтернатива — согласованное $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение) с увеличением акцепторных свойств заместителей R_1 и R_2 . Область реализации ионно-парного механизма для данных субстратов полностью совпадает с обнаруженной ранее для реакции в ацетонитриле, что свидетельствует о существенно меньшей роли эффектов сольватации в гетеролизе связи $\text{C}-\text{Cl}$ по сравнению с электронными эффектами стабилизации нитрилий-катионного интермедиата.

Ил. 1. Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.127:546.226—325:546.227:547.53

Кинетика и субстратная селективность гидроксилирования алкилбензолов в растворах H_2O_2 — серная кислота / Рудаков Е. С., Лобачев В. Л. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1061—1066.

Изучена кинетика и субстратная селективность гидроксилирования алкилбензолов в растворах H_2O_2 — серная кислота (80 мас. %). Установлено, что реакция имеет первый порядок по субстрату и первый по окислителю: кинетические изотопные эффекты для пар $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ и $\text{PhCH}_3/\text{PhCD}_3$ равны единице. Для широкого ряда алкилбензолов выполняется линейная зависимость между значениями $\lg k_2$ и основностью аренов $\lg k_2 = 2,3 - 0,31 \lg K_b$, а также наблюдается тенденция роста $\lg k_2$ при снижении потенциала ионизации. Опытные значения k_2 для полиметилбензолов могут быть рассчитаны по ρ^+ -корреляции с дополнительным эмпирическим членом, включающим квадрат числа метильных заместителей.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 22 назв.

УДК 547.818.1:539.196:541.6:668.8

Химическое строение и спектры поглощения тиопирилотрикарбоцианинов в полимерной матрице / Ищенко А. А., Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Сломинский Ю. Л., Докукина А. Ф., Еремеева Е. П., Смирнова З. А., Толмачев А. И. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1066—1070.

Синтезированы тиопирило-4-трикарбоцианины на основе солей 2,6-дифенил-4-метил и 4-метил-2-фенил-5Н-индено[2,1-*b*]тиопирилия и введены в полимерную пленку из полиметилметакрилата (ПММА). Изучена зависимость их спектров поглощения в ПММА от строения заместителей и природы аниона (ClO_4^- , Cl^- , I^- , $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$). Показано, что при переходе от раствора в дихлорэтаноле к полимерной матрице происходит гипсохромное смещение коротковолнового максимума поглощения и рост его интенсивности. Установлено, что эти изменения вызваны ассоциацией ионных пар тиопирилотрикарбоцианинов. Показано, что склонность исследуемых красителей к ассоциации закономерно убывает по мере увеличения эффективных радиусов заместителей (Cl , CH_3 , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, C_6H_5).

Ил. 1. Табл. 2. Библиогр.: 14 назв.

УДК 667.281:677.027.423.13

Строение и донорные свойства прямых красителей / Осик Ю. И., Качковский А. Д., Сарибеков Г. С. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1071—1074.

Рассмотрена взаимосвязь между химической структурой анионных азокрасителей и их стандартным термодинамическим сродством к целлюлозе. Показано, что субстантивность рассматриваемого ряда красителей зависит от положения граничных МО относительно энергии несвязанного P_z -электрона атома углерода. Обсуждается механизм взаимодействия красителя в целом с целлюлозой и влияние заместителей на это взаимодействие.

Табл. 3. Библиогр.: 11 назв.

УДК 541.127+547.298.1+547.461+547.584+547.854.4

Зависимость скорости гидролиза ациламидов карбоновых кислот от их строения / Ясницкий Б. Г., Снегирев В. П. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1075—1078.

Методом электропроводности исследована кинетика гидролиза некоторых ациламидов карбоновых кислот (ААКК) общей формулы RCON(R')COCH_3 . Определены константы скорости, Гаммета и данной реакции. Показано, что направление и скорость гидролиза изученных ААКК определяется относительной силой образующих их кислот. Найденные закономерности и константы позволяют теоретически предсказать направление и скорость гидролиза других соединений подобного строения.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 535.37:541.65

Люминесценция 6- и 8-производных 4-метил-7-оксикумарина / Иваницкая С. А., Кондратенко П. А., Федорова И. П. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1078—1081.

Исследована люминесценция растворов amino- и нитропроизводных 4-метил-7-оксикумарина с замещением в 6-м и 8-м положениях. Измерены скорректированные спектры возбуждения, спектры флуоресценции, фосфоресценции и люминесценции; определены времена жизни фосфоресценции производных кумарина при температурах 77 и 300 К. Проведено сопоставление экспериментальных результатов для 6-amino-4-метил-7-оксикумарина и литературных данных для кумаринов, на основании чего высказано предположение об относительном расположении энергетических уровней в 6-amino-4-метил-7-оксикумарине. Установлена генерационная способность последнего при действии лазерного излучения.

Ил. 2. Библиогр.: 10 назв.

УДК 547.539.4'9

Взаимодействие солей диариллиодония с непредельными соединениями / Ганущак Н. И., Обущак Н. Д., Ковальчук Е. П., Федоров Б. С. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1081—1083.

Установлено, что $(4\text{-RC}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\text{An}^-$ ($\text{R}=\text{H}$, $\text{An}=\text{Cl}$ (Ia); $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{An}=\text{Cl}$ (Iб); $\text{R}=\text{H}$, $\text{An}=\text{BF}_4$ (Iв)) инициируют полимеризацию акрилонитрила (II), метилметакрилата (III), акриламида (IV) и стирола (V). Наиболее эффективный инициатор — Iв. Арилирование (II—V) солями диариллиодония, в отличие от солей диазония, в присутствии CuCl_2 или FeCl_2 не происходит. Это отличие объясняется тем, что I не образуют комплексов типа $[\text{ArN}_2\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CHZ})]^{2+}2\text{Cl}^-$, являющихся интермедиатами реакции Меервейна. Кипятили 3 ч 0,0125 моля (I), 0,1 моля (II—V), 3,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{N}_2\text{O}$ в 50 мл воды. Полимер промывали хлороформом и ацетоном. Конверсия мономера — 70—100 %, молекулярные массы полимеров — $(5,0\text{—}6,4) \times 10^4$.

Табл. 1. Библиогр.: 6 назв.

УДК 541.64

Фотохимически катализируемая катионная полимеризация эпоксисодержащих мономеров в присутствии трифенилсульфонийгексафторфосфата / Харченко В. И., Чайко А. К., Магдинец В. В., Пашинник В. Е., Марковский Л. Н. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1084—1087.

Приведены кинетические характеристики фотохимически катализируемой катионной полимеризации эпоксисодержащих мономеров различного химического строения.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 15 назв.

УДК 542.952

Фотополимеризация метилметакрилата в растворе в присутствии олигоуретанового фотоинициатора / Маслюк А. Ф., Керча С. Ф., Грищенко В. К. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1087—1093.

Изучен процесс полимеризации метилметакрилата (ММА) в бензоле, фотоиницируемый олигоуретановым фотоинициатором с концевыми эфирными группами (ОУБ-2000Т), в псевдостационарных условиях. При степени превращения ММА $\alpha=8\text{—}15\%$ установлен порядок реакции фотополимеризации по ММА, ОУБ-2000Т и интенсивности падающего светового потока, который практически укладывается в общие представления, характерные для фотоинициаторов мономерного типа, выраженные известным уравнением фотополимеризации. Показана зависимость величины образующейся молекулярной цепи блок-сополиуретана от концентрации мономера, фотоинициатора и мощности светового потока.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 14 назв.

УДК 547.583.1:541.127

Оценка каталитического влияния третичных аминов в реакциях образования уретанов / Веселов В. Я., Греков А. П., Журило А. А. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1093—1096.

Кинетические особенности и механизм образования полиуретаносульфосемикарбазидов в присутствии оснований изучены на примере модельной реакции фенилизотиоцианата с бензолсульфогидразином в бензоле при 25°C с добавками катализаторов — третичных аминов различного строения. Скорость этой реакции определяется в основном пространственным влиянием алифатических заместителей при атоме азота катализатора, подтверждая нуклеофильный механизм катализа. Влияние структуры третичных аминов на их каталитическую активность в изученной реакции описывается изостерным уравнением Тафта.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 11 назв.

УДК 547.538.141:547.397

Кинетические особенности сополимеризации стирола с акрилонитрилом / Анисимова Л. Н., Зайцев Ю. С., Кузнецова С. И. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1097—1100.

Исследовано влияние природы и концентрации инициатора на состав сополимера стирола с акрилонитрилом и установлено, что это влияние проявляется при содержании акрилонитрила в исходной реакционной смеси более 70 % (мол.). Оценено влияние наблюдаемого эффекта на кинетические характеристики процесса, показано, что, несмотря на зависимость состава сополимера от природы и концентрации инициатора, при кинетических исследованиях системы стирол — акрилонитрил могут быть использованы основные уравнения классической теории сополимеризации.

Ил. 2. Табл. 2. Библиогр.: 14 назв.

УДК 618.043.3:678.7

Полимеризационная модификация пирофиллита / Кочетов Д. П., Дрягилева Р. И., Иванова Т. С., Гриценко Ф. Р. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1100—1104.

Исследованы условия хемосорбции инициатора (2,2'-азо-бис-изобутирогидразида) на поверхности пирофиллита и последующей полимеризации бутилметакрилата. Показано, что закономерности образования привитого и непривитого полимера существенно отличаются вследствие различий диффузионного характера. Образующийся на поверхности пирофиллита привитый полибутилметакрилат характеризуется более высокой молекулярной массой.

Ил. 1. Табл. 1. Библиогр.: 10 назв.

УДК 546.831'18:543.227

Термогравиметрия тетраметафосфимата циркония / Беляков В. Н., Бортунов А. И. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1105—1107.

Изучены закономерности процессов, происходящих при термообработке тетраметафосфимата циркония, методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 8 назв.

УДК 621.922.079

Регулирование смачиваемости кубического нитрида бора жидкостями различной природы / Шило А. Е., Пашенко Е. А., Свицерский В. А. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1107—1108.

Исследовано регулирование смачиваемости порошков кубического нитрида бора, предназначенных для использования в шлифовальном инструменте, различными жидкостями. Изменение поверхностных свойств порошков осуществлялось путем модифицирования их органосиликонатами натрия. Показано, что таким образом можно в значительных пределах управлять смачиваемостью кубического нитрида бора полярными и неполярными жидкостями. Это важно при нанесении различных покрытий на порошки сверхтвердого материала.

Табл. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 541.128.13:541.183.12

Влияние кислотности среды на протекание реакции разложения перекиси водорода в присутствии смолы КУ-2 в Н—Fe-форме / Шпота Г. П., Тарковская И. А. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1109—1111.

Установлено, что в интервале значений pH 1,5—10 каталитическое действие ионов железа (III), сорбированных сульфосмолы в реакции разложения перекиси водорода, практически отсутствует, а при pH, равном 11 и 12, оно проявляется. Наблюдаемое резкое уменьшение активности ионов железа, сорбированных сульфосмолы, по-видимому, обусловлено связыванием ионов железа в каталитически неактивную форму. Проявление каталитической активности ионов железа связано с переходом этих ионов в феррат-ионы или в гидроксид.

Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.

УДК 547.883+577.164.2

Взаимодействие вердазилов с аскорбиновой кислотой / Буряк Н. И., Полумбрик О. М., Ясников А. А. — Укр. хим. журн., 1985, т. 51, № 10, с. 1111—1112.

Описана реакция пентафторфенилсодержащих вердазильных радикалов с аскорбиновой кислотой в среде органических растворителей. Определены продукты реакции, ее стехиометрия.

Библиогр.: 9 назв.