

50X1-HUM

Page Denied

VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии

*Рефераты докладов
и сообщений*
№ 6

СЕКЦИЯ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1959

Ответственный редактор
академик В. А. Карпин

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

И. П. Лосев, Л. А. Дацкевич
(Московский химико-технологический институт
им Д. И. Менделеева)

Полиэфируретаны представляют собой продукты взаимодействия диизоцианатов и высокомолекулярных полиэфиров, полученных на основе дикарбоновых кислот и гликолей.

Для синтеза полиэфиров применялись кислоты: угольная, янтарная, адипиновая, себациновая; гликоли: этиленгликоль, 1-3-бутиленгликоль, 1-4-бутиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. Наиболее ценны для синтеза полиэфируретанов те полиэферы, молекулярный вес которых лежит в пределах до 2000.

В качестве диизоцианата для получения эластичных материалов использовались 1-6-гексаметилендиизоцианат, толуолдиизоцианат и др. Только применение большого избытка диизоцианата, в некоторых случаях доходившего до 100% от теоретически необходимого количества, обеспечило возможность получения таких полиэфируретанов, на основании которых были получены пленочные материалы.

Для полученных полиэфируретанов установлены следующие закономерности:

а) Увеличение длины углеродной цепочки в исходном гликоле или дикарбоновой кислоте приводит к получению более эластичных полиэфируретанов, однако механическая прочность таких полимеров имеет обратную зависимость.

б) Использование в качестве исходных продуктов соединений с разветвленными молекулами приводит к получению значительно более эластичных и морозостойких полиэфируретанов.

в) Использование в качестве исходных продуктов соединений ароматического ряда приводит к увеличению жесткости полиэфируретанов, полученных на их основе; одновременно с этим увеличиваются прочность и теплостойкость.

г) С увеличением молекулярного веса исходного полиэфира, а следовательно, и с уменьшением процентного содержания свободных гидроксильных групп в нем увеличивается эластичность полученных на его основе полиэфируретанов. При этом наблюдается также повышение морозостойкости, но несколько снижается механическая прочность полиэфируретановых пленок. Все эти изменения наблюдаются только в определенном интервале молекулярных весов исходного полиэфира.

Полиэфируретановый полимер может быть синтезирован как в присутствии растворителя, так и без него.

Из синтезированных полиэфируретанов были приготовлены пленки, которые обладают рядом технически ценных свойств. Полученные пленки полностью не растворяются ни в одном из органических растворителей.

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ

В. В. Коршак, С. Л. Соени, М. В. Чистякова

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Реакции активных свободных радикалов с насыщенными соединениями в жидкой фазе в ряде случаев приводят, согласно данным Караша, Фармера и Мура, Долгопоска и других авторов, к конденсации этих соединений с образованием димеров, тримеров и более сложных нелинейных продуктов с небольшим молекулярным весом.

В настоящей работе показана возможность использования реакций свободных радикалов с насыщенными соединениями для получения из них линейных полимеров и исследованы условия и особенности этой реакции.

При разложении перекиси третичного бутила в растворе *n*-динизопропилбензола (170—200°) получен полидинизопропилбензол — линейный полимер с молекулярным весом 10 000 ($n = 60$). Полимер образуется в результате многократного повторяющихся актов возникновения и рекомбинации радикалов углеводорода и растущей цепи. Эта реакция названа реакцией полирекомбинации, которая как метод синтеза высокомолекулярных соединений принципиально отлична от полимеризации, так как исходит из насыщенных соединений и весьма близка к поликонденсации, отличаясь от нее, по-видимому, отсутствием обратных процессов деструкции цепи полимера. Реакция полирекомбинации применима ко многим классам насыщенных соединений, в которых имеются два симметрично расположенных реакционных центра (например, в виде алкильных групп, находящихся в α -положении к ароматическому ядру, карбонильной группе и т. п.), за счет которых осуществляется рост цепи. Перекиси и другие источники свободных радикалов входят в реакцию не менее чем в эквимолекулярном соотношении к насыщенному соединению. Кроме *n*-динизопропилбензола линейные полимеры были получены из *n*-ксилола, динизопропилке-

тона, диизопропилферроцена, дифенила и *n*-дихлорбензола. В случае *n*-диизопропилбензола при разложении в нем перекиси третичного бутила наряду с растворимыми в бензоле полимерами получают и нерастворимые, имеющие, по-видимому, трехмерную структуру. При разложении в этом же углеводороде перекиси бензола образуются только растворимые полимеры. Предложен способ регулирования соотношения растворимых и нерастворимых полимерных продуктов из диизопропилбензола при разложении в нем перекиси третичного бутила добавлением бензойной кислоты, присутствие которой устраняет образование нерастворимых продуктов.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова,
А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова

(Институт химии Уральского филиала АН СССР, Свердловск)

При реакции ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами получают привитые полимеры, нашедшие в настоящее время широкое применение в промышленности для производства армированных пластиков.

Задача исследования состояла в установлении возможности определения констант сополимеризации для этих реакций и изучении влияния строения полиэфиров и виниловых мономеров на их поведение при сополимеризации.

Если в случае сополимеризации тетрафункциональных соединений с виниловыми мономерами реакция идет через три стадии — образование линейных, разветвленных и трехмерных молекул, то при сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами сразу происходит образование трехмерных структур. Экспериментально было показано, что при сополимеризации полиэфиров с виниловыми мономерами не образуется растворимых промежуточных продуктов сополимеризации. По мере протекания реакции вязкость системы увеличивается, абсолютные скорости реакций радикалов с мономерами уменьшаются и в пределе приближаются к нулю.

При связывании молекул полиэфира образующийся полимерный радикал с трехмерной сеткой будет иметь в виде «подвесок» последовательно связанные между собой звенья полиэфира, содержащие непрореагировавшие двойные связи и, следовательно, в системе будут находиться два типа двойных связей — двойные связи непрореагировавших молекул полиэфира и молекул, связанных в трехмер и выпавших из раствора мономеров.

Были определены константы сополимеризации для систем: полидиэтиленгликольфумарат или поли-1,3-бутиленгликоль-

фумарате, метилметакрилат, - акрилонитрил, - винил-
ацетат

Активность виниловых мономеров по отношению к адди-
калу этилового эфира растет от стирола к метакрилату, а то
препятствует полимеризации виниловых мономеров низ-
комолекулярными соединениями наблюдается обратное ле-
чение. Наибольшей активностью обладает стирол, наименьшей

В работе также проведено термомеханическое исследование со-
полимеров насыщенных полиэфиров и виниловых мономеров.
Установлено, что исследованные сополимеры дают два типа
деформационных кривых — кривые, у которых начало разло-
жения совпадает с началом деформации, и кривые, показываю-
щие начало деформации при сравнительно низкой температу-
ре и образующие площадку до начала разложения.

Результаты термомеханического исследования соответствую-
ют результатам, которых можно было ожидать по полученным
значениям констант сополимеризации, что подтверждает пра-
вильность разработанного метода.

СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ КАК КОМПОНЕНТЫ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. В. Кузнецов

(Из лекции химико-технологического института им. С. М. Кирова)

Соли непредельных кислот рассматриваются как исходный
материал для получения полимерных соединений. Установле-
но, что их полимеризационная способность в сильной степени
зависит от положения металла в периодической системе эле-
ментов. Существенное влияние оказывает и строение непре-
дельной кислоты. Разработаны синтезы получения сухих чис-
тых мономерных солей непредельных кислот. Исследованы
свойства некоторых полимерных солей.

Установлено, что, применяя систему непредельный эфир —
непредельная кислота — соль непредельной кислоты, можно
получить сополимеры эфира, кислоты и соли. Скорость поли-
меризации, степень полимеризации и молекулярный вес таких
полимеров зависят от металла.

Исследование сополимеров солей непредельных кислот,
непредельных кислот и эфиров открыло путь введения в поли-
меры радиоактивных изотопов. Полученные радиоактивные
пластмассы испытаны как лечебные препараты, эталоны радио-
излучения, как датчики импульсов и как средство борьбы со
статическим электричеством.

Сополимеры метилметакрилата, метакриловой кислоты и
солей метакриловой кислоты были исследованы как фильтры
видимого спектра, инфракрасного, ультрафиолетового и рент-
геновского излучения. Установлено, что они могут найти ши-
рокое применение как стойкие фильтры в указанных областях.

Сополимеры солей были исследованы как пеногасящие смо-
лы, как тип синтетических моющих средств, как эмульгаторы
и желатинизаторы, катализаторы и регуляторы процессов
полимеризации.

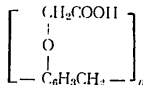
О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И СИНТЕЗЕ
СЛАБОКИСЛОТНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
НА ИХ ОСНОВЕ

А. А. Ваншейдт, П. П. Кузнецова

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР)

Проведенные исследования показали, что феноксиуксусная кислота реагирует с формальдегидом в присутствии сильных минеральных кислот, причем в мягких условиях образуются плавкие и растворимые в водных щелочах смолы, а в более жестких и при избытке формальдегида — нерастворимые трехмерные полимеры. При исследовании растворимых смол было установлено, что они подобно фенолформальдегидным новолакам представляют собой смеси полимеров типа $H[C_6H_3(OR)CH_2]C_6H_4OR$ (где $R = CH_2COOH$), средний молекулярный вес которых измеряется от 500 до 1000 в зависимости от соотношения реагентов в исходной смеси.

Нерастворимые смолы по своему составу близки к «слабокислым» полимерам строения



и представляют собой типичные слабокислотные катионообменные смолы (КФУ), полная обменная емкость которых была равна 5,8 мг-экв/г. Отличаясь высокой стойкостью к щелочам и окислителям и большой механической прочностью, эти смолы обнаружили способность избирательно поглощать стрептомицин из культуральной жидкости. С целью повышения избирательности сорбции больших органических ионов была сделана попытка синтеза подобных смол с меньшим содержанием карбоксильных групп и большим коэффициентом набухания путем совместной конденсации феноксиуксусной кисло-

10

ты и формальдегида с анизолом и некоторыми фенолами. При совместной конденсации феноксиуксусной кислоты и формальдегида с фенолом или резорцином удалось получить поликонденсаты, которые, несмотря на небольшой коэффициент набухания, обнаружили высокую избирательность к стрептомицину.

В случае поликонденсации формальдегида с феноксиуксусной кислотой и *п*-хлорфенолом, близких по своей реакционной способности по отношению к формальдегиду и значительно менее активных по сравнению с резорцином, реакция в сравнительно мягких условиях протекает постепенно с образованием низкомолекулярных растворимых полимеров типа новолаков, содержащих оба компонента в том соотношении, в котором они находились в исходной смеси.

В более жестких условиях и при избытке формальдегида получаются нерастворимые трехмерные полимеры, содержащие наряду с карбоксильными хлор и фенольные гидроксилы.

По сравнению со смолой КФУ эти катиониты обладают вдвое более низкой обменной емкостью, но обнаруживают очень высокую избирательность по отношению к стрептомицину и другим большим органическим ионам.

О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ ФЕНОЛЬНО-ОКСАЗОЛИДИНОВЫХ СМОЛ

К. Д. Петров, О. К. Гостева, В. И. Пухова

*(Государственный химико-технологический институт
г. Москва, ул. Мясницкая, Москва)*

Нами впервые наблюдалась реакция фенолов с оксазолидинами приводящая к образованию фенольно-оксазолидиновых смол.

Для выяснения строения продуктов, возникающих при взаимодействии фенолов с оксазолидинами, эта реакция более подробно изучена на примерах взаимодействия простейших фенолов: 2,4-диметилфенола, 2,6-диметилфенола и фенола с 3-фенилоксазолидином.

Нагреванием 3-фенилоксазолидина с 2,4-диметилфенолом был получен 2,4-диметил-6-(β -оксипропилфениламинометил)-фенол в виде коричневатого густого масла.

Взаимодействием 3-фенилоксазолидина с 2,6-диметилфенолом синтезирован 2,6-диметил-4-(β -оксипропилфениламинометил)-фенол.

Кроме того, нами получено соединение фенола с тремя частями 3-фенилоксазолидина, имеющее элементарный состав $C_{33}H_{39}O_4N_3$, подробное исследование которого показывает, что ему может быть придана структура 2,4,6-три-(β -оксипропилфениламинометил)-фенола.

Из подобного рода соединений технический интерес представляют продукты взаимодействия мезометилениолифенолов (новолаков) с *n*-, *n'*-ди-(оксазолидил-3)-дифенилметаном и т. п. оксазолидинами. Так, на основе *n*-, *n'*-ди-(оксазолидил-3)-дифенилметана и новолака, синтезированного из фенола и формальдегида, нами получены пластические массы. В практику они входят под названием фенольно-оксазолидиновых прессматериалов. Получение фенольно-оксазолидиновых прессматериалов осуществляется по обычной схеме производства фенольно-формальдегидных пресспорошков.

Обладея хорошими прессовочными свойствами, фенольно-оксазолидиновые прессматериалы легко перерабатываются в высококачественные изделия методом прессования как в прессформах компрессионного типа, так и в литьевых прессформах.

Следует отметить, что прессматериалы ОФПМ-296 и ОФП-6, наряду с хорошими физико-механическими свойствами, имеют высокие диэлектрические показатели.

Фенольно-оксазолидиновые прессматериалы представляют интерес с точки зрения использования их в районах с тропическим климатом.

**К ВОПРОСУ О РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ
ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ НОВОЛАЧНЫХ
ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ**

Л. А. Игонин

*(Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва)*

В настоящее время принимается, что процессы отверждения новолачных фенольно-формальдегидных смол под влиянием гексаметилентетрамина осуществляется через стадию образования диоксидбензиламинов и триокситрибензиламинов.

Нашими исследованиями установлено, что процесс отверждения новолачных смол гексаметилентетрамином, по крайней мере на одной из стадий, осуществляется по радикальному механизму.

При взаимодействии одноядерных фенолов с гексаметилентетрамином в растворах были получены полноксидбензиламины, структура которых в значительной мере определяется природой применяемого растворителя. В случае применения растворителей, не образующих водородных мостиков с гидроксильной группой фенола, взаимодействие фенолов с гексаметилентетрамином приводит к образованию полноксидбензиламинов по преимуществу с диметиленаминными мостиками.

В том случае, когда растворитель способен образовать прочные водородные связи с гидроксильной группой фенола, образуются полноксидбензиламины, содержащие по преимуществу трибензиламинные мостики.

При термическом воздействии на оксидбензиламины диметиленаминные мостики преобразуются в триметиленаминные мостики, которые менее стабильны и распадаются далее с образованием свободных радикалов, являющихся источником вторичных реакций, вызывающих образование плотных пространственных сеток (резинот)

Таким путем удалось достигнуть отверждения смол, полученных на основе *n*-замещенных фенолов, которое считалось невозможным вследствие бифункциональности этих смол.

Работа выполнена совместно с М. С. Акутиным и В. А. Каргиным

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА С ЭФИРАМИ
ВИНИЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АМИДАМИ
АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

В. С. Дюрбаум

*(Всероссийский научно-исследовательский институт
искусственного волокна, Мытищи)*

Синтезированы и исследованы совместные полимеры акрилонитрила с эфирами винилсульфоновой кислоты и амидами акриловой и метакриловой кислот в связи с проблемой получения полимеров, пригодных для формования волокна с хорошими физико-механическими свойствами повышенной окрашиваемостью.

Синтезированы сополимеры акрилонитрила с амидом акриловой кислоты, бутиловым эфиром винилсульфоновой и амидом метакриловой кислот; исследована кинетика сополимеризации.

Наиболее пригодными для получения текстильных волокон с повышенной окрашиваемостью оказались сополимеры акрилонитрила с амидом метакриловой кислоты, содержащие 5—15% метакриламида. Для этого состава разработана технологическая схема синтеза сополимеров и формования волокна на их основе

Работа выполнена совместно с А. Д. Абкиным и В. С. Клименковым

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ
ИЗ n-АМИНОАЛКИЛФЕНИЛАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ
И СО СВОЙСТВАМИ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ
ИЗ n-АМИНОАЛКИЛФЕНИЛАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ

М. И. Богданов

(Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна, Мытищи)

С целью получения высокоплавитых волокнообразующих полиамидных смол синтезирован ряд не описанных в литературе n-аминоэтил- и n-аминометилфенилалкановых кислот. Эти аминокислоты при нагревании в инертной среде превращаются в высокомолекулярные полиамиды. Полконденсация происходит не только в жидкой фазе (в расплаве), но и в твердой — при температуре ниже температуры плавления соответствующего полимера. Экспериментальные данные позволяют сделать некоторые заключения о влиянии числа метиленовых групп, симметрии структурной единицы и взаимного расположения амидных групп и бензольных ядер на свойства полимера. Работа выполнена совместно с Г. И. Кудрявцевым

С целью получения высокоплавитых волокнообразующих полиамидных смол синтезирован ряд не описанных в литературе n-аминоэтил- и n-аминометилфенилалкановых кислот. Эти аминокислоты при нагревании в инертной среде превращаются в высокомолекулярные полиамиды. Полконденсация происходит не только в жидкой фазе (в расплаве), но и в твердой — при температуре ниже температуры плавления соответствующего полимера. Экспериментальные данные позволяют сделать некоторые заключения о влиянии числа метиленовых групп, симметрии структурной единицы и взаимного расположения амидных групп и бензольных ядер на свойства полимера. Работа выполнена совместно с Г. И. Кудрявцевым

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОЛЕЙ
АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ
В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ ТВЕРДЫХ СОЛЕЙ**

Г. П. Андрианова

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Изучена полимеризация солей акриловой и метакриловой кислот в присутствии некоторых солей щелочных и щелочноземельных металлов в концентрированных водно-спиртовых растворах.

Показано, что природа соответствующих катионов и анионов солей оказывает существенное влияние на протекание полимеризации в твердой фазе и на характер образующихся полимеров. Это связано с различным поляризующим действием катионов и с растворимостью солей, получающихся в результате реакции обмена между исходными продуктами.

**СИНТЕЗ КОНДЕНСАЦИОННОГО
СИЛЬНОКИСЛОТНОГО ИОНООБМЕННИКА
НА ОСНОВЕ НАФТАЛИНА**

Ф. Т. Шостак

(Завод пластмасс, Нижний Тагил)

Разработаны условия синтеза новых марок ионообменных смол (сульфокислотных катионов) на основе нафталина, отличающихся удовлетворительными химическими и физическими свойствами. Синтез осуществляется конденсацией предварительно сульфированного нафталина с формальдегидом или смеси сульфокислот нафталина и фенола.

Синтезированные смолы по своей емкости и другим свойствам превосходят выпускаемую в настоящее время катионообменную смолу КУ-1.

ВЛИЯНИЕ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ

С. С. Иванчов

(Львовский государственный университет им. И. Франко)

Изучено влияние некоторых органических электролитов — натриевых солей жирных кислот от формата до пальмитата на кинетику полимеризации стирола в эмульсии. Установлено влияние поверхностной активности этих солей и примесей солей низших жирных кислот на свойства эмульгаторов типа солей жирных кислот.

Исследуемые соли жирных кислот по действию их на скорость полимеризации, молекулярный вес полимеров, дисперсность латексов можно разделить на две группы: 1) соли низших жирных кислот (до капроната натрия) и 2) соли кислот выше каприловой. Такое деление обусловлено свойствами водных растворов этих солей и изменением их поверхностной активности.

Влияние исследуемого ряда солей на скорость полимеризации, молекулярный вес полимеров, относительную скорость иницирования, дисперсность латексов закономерно изменяется с удлинением углеводородного радикала аниона за исключением формата натрия.

Полученные данные позволяют объяснить влияние исследованного ряда солей на кинетику полимеризационного процесса и дисперсность синтетических латексов изменением коллоидных свойств эмульгатора и скорости распада инициатора под действием добавленных солей.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

М. А. Далин

(Баку)

Уточнены оптимальные условия приготовления хромового катализатора для полимеризации этилена. Уточнены оптимальные условия полимеризации этилена в автоклаве периодического действия (температура, давление, длительность реакции, растворитель, содержание в нем влаги).

Изучено влияние концентрации катализатора в растворителе на выход и качество полученного полиэтилена. Показано, что при содержании катализатора в растворителе 2,5—3% получается наибольший выход полиэтилена с характеристической вязкостью 1,5—2 (определяемой в диэтилбензоле при 135°). Расход катализатора при этом составляет 6—7% от полученного полиэтилена.

Изучено влияние степени измельчения таблетированного катализатора на полимеризацию этилена в автоклаве. Показано, что дробление исходного катализатора до размера частиц от 0,1 до 2 мм не влияет на качество полученного полимера.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВЫТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

А. С. Данюшевский

*(Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва)*

Методом передачи цепи получены два вида привытых сополимеров: а) поливинилацетат на поливинилхлориде и б) полибутилакрилат на поливинилхлориде.

Продукты сополимеризации охарактеризованы по процентному соотношению отдельных полимеров, входящих в состав сополимера, по вязкости и растворимости в органических растворителях; были сняты термомеханические кривые на весах Каргана.

При полимеризации методом прививки наблюдается значительно более короткий индукционный период, чем при полимеризации отдельных индивидуальных мономеров.

Методом предварительного введения перекисных групп в полимер получен привытый сополимер метилметакрилата на полистироле с вязкостью, в несколько раз превышающей вязкость полиметилметакрилата.

Работа выполнена совместно с А. Ф. Воробьевой.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ**

В. П. Зубов

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Изучена полимеризация стирола в присутствии некоторых галогенидов. Смещение компонентов производилось путем одновременного испарения в вакууме на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Процесс полимеризации происходил при оттаивании образовавшегося «коллоидного льда» на растущих кристаллах соли.

Показано, что в этих условиях твердая поверхность таких солей, как $TiCl_3$ и $BeCl_2$, не оказывает стереоспецифического влияния на процесс полимеризации.

Стереоспецифическая полимеризация возникает лишь при сочетании указанных солей с алкилами металлов.

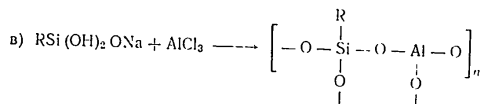
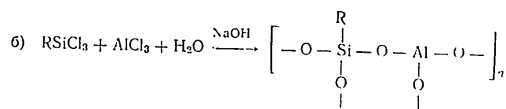
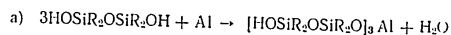
**ПОЛИМЕРЫ
С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ
МОЛЕКУЛ — ПОЛИОРГАНОАЛЮМОСИЛОКСАНЫ**

К. А. Андрянов

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Полиорганалюмосилоксаны — новый класс высокополимерных веществ, цепи молекул которых построены из атомов кремния, кислорода и алюминия. Синтез полиорганалюмосилоксанов основан на принципе обрамления органическими группами неорганических цепей, аналогичных молекулам алюмосиликатов.

Методы получения полиорганалюмосилоксанов основаны на следующих реакциях:



Осуществлен синтез полиорганалюмосилоксанов из фенилтрихлорсилана и хлористого алюминия и из этилтрихлорсилана и хлористого алюминия.

Структуры полифенилалюмосилоксанов исследованы аналитическими методами, фракционированием полимеров, методами инфракрасной спектроскопии и снятием термомеханических кривых полимеров. Получены интегральные кривые распределения молекулярных весов полифенилалюмосилоксанов.

Изучены свойства полимеров: а) растворимость и плавильные полифенилалюмосилоксана и полиэтилалюмосилоксана; б) термомеханические свойства для чистых полифенилалюмосилоксанов и полиэтилалюмосилоксанов. Установлено, что термомеханические кривые исследованных полимеров, растворимых в органических растворителях, типичны для полимеров с пространственной структурой. Такое anomальное поведение полимеров связано с особенностями структуры их молекул.

Термомеханические свойства полифенилалюмосилоксанов и полиэтилалюмосилоксанов в смеси с жидким 1, n-гексаметилфенилметилполисилоксаном отличаются от термомеханических свойств пластифицированных полимеров.

На основании экспериментальных данных, полученных при изучении полифенилалюмосилоксана и полиэтилалюмосилоксана, сделан вывод о структуре полимерных цепей молекул полиорганалюмосилоксанов, полученных из трифункциональных мономеров.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛОКСАНОВ С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

З. Н. Нудельман, А. С. Повиков, К. Ф. Калуженна
(Научно-исследовательский институт резиновой промышленности,
Москва)

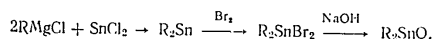
Изучено взаимодействие полнорганосилоксанов, а также моносиланов с органическими соединениями олова (II), олова (IV), алюминия, железа, титана и свинца типа $M(OR)_n$, где M — металл или металлоорганическая группа со связью металл — углерод, R — алкил, арил, ацил или арил, а n — валентность M . Указанные соединения могут реагировать с кремнийорганическими соединениями в результате наличия в последних функциональных групп, например гидроксильных или алкоксильных. Кроме того, с силоксанами металлоорганические соединения могут образовывать комплексы за счет донорно-акцепторной связи металла с кислородом у атома кремния.

Кроме перечисленных соединений исследованы процессы получения, структура и взаимодействие с силоксанами продуктов конденсации алколюлятов металлов с ацетоуксусным и малоновым эфирами, ацетиллактоном и подобными веществами.

Механизм реакций и строение получаемых продуктов изучались спектроскопически, путем исследования кинетики реакций и действия на нее различных добавок.

Разработан способ отверждения силиконового каучука и силиконовых смол на холоду без применения перекисей. Способ, который рекомендован промышленности, основан на способности оловоорганических соединений типа $R_2Sn(OR')_2$ каталитически ускорять реакцию конденсации полидиметилсилоксанов с алкоксисилоксанами. Предложен механизм этой реакции.

Разработан метод синтеза соединений типа R_2SnO , являющихся полупродуктами для синтеза катализаторов типа $R_2Sn(OR')_2$. Схема синтеза следующая:



Преимущество нового способа вулканизации силиконового каучука перед вулканизацией перекисями заключается в том, что не требуется громоздкой аппаратуры для вулканизации под давлением при нагревании, а также для последующего дозревания в термостатах. Кроме того, получаемые резины обладают лучшими физико-механическими свойствами, особенно заметными при длительном тепловом старении.

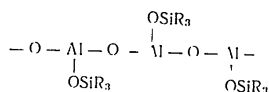
Способность соединений алюминия взаимодействовать с полнорганосилоксанами также использована нами для отверждения высокомолекулярных кремнийорганических материалов

ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОАЛЮМОКСАНЫ

А. А. Жданов

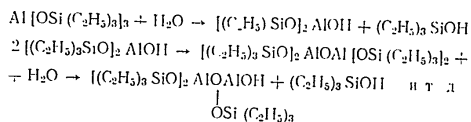
(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Полимерные цепи полиорганометаллосилоксанов могут быть построены без участия атомов кремния из чередующихся между собой атомов алюминия и металлов по схеме



При таком строении полимера силоксановая связь сохраняется в обрамляющей группировке цепи.

Образование полимеров подобного строения -- полиорганосилоксаноалюмоксанов происходит при осторожном гидролизе триэтилсоединения алюминия рассчитанным количеством воды или влажным воздухом при повышенной температуре. Реакция образования этих полимеров протекает по схеме



Полученные полимеры представляют собой твердые смолы, растворимые в органических растворителях и способные в определенных условиях переходить в неплавкое нерастворимое состояние.

Принцип образования полимеров, содержащих в основной цепи атомы кислорода и металлов, может быть распространен также и на некоторые другие элементы четвертой группы периодической системы элементов; аналогичным способом могут быть получены полиорганосилоксанотитаноксаны и полиорганосилоксаноалюмоксаны.

Работа выполнена совместно с К. А. Андриановым

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛЕШНЕОБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. А. Глухов

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Синтезирован ряд полимерных органометаллических клешнеобразных соединений на основе металлических производных ацетилацетона и тетракетонов различного строения. В качестве металлических соединений были применены ацетилацетонаты Zn, Mg, Cu, Ni, Co, Be и других металлов.

Ацетилацетонаты указанных металлов взаимодействуют с тетракетонами, отщепляя ацетилацетон, который удаляется из зоны реакции. В результате реакции образуются полимерные органометаллические соединения.

Синтезирован ряд тетракетонов, получены и охарактеризованы полимеры из них.

Изменяя условия получения и исходные вещества, можно получать полимеры, различные по свойствам. Некоторые композиции дают нерастворимые полимеры. Полимеры имеют температуру плавления от 250 до 380°.

Для синтезированных полимеров характерна большая огнестойкость.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ
И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ НИХ НОВЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ**

С. Н. Калипина

*(Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва)*

Синтезированы и исследованы некоторые свойства мономерных и полимерных кремнеоловоорганических и оловоорганических соединений, полученных взаимодействием оловоорганического оксида (гексаэтилстапноксида) и органических, кремнеорганических предельных и кремнеоловоорганических ациклических спиртов, гликолей, метакриловой кислоты и ряда других веществ. Исследована также сополимеризация триэтилстапнилметакрилата $(C_2H_5)_3SnOCOC(CH_3)=CH_2$ с метилметакрилатом, стиролом и другими мономерами.

Работа выполнена совместно с В. Н. Котрелевым, Д. А. Кочкиным, Г. И. Кузнецовой, В. В. Борисенко, М. Ф. Шостаковским

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ТИТАНА
С АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
И СТРУКТУРА ПОЛИДНЕВОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ СОСТАВА КОМПЛЕКСА**

**В. А. Кроль, Б. Д. Бабицкий, И. И. Болдырева,
Л. С. Бреслер, Б. М. Воловик, Л. А. Гаврилова
Б. А. Долгоносок**

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева, Ленинград)*

Изучены характер взаимодействия компонентов катализатора и зависимость структуры полидненов от состава каталитических комплексов.

В качестве объектов для исследования выбраны алюминийорганические соединения $(AlEt_3, AlEt_2Cl, AlEtCl_2, Alt-Bt_2, AlEt_2Br)$ и галогениды титана $(TiCl_4, TiCl_3, TiCl_2, TiBr_4)$.

При изучении взаимодействия указанных соединений показано, что галогениды титана, находящиеся в состоянии высшей валентности $(TiCl_4, TiBr_4)$, восстанавливаются алюминийорганическими соединениями до Ti^{+3} , Ti^{+2} и даже до металлического Ti . Процесс восстановления идет наиболее глубоко при использовании $AlEt_3$. Применение соединений алюминия, обладающих более слабыми восстанавливающими свойствами $(AlEt_2Cl, AlEtCl_2)$, приводит к образованию лишь Ti^{+3} .

Вместе с тем при избытке Ti^{+4} во всех случаях наблюдалось образование $AlCl_3$, что, по-видимому, может оказать существенное влияние на каталитическую активность системы и избирательность ее действия.

С другой стороны, любой избыток алюминийорганического соединения с не очень высокими восстановительными свойствами $(AlEt_2Cl)$ не сказывается существенно на выходе полибутилена и его структуре.

Показано также, что осадки, образующиеся при взаимодействии алюминийорганических соединений с галогенидами титана, содержат не отмываемые октаном и бензолом соединения алюминия в количестве до 10% от веса осадка.

При проведении полимеризации изопрена и бутадиена с помощью каталитических комплексов на основе указанных выше веществ получены данные о связи между структурой полимера и характером комплекса.

При полимеризации изопрена на катализаторе $TiCl_4 + AlEt_3$ получены полимеры, содержащие до 95% звеньев цис-1,4. В то же время при применении комплекса $TiCl_3 + AlEt_3$ образуется полимер, почти целиком (до 98%) построенный из звеньев транс-1,4. Как показывает анализ, в первом случае $TiCl_4$ восстанавливается до $TiCl_3$, $TiCl_2$ и далее, комплекс содержит смесь этих соединений с $AlEt_2Cl$ и $AlEtCl_2$. Во втором случае восстановление $TiCl_3$ в условиях полимеризации не идет, и комплекс содержит лишь исходные компоненты.

При полимеризации бутадиена были получены полимеры, содержащие до 98% звеньев 1,4. Температура стеклования образцов около 105° . В этих полимерах по рентгенографическим данным содержится значительное количество кристаллической фазы.

Как и в случае полиизопрена, структура полибутадиена по отношению цис-транс-звеньев, а также по содержанию кристаллической фазы в значительной степени определяется природой каталитического комплекса.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЛИТИЙАЛКИЛОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ ТИТАНА И КОБАЛЬТА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИХ СИСТЕМ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. И. Николаев

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Изучение реакции треххлористого титана с литийэтилом позволило прийти к следующим заключениям:

а) в указанных условиях литийэтил восстанавливает треххлористый титан с образованием газообразных продуктов разложения, состоящих из этана, этилена и бутена с примесью небольших количеств бутана. При 100° реакция протекает практически мгновенно;

б) галогениды титана каталитически ускоряют реакцию образования литийгидрида по уравнению: $LiC_2H_5 \rightarrow LiH + C_2H_4$. Скорость этого процесса в присутствии галогенидов титана во много раз превосходит скорость образования литийгидрида из литийэтила при термическом разложении в соответствующих условиях;

в) при пониженных температурах нерастворимый осадок содержит активное металлоорганическое соединение (типа $C_2H_5 - MeLi - C_2H_5$ или $C_2H_5 - Ti$), не вымываемое углеводородными растворителями и эфиром.

Реакция между $CoCl_2$ и LiC_2H_5 , протекающая с большой скоростью при низких температурах, сопровождается выделением эквимолекулярных количеств этана и этилена.

Изучалась также реакция четыреххлористого титана с литийэтилом и литийбутилом.

Установлена возможность получения изотактических и аморфных полимеров при полимеризации пропилена, α -бутена, изопропилэтилена и α -гептана под влиянием литийалкилов и четыреххлористого титана.

Работа выполнена совместно с Б. А. Долгопоском, В. А. Кропачевым, В. Н. Згоник.

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИС-ЗВЕНЬЕВ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
В ТРАНС-ЗВЕНЬЕВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА**

К. В. Нельсон

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

При помощи инфракрасных спектров поглощения обнаружено изменение структуры полимерных цепей, происходящее под влиянием четыреххлористого титана.

Нагревание натурального каучука в присутствии четыреххлористого титана приводит главным образом к перераспределению относительного содержания в полимерной цепочке цис- и транс-звеньев. При этом содержание цис-звеньев уменьшается и соответственно увеличивается число звеньев в положении транс-1,4.

Количественное исследование указанных изменений микроструктуры в зависимости от концентрации $TiCl_4$ показало, что с увеличением концентрации четыреххлористого титана содержание транс-звеньев возрастает. Одновременно с цис-транс-перераспределением происходит уменьшение неопределенности полимера.

Рассмотренное явление представляет интерес для понимания природы основных и побочных реакций, протекающих при полимеризации диенов в присутствии галогенидов металлов и их комплексов.

Работа выполнена совместно с Б. А. Долгопоском и Е. Н. Кропачевой.

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
КОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ**

М. И. Мосевичкий

*(Всесоюзный институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева,
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)*

На основании анализа молекулярно-весовых распределений (МВР), полученных при помощи ультрацентрифуги, обсуждаются некоторые детали механизма полимеризации изопрена в растворе под влиянием комплексов, образующихся в результате реакции между четыреххлористым титаном и тринизобутиллалюминием.

Установлено, что МВР полиизопренов, полученных в широком интервале степеней конверсии вплоть до наименьшей осуществимой практически ($\sim 1\%$), одинаковы в пределах погрешностей эксперимента. С другой стороны, они характеризуются сравнительно малой относительной дисперсией $(\Delta M/M) = 0,2 \div 0,3$, где ΔM — стандартное отклонение МВР, и, главное, сильно смещены в высокомолекулярную область, вследствие чего макромолекулы с молекулярным весом ниже 400 000 в большинстве случаев практически отсутствуют. Такие распределения не соответствуют известным до настоящего времени кинетическим схемам полимеризации. Предлагается механизм реакции обрыва, позволяющий объяснить эти особенности МВР.

В ряде случаев установлено наличие полимодальных МВР, состоящих из нескольких (обычно не более трех) пиков. Каждый пик суммарного распределения представляет собой как бы самостоятельное распределение. Образование такого «гребня» связано, по-видимому, с наличием в системе нескольких (по числу компонент распределения) типов каталитических комплексов, для которых условие $\Delta F \leq 0$ начинает выполняться при различных значениях молекулярного веса.

Работа выполнена совместно с С. Е. Бреслером, И. Я. Поддубным и Н. Н. Чесноковой.

**О СИНТЕЗЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА
С КОМПЛЕКСНЫМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ
КАТАЛИЗАТОРОМ И СВОЙСТВАХ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА**

Ю. Я. Гольфарб

(Институт нефти АН СССР, Москва)

Изучение реакции полимеризации изобутилена с применением в качестве катализатора $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ показало, что молекулярный вес полученного полимера зависит от температуры реакции, молярного отношения $Al(C_2H_5)_3$ к $TiCl_4$ и длительности полимеризации.

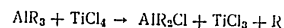
Изучение структуры полученного полиизобутилена велось при помощи спектров поглощения в инфракрасной области и методом неустойчившегося седиментационного равновесия. Соотношение групп $CH_3 : CH_2$ было иным, чем у полиизобутилена, полученного с применением ионного катализатора ($AlCl_3, BF_3$), и менялось в зависимости от молярного соотношения $Al(C_2H_5)_3$ к $TiCl_4$. Кроме того, в полимере были обнаружены участки с группами $-(CH_2)_n-$ (аналогичные участкам групп $-(CH_2)$ найденным в полиэтилене высокого давления). Количество таких групп также зависело от отношения $Al(C_2H_5)_3$ к $TiCl_4$. Установлена высокая полидисперсность продукта. Для пяти образцов полимера (отличающихся между собой молекулярным весом) построены функции распределения молекулярных весов. Найдена формула, позволяющая оценивать молекулярные веса полиизобутиленов, полученных с комплексным металлоорганическим катализатором.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ
В РЕАКЦИИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Е. П. Тепеницына

(Ярославский технологический институт)

Одна из возможных реакций при взаимодействии AlR_3 с $TiCl_4$ — восстановление последнего:



Нами показано, что при молярном соотношении $AlR_3 : TiCl_4 \leq 1$ и определенных условиях восстановление не идет дальше Ti^{3+} и что существует прямая зависимость между количеством введенного $AlEt_3$ и восстановленным Ti^{3+} , количество которого может быть легко определено. На этом и основан предлагаемый нами метод анализа триалкилалюминия.

Такой метод определения активности триалкилалюминия кажется нам наиболее обоснованным из всех ранее предложенных, так как дает возможность характеризовать растворы триалкилалюминия по способности к восстановлению $TiCl_4$, что является одной из стадий в механизме стереорегулярной полимеризации. Работа выполнена совместно с М. М. Фарберовым.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЧЕВИН

О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. П. Лосев

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

Полимочевины обладают высокой прочностью вследствие наличия водородных связей и ясно выраженной кристалличности. Применение для синтеза полимочевин ароматических диаминов, первичных и алкилированных как при атоме азота, так и в ядре, в литературе не описано.

Нами исследована реакция первичных и вторичных ароматических диаминов с алифатическими и ароматическими диизоцианатами, изучены свойства получающихся полимеров и установлена возможность применения их в промышленности пластмасс и эластомеров.

В качестве исходных веществ использованы такие доступные диамины, как *m*-толуилендиамин, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан и его *N*, *N'*-диалкилзамещенные производные. Из диизоцианатов были выбраны *m*-толуилендиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилметандиизоцианат и гексаметилендиизоцианат.

Реакции проведены в различных растворителях и разбавителях при различных температурах и соотношениях исходных веществ. При любых условиях реакция протекала при комнатной температуре с большой скоростью (полимеризация заканчивалась менее чем за 1 мин.). На скорость реакции и молекулярный вес полимера не влияет также и концентрация раствора.

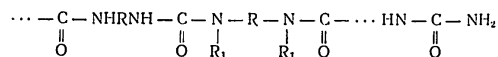
Молекулярный вес полимочевин, полученных при эквимолекулярных соотношениях исходных веществ, колеблется в пределах от 2000 до 4000, а температуры плавления — в пределах от 90 до 300°.

Молекулярный вес полимочевин, полученных при большом избытке диизоцианатов (100%) с последующей обработкой полимера водой или водяным паром, в несколько раз больше, чем молекулярный вес полимочевин, полученных при эквимолекулярных соотношениях исходных веществ. Причиной этого различия является вторичная реакция части концевых изоцианатных групп с водой, приводящая вначале к омылению их в

38

аминогруппы, которые затем, взаимодействуя с диизоцианатом или изоцианатными группами полимера, образуют молекулы полимера с более высоким молекулярным весом.

Интересно отметить, что наибольшее повышение температуры плавления полимочевин после обработки водой наблюдается для замещенных при атоме азота полимочевин. Это объясняется возникновением водородных связей между молекулами полимера в результате описанной выше вторичной реакции; образующийся полимер можно рассматривать как сополимер диизоцианата с незамещенным и алкилированным диамином:



Незамещенные при азоте полимочевины не растворяются в обычных органических растворителях; они растворимы лишь в крезоле или в концентрированной серной кислоте.

Алкилированные при атоме *N* полимочевины растворимы в обычных органических растворителях. После обработки водой продукта реакции, полученного при избытке диизоцианата, образуются полимочевины, растворимые лишь в крезолах и концентрированной серной кислоте.

Все полученные полимочевины имеют высокие диэлектрические свойства (удельное объемное сопротивление 10^{14} ом·см). На основе алкилированных полимочевин получают прозрачные листы или пленки с высокими диэлектрическими свойствами, большой адгезией к стеклу и металлам, высоким сопротивлением разрыву (500 кг/см²). На основе незамещенных при азоте ароматических или ариалифатических полимочевин получают литьевые изделия с высокими твердостью (16 кг/мм²) и водостойкостью.

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ В ЦЕПЯХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА

С. П. Ушаков

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Широко распространенная методика сополимеризации ди- и полиреактивных мономеров характеризуется принципиальным недостатком, связанным с тем, что пространственный полимер достигает точки желатинизации в момент, когда еще не израсходована значительная доля обоих мономеров; в массе находятся свободные линейные цепи и полимер содержит вследствие этого большее или меньшее количество золь-фракции. Лучшие результаты получаются, если полиреактивный компонент не способен к гомополимеризации и шивка осуществляется только путем гетерополимеризации. Нами применены новые эффективные «сшиватели» — диаллилацетали различных альдегидов, метилен-бис-кротонамид и диэфир метилолкротонамида (синтезированные впервые). Применение этих соединений для сополимеризации с метакриловыми и сложными виниловыми эфирами дает возможность получения твердых, неплавких и нерастворимых сополимеров методом блочной полимеризации.

Значительно более совершенный процесс — шивка линейных макромолекул полимера путем реакции конденсации включенных в состав цепи реактивных групп. Установлено, что для осуществления такого процесса в чистом виде и устранения возможности реакций между функциональными группами вдоль цепи, приводящими к образованию замкнутых циклов, необходимо вводить функциональные группы в цепь посредством реакции гетерополимеризации, исключающей возможность соседнего расположения звеньев, содержащих функциональные группы.

Указанные принципы применены для образования сшитых структур на основе сополимеров винилацетата и других сложных виниловых эфиров с метилолкротонамидом и винилового спирта с метилолкротонамидом. Последний сополимер получал-

ся путем каталитического метанолиза сополимера винилацетата и метилолкротонамида.

Шивка таких сополимеров осуществляется при нагревании блоков, пленок или нитей без введения катализатора, причем в зависимости от условий обработки образуются простые эфирные или метиленовые связи. Весьма интересен процесс получения сшитых полимеров нагреванием смесей двух сополимеров: а) винилацетата или винилового спирта с кротонамидом и б) винилацетата или винилового спирта с метилолкротонамидом при эквивалентном отношении в смеси амидных и метилоламидных групп. В этом случае наблюдается практически количественное образование метиленовых мостичных связей.

Процессы пространственной шивки сополимеров винилацетата и винилового спирта с кротонамидом и метилолкротонамидом имеют практическое значение для получения новых типов синтетического волокна с повышенной механической прочностью, специальных материалов для электровакуумной техники, нерастворимых модификаций поливинилового спирта для изготовления бензо- и водостойких изделий и т. д.

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ
НЕКОТОРЫХ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА**

**Г. П. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова
М. А. Жаркова**

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна. Мытищи)*

Исследованы процессы химического превращения сополимеров акрилонитрила с винилкапролактамом и *п*-аминостиролом, в результате которых сополимеры либо легко окрашиваются красителями, либо сами превращаются в полимерные азокрасители.

Изучался процесс кислотного и щелочного гидролиза сополимеров акрилонитрила с винилкапролактамом, полученных при различных соотношениях мономеров. Показано влияние условий реакции на степень гидролиза лактамных групп сополимера. Полимер приобретает способность окрашиваться красителями в результате гидролитического расщепления 2—3% лактамных групп с образованием аминных и карбоксильных групп в боковой цепи сополимера.

Сополимеры акрилонитрила с *п*-аминостиролом подвергнуты процессам диазотирования и азосочетания с целью превращения сополимера в полимерный азокраситель. В результате сочетания диазогрупп сополимера с различными азосоставляющими получен набор полимерных красителей различных цветов.

Исследовано влияние условий реакции на степень диазотирования аминогрупп сополимера и установлено минимальное содержание аминостирола в сополимере, достаточное для получения окрашенного продукта в результате диазотирования и азосочетания. Готовые изделия из сополимера акрилонитрила с *п*-аминостиролом (волокна, пленки) легко окрашиваются при погружении в раствор азосоставляющей после 3—5-минутного воздействия нитрита и кислоты.

Окраски полимеров устойчивы к действию химических агентов и повышенной температуры

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ПРОПИТОК
АДСОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Н. И. Оранский

*(Тихоокеанский институт рыбного хозяйства и океанографии,
Владивосток)*

Пропитки с фенольным основанием нашли широкое применение для консервирования сетематериалов и судовой брезенто-парусины. Их высокие защитные свойства обусловлены образованием на поверхности растительного волокна пленки, обладающей гидрофобными и антисептическими свойствами. Процесс образования пленки связан главным образом с изменением высших фенолов, входящих в состав пропитки.

Применение адсорбционно-хроматографического анализа для исследования фенольных пропиток позволило более полно и четко разделить их на отдельные классы веществ, выявить роль высших фенолов и проследить за изменениями, протекающими в пропитках при полимеризации и старении

**ДИСПЕРСИИ МОРОЗОСТОЙКИХ
ПОЛИАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОТДЕЛКИ
И ИМПРЕГНИРОВАНИЯ КОЖИ
И ОТДЕЛКИ ШУБНОЙ ОВЧИНЫ**

Ю. П. Зобнин

(Завод «Рулон», Дзержинск)

Установлено, что применение моноалкилзамещенных амидов метакриловой или акриловой кислот (например, впервые нами полученного этилметакриламида) обеспечивает повышение «термостойкости» сополимерной пленки метил- и бутил-акрилатов при сохранении ее морозостойкости в результате образования водородных связей между цепями.

Водостойкость полимера в этом случае не ухудшается вследствие малой гидрофильности алкилзамещенных амидов ряда акриловой кислоты, уменьшающейся при увеличении алкила.

На основе этих трех компонентов разработаны рецептуры эмульсий, образующих покрытия со свойствами, отвечающими требованиям кожевенной промышленности. Наряду с этим найдена возможность повышения концентрации собственно эмульсии до 40%.

Работа выполнена совместно с И. С. Измайловой и О. А. Колмаковым.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И КРАХМАЛА**

**В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Плата,
Н. И. Копорева**

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Привитые сополимеры, в которых один компонент природное, а другой — синтетическое вещество, представляют существенный интерес с точки зрения модификации свойств природных полимеров. В этой связи представляет интерес возможность получения привитого сополимера при комбинации гидрофильного полимера типа крахмала и гидрофобного полистирола.

Привитые сополимеры крахмала и стирола получены озонированием крахмала в водной суспензии и последующей полимеризацией стирола при 70—100° на озонированном крахмале в атмосфере азота. Исследована кинетика озонирования крахмала в сухом виде, в суспензии и в водном растворе и показано, что наилучшие условия озонирования достигаются при работе с водной суспензией крахмала.

Изменением времени озонирования и соотношения компонентов получены привитые сополимеры с различным содержанием стирола и крахмала. В зависимости от условий прививки и соотношения исходных компонентов получают продукты с различными механическими свойствами и растворимостью. Гидролизом цепей крахмала выделены боковые ветви полистирола и определен их молекулярный вес, оказавшийся в ряде случаев соизмеримым с молекулярным весом гомополимера полистирола, являющегося побочным продуктом полимеризации.

Показано, что в присутствии привитых сополимеров крахмала и стирола в определенных условиях возможно образование устойчивых эмульсий воды и стирола.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ И БЛОК-ПОЛИМЕРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

М. С. Акутин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова,
К. Н. Власова, С. П. Калинина, П. Я. Парлашевский,
В. П. Котрелев

*(Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва)*

Привитые и блок-полимеры получены механо-химическим методом на лабораторном приборе — модификаторе и на машине непрерывного действия.

Химическими методами получены привитые полимеры на основе полиамидов, эпоксидных, карбамидных и фенолформальдегидных смол.

Для получения привитых и блок-полимеров при помощи ультразвука применялись генераторы с частотой 400—800 кГц.

Проведены химические и физико-химические исследования различных привитых и блок-полимеров на основе конденсационных смол (фенолформальдегидных, эпоксидных, кремнийорганических, полиамидных и др.), нитрильного каучука, полистирола, поливинилхлорида, полиметилметакрилата, фторсодержащих полимеров и др.

Изучается возможность получения привитых и блок-полимеров под действием электрогидравлических ударов.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ РЕЗИН ПРИ ПОМОЩИ ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунюв, П. А. Клаузен,
Б. А. Догадкин, В. Л. Карпов

*(Научно-исследовательский институт шинной промышленности;
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва)*

Исследовалась кинетика радиационной вулканизации некоторых синтетических и натурального каучуков и физико-химические и механические свойства вулканизатов, полученных при облучении в атомном реакторе и на источнике Со-60 интегральной дозой 10^7 — 10^8 рентген.

Степень сшивания очищенных натурального и бутадienstирольного каучуков в вакууме ниже, чем при облучении при температуре 25° на воздухе. Присутствие фенил- β -нафтиламина существенно снижает скорость и степень образования поперечных связей при радиационной вулканизации бутадienstирольных каучуков. Выход поперечных связей на 100 эв поглощенной энергии с введением 2% фенил- β -нафтиламина уменьшается примерно в 4 раза. Присутствие фенил- β -нафтиламина приводит к существенному снижению глубины и скорости окисления при радиационной вулканизации и замедлению расхода двойных связей.

В техническом СКС-30А при облучении дозой в 60 мегарентген содержание двойных связей 1—4 уменьшается на 30%, в очищенном СКС-30А в этих условиях двойные связи в группах 1—4 и 1—2 полностью исчезают.

Радиационные вулканизаты обладают высокой термомеханической устойчивостью. При этом имеется обратная зависимость относительной скорости химической релаксации напряжения от плотности вулканизационной сетки радиационных вулканизатов. Релаксация напряжения на большей части процесса описывается линейной зависимостью. Приведенные данные свидетельствуют об образовании при радиационной вулканизации связей типа С—С.

При помощи электронного парамагнитного резонанса обнаружено увеличение содержания долгоживущих свободных ра-

дикалов в ненаполненных и содержащих сажу смесях при облучении на воздухе.

Относительное влияние наполнителей на густоту вулканизационной сетки и на прочность такое же, как при вулканизации серой. Введение стирольных или эпоксидных смол приводит к снижению густоты вулканизационной сетки радиационных вулканизатов. Введение мягчителей в количестве 3—5 весовых частей мало влияет на величину сопротивления разрыву, но приводит к значительному увеличению относительного удлинения и снижению модулей. Повышение температуры вулканизации приводит к увеличению скорости и степени образования поперечных связей при радиационной вулканизации сажевых смесей.

По сравнению с лучшими серными вулканизатами, содержащими одинаковое количество наполнителей, радиационные вулканизаты показывают увеличение сопротивления старению (в четыре-пять раз при температуре 130°), обладают малыми остаточными деформациями, низким гистерезисом, высокой выносливостью в процессе многократных деформаций, повышенной износостойкостью. Сопротивление разрыву радиационных вулканизатов не достигает показателей сопротивления разрыву лучших серных вулканизатов.

Осуществлена вулканизация модельных покрышек на источнике γ -излучения Co-60 мощностью 20 000 г-экв радия

ОБРАЗОВАНИЕ ПРИВЫТЫХ ПОЛЛИМЕРОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

В. И. Серенков

*(Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва;
Физико-химический институт им. Л. И. Карпова, Москва)*

Исследовалось действие гамма-излучения на полиэтилен и полистирол и их смеси при различных соотношениях исходных материалов, а также на смесь полиэтилена и стирола и на раствор полиэтилена в стироле.

Действие гамма-излучения на указанные материалы изучалось при различных мощностях доз, интегральных дозах и температурах, а также в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха.

Установлено, что при действии гамма-излучения на смеси полиэтилена и полистирола, а также на смесь полиэтилена и стирола при определенных условиях получают материалы с улучшенными при повышенных температурах свойствами.

Работа выполнена совместно с Р. С. Климановой, В. Л. Карповым и Ю. М. Малинским.

ЭФФЕКТ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА

Б. Л. Цетлин

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Исследование некоторых особенностей радиационной полимеризации и, в частности, изучение влияния на этот процесс кислорода воздуха показало, что в присутствии кислорода имеет место четко выраженный индукционный период, в течение которого вязкость мономера не измеряется. По истечении индукционного периода полимеризация мономера протекает весьма бурно со значительным разогревом массы. Если же облучение прерывать до окончания индукционного периода и прекратить доступ воздуха к облученному мономеру, то имеет место эффект последствия; полимеризация начинается через некоторое время после прекращения действия излучения и заканчивается через один-два суток. Эффект последствия наблюдается при хранении облученного мономера как при комнатной, так и при значительно более низкой температуре. Кроме того, облученный на воздухе мономер может быть использован для иницирования полимеризации необлученного мономера.

На основе обнаруженного в работе эффекта возможно осуществление непрерывного способа радиационной полимеризации путем предварительного облучения мономера с последующей его полимеризацией при низких температурах вне поля действия излучения.

Работа выполнена с В. В. Коршаком, С. Р. Рафиковым, В. А. Сергеевым.

О ПОДАВЛЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАУЧУКАХ

В. Д. Зайцева

(Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий, Москва)

Каталитическое действие ионов металлов Fe^{+++} , Cu^{++} , Mn^{++} и других вызывает ускорение распада перекисей каучука и, следовательно, ускорение окисления и структурных изменений каучука.

Подавление каталитической активности ионов металлов может быть осуществлено связыванием их в стабильные комплексы; центральный ион такого соединения полностью блокирован.

В качестве комплексообразователей могут служить различные ингредиенты резиновых смесей, относящиеся к классу антиоксидантов и ускорителей вулканизации: *n*-оксифенил- β -нафтиламин, динатил-*n*-фенилендиамин, диэтилдитиокарбамат натрия, тетраметилтиурамдисульфид и др.

Связывание иона металла антиоксидантом наблюдается по гашению флуоресценции этих веществ в бензольных и спиртовых растворах.

Синтезировано шесть комплексных соединений: медная и железная соли диэтилдитиокарбаминной кислоты, тетраметилтиурамдисульфида и *n*-оксифенил- β -нафтиламина.

Скорость образования комплексных соединений в среде каучука определяется диффузией соответствующих веществ в этой среде и температурой.

Работа выполнена с А. С. Кузьминским и Н. Н. Лежневым.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ДИВИНИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ СМОЛАМИ

М. Г. Зарипова

*(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва;
Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва)*

С целью получения резины с высокой износостойкостью проведены исследования модификации свойств дивинилстирольных каучуков путем введения эпоксиаминной смолы «89» (продукта конденсации эпихлоргидрина и м-фенилендиамина) и резорцин-формальдегидной смолы РФ-12 (новолачная смола с соотношением компонентов 2:1) в латекс с последующей коагуляцией и изготовлением резиновых смесей на вальцах.

Исследованы условия введения указанных смол в латекс типа СКС-30, найдены условия отверждения смолы РФ-12 в латексе и при последующей вулканизации, подобраны условия коагуляции смесей латекса со смолами, исследовано влияние канальной сажи на свойства смесей со смолами.

Прочность ненаполненных активными сажами резины из дивинилстирольных каучуков может быть значительно улучшена введением небольших дозировок смол «89» и РФ-12. Так, при нормальной температуре величины сопротивления на разрыв и раздир могут быть подняты в полтора-два раза, а при 100° — в два-три раза. Усиливающий эффект сохраняется и в смесях, наполненных активной сажей, но здесь он менее значителен.

Введение смол увеличивает жесткость сырых смесей, поэтому для получения смоляных каучуков необходимо в большинстве случаев применять каучуки с меньшим молекулярным весом и большей пластичностью.

Введение смолы РФ-12 уменьшает износ резины в полтора, а смола «89» — более чем в два раза.

Работа выполнена совместно с М. С. Акутиным, В. И. Гусевой, Б. К. Карминым, Л. Н. Смирновой и М. А. Стальной.

ОСОБЕННОСТИ УСИЛЕНИЯ КАУЧУКА РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ, ВВОДИМЫМИ В ЛАТЕКС

В. К. Любезников

(Ярославский технологический институт; Ярославский шинный завод)

В работе приводятся данные по усилению латексов синтетических каучуков — бутадиен-стирольного и карбоксиального резорцин-формальдегидными смолами. При введении в синтетический латекс этих смол наблюдается усиление при более широком диапазоне условий по сравнению с усилением натурального латекса.

Введение резорцин-формальдегидной смолы сначала стабилизирует латекс, о чем можно судить по увеличению количества коагулирующего агента, необходимого для коагуляции. После известного времени созревания смолы в латексе стабильность падает и смесь желатинирует.

Усиление синтетических латексов резорцин-формальдегидными смолами имеет ряд особенностей. Применение мягкого полимера, комбинаций смол с небольшими добавками активных саж или стиролено-бутадиеновых смол позволяет получать вулканизаты с сопротивлением истиранию, повышенным по сравнению с обычными сажевыми вулканизатами.

Причину усиления резорцин-формальдегидными смолами можно видеть в коллоидном характере их распределения при конденсации в виде тонких пленок на поверхности глобул и в образовании сплошной цепочечной структуры при малых наполнениях.

Работа выполнена совместно с В. Г. Эпштейном и Д. Б. Богославским.

СВОЙСТВА КАРБОКСИЛАТНЫХ ДИВИНИЛСТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСОВ

Ю. Л. Марголина

*(Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий,
Москва)*

Карбоксилатные дивинилстирольные латексы отличаются высокой стабильностью в широком интервале рН и хорошей пленкообразующей способностью. Свойства получаемых при этом резин зависят в первую очередь от содержания карбоксильных групп в полимерной цепи и от рН латекса: с увеличением числа карбоксильных групп и повышением рН наблюдается возрастание модулей и разрывной прочности и понижение (в щелочной области) относительного удлинения и набухаемости.

Вулканизация резин осуществляется в результате взаимодействия двухвалентного катиона электролита с карбоксильными группами сополимера, а также путем присоединения серы по месту двойных связей основной полимерной цепи. Введение серы в виде полисульфидов оксалкиламмония, образующих в латексе тонкую коллоидную взвесь этого элемента, способствует улучшению физико-механических свойств вулканизатов, в частности, значительному повышению температуростойкости.

Работа выполнена совместно с М. Б. Генель, Б. Е. Куценко и М. Н. Кулаковой

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОКРАШИВАЮЩИХ АНТИОКСИДАНТОВ

С. А. Субботин

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева, Ленинград)*

Изучены в качестве неокрашивающих антиоксидантов каучука 2,6-дитретичнобутил-4-метилфенол (П-21), 2,4,6-тритретичнобутилфенол (П-23), 2,5-дитретичнобутилгидрохинон (П-20), *n*-третичнобутил-диоксидифенилсульфид (БУПС) и диметилфенил-*n*-крезол (ДМФПК). Первые три соединения синтезированы нами.

Установлено, что антиоксиданты, содержащие фенольную группу, при освещении резины лампой ПРК-2 или экспозиции на солнечном свете, в отличие от неозона Д, вызывают лишь слабое изменение окраски (пожелтение) резины.

Данные по кинетике термоокисления стабилизированных образцов каучука показывают, что исследованные соединения по убывающей активности, как антиоксиданты каучука, располагаются в следующий ряд: П-21 > П-20 > неозон > П-23 > БУПС > ДМФПК.

Показано, что между расходом антиоксиданта и эффективностью его защитного действия на каучук нет определенной зависимости.

В качестве неокрашивающего антиоксиданта для дивинилстирольного каучука, подвергающегося термоокислительной пластикации, рекомендовано применение П-23. Для того же вида каучука, не нуждающегося в термоокислительной пластикации, целесообразнее применить П-21.

П-21 и П-20 в комбинации с неозоном Д могут быть использованы для повышения стабильности каучука (не требующего термопластикации), а П-23, БУПС и ДМФПК — в качестве ускорителей термоокислительной пластикации дивинилсти-

рольного каучука (вместо применяемого в настоящее время стеарата железа).

Все указанные ускорители термопластикации каучука, как и стеарат железа, одновременно увеличивают расход озона Д в этом процессе.

Работа выполнена совместно с Ф. С. Шендерович и Т. Н. Барбаринной.

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

З. А. Роговин, В. А. Деревницкая

(Московский текстильный институт)

В докладе приводятся основные данные о методах синтеза новых производных целлюлозы и полиуроновых кислот и исследования свойств этих соединений.

Разработан метод синтеза эфиров целлюлозы с различными α -аминокислотами (глицерин, аланин, лейцин) и ω -аминокислотами (*n*-аминоэнантовая кислота). Этот новый класс эфиров получается при взаимодействии активированной целлюлозы с раствором в диоксане или в пиридине хлорангидрида *N*-замещенной аминокислоты с последующим отщеплением введенной замещающей группы в образовавшемся эфире целлюлозы.

Получен также новый класс смешанных эфиров целлюлозы с уксусной кислотой и с аминокислотами путем взаимодействия раствора вторичной ацетилцеллюлозы в пиридине с *N*-алкил- α -аминокислотами.

По аналогичному методу осуществлен синтез новых производных целлюлозы (привитых эфиров целлюлозы) взаимодействием активированной целлюлозы с раствором *N*-замещенных низкомолекулярных поли- α -аминокислот и поли- ϵ - и ω -аминокислот (полиамиды типа капрон и энант). Приводятся предварительные данные о свойствах этого нового класса привитых полимеров.

Разработан метод синтеза новых производных полиуроновых кислот (альгиновая кислота) и карбоксилсодержащих эфиров целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза). Получен амид альгиновой кислоты путем образования хлорангидрида этой кислоты взаимодействием ее с тионилхлоридом и последующей обработки хлорангидрида альгиновой кислоты аммиаком. Ва-

имодствием хлорангидрида альгиновой кислоты или диацетилальгиновой кислоты с эфирами α -аминокислот получен новый класс производных полнуроновых кислот — амиды полисахаридов с α - и ω -аминокислотами. Получены предварительные данные о синтезе по аналогичной схеме нового класса привитых полисахаридов — амидов полнуроновых кислот с низкомолекулярными белками и полисахаридами типа капрон

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЙ МОДИФИКАЦИЙ ПРИРОДНОЙ И РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И. В. Михайлов, З. Г. Серебрякова

(Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна, Мытищи)

Нами осуществлен структурный переход природной целлюлозы в гидратцеллюлозу путем последовательных операций мерсеризации, ксантогенирования и омыления ксантогенового эфира без перевода хлопкового волокна в раствор. Показано, что этот переход непрерывен и осуществляется через ряд промежуточных структур, характеризующихся различной плотностью молекулярной упаковки и различной сорбционной способностью. Это указывает на отсутствие фазовых различий между природной целлюлозой и гидратцеллюлозой, так как при наличии фазовых различий структура гидратцеллюлозы должна была образоваться уже после первого цикла регенерации из ксантогенового эфира, как это происходит в процессе получения гидратцеллюлозного вискозного волокна.

Однако, как показывают рентгеновские и сорбционные данные, этот переход происходит постепенно и непрерывно в зависимости от числа последовательных обработок, что легко проследить по изменению изотерм сорбции и десорбции паров воды.

Обратный структурный переход гидратцеллюлозы в природную требует большой затраты энергии. В отличие от работ ряда исследователей, использовавших для этих целей температуры около 250°, мы значительно повысили плотность молекулярной упаковки и получили структурную α -модификацию целлюлозы при регенерации гидратцеллюлозы при значительно более низких температурах. Это достигалось формированием волокна с вытяжкой свежесформованной нити в щелочно-солевых ваннах при температуре 140—160° с одновременной релаксацией упругих и эластических деформаций.

Такой способ регенерации целлюлозы из вискозных растворов позволил получить гидратцеллюлозные волокна с молеку-

лярной структурой и плотностью упаковки, характерными для природной целлюлозы, на что указывают величины равновесной сорбции, характер гистерезиса, появление новой интерференции A_2 на рентгенограммах волокна, а также увеличение прочности в мокром состоянии по сравнению с обычным вискозным волокном.

На основании сорбционных данных вводится эмпирическое понятие об относительном коэффициенте плотности молекулярной упаковки аморфных полимеров, величина которого обратно пропорциональна равновесной сорбции исследуемого волокна.

Сорбционные и другие исследования показывают, что в пределах одного и того же химического строения и фазового состояния волокнообразующих полимеров (без явления кристаллизации) можно получить различные плотности молекулярной упаковки, определяющие физико-химические и механические свойства волокна.

ИЗЫСКАНИЕ НОВЫХ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХИТИНА

Е. А. Плиско

(Институт высокомолекулярных соединений АП СССР, Ленинград)

Сопоставлены различные алкилирующие агенты, в частности, эфиры моно- и полисульфокислот. Исследовано взаимодействие щелочных производных полисахаридов в присутствии едкого натра и четвертичных аммониевых оснований с разными алкилирующими агентами. В присутствии органических оснований расход алкилирующего агента снижается и химическое строение алкилирующего средства меньше сказывается, чем при алкилировании в присутствии едкого натра. При увеличении длины углеводородного радикала в сульфэфире ослабляется его способность этерифицировать полисахариды. На степень этерификации влияет количество эфирных групп в сульфэфирах, а также природа сульфокислоты.

Применение сульфэфиров в качестве алкилирующих агентов вместо диалкилсульфата дает возможность получать водорастворимые простые эфиры.

Для получения простых эфиров хитина требуется значительно бблшая активация исходного полимера, чем при алкилировании целлюлозы.

Работа выполнена совместно с С. Н. Даниловым.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ

Б. П. Айходжаев

(Институт растительного сырья АН Узб. ССР)

Основной целью работы являлось получение привитых полимеров — стирола и акрилонитрила — на целлюлозе (хлопкового волокна и вискозного корда).

Нами использован метод, основанный на получении перекисных групп ($R-O-O-X$) на отдельных участках цепи целлюлозных молекул. Образование перекисных групп осуществлялось окислением хлопкового волокна и вискозного корда при воздействии озона.

Полимеризация акрилонитрила с хлопковым волокном и стирола с вискозным кордом проводилась в высоком вакууме (10^{-6} мм рт. ст.) на кипящей водяной бане.

Полученный графтполимер целлюлозы с акрилонитрилом не растворяется в медноаммиачном растворе. Прочность адгезии графтполимера стирола на вискозном корде к резине увеличивается на 35%.

Работа выполнена совместно с В. А. Каргиным и Х. У. Усмановым

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ МЕХАНИЧЕСКИМИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

М. С. Ингманходжаева

(Институт растительного сырья АН Узб. ССР)

Для исследования влияния воды и органических жидкостей на механические свойства целлюлозы мы пользовались специальным электрическим вакуумным динамометром, позволяющим испытывать волокна как в абсолютно сухом, так и во влажном состоянии.

Изучена зависимость деформации хлопкового волокна от его влажности. Показано, что в абсолютно сухом хлопковом волокне исчезает один из видов деформации — пластическая деформация, появляющаяся при увлажнении; иными словами, абсолютно сухое волокно ведет себя как упругое стекло.

Исследовано изменение механических свойств целлюлозы в парах различных жидкостей. Прочность волокна, теплоты смачивания и сорбции хлопковой целлюлозы в спиртах меньше, чем в воде. Чем больше молекулярный вес спирта, тем меньше прочность, теплоты смачивания и сорбции хлопковой целлюлозой. В случае близких молекулярных весов спиртов, теплоты смачивания хлопковой целлюлозы спиртами с разветвленной цепью больше, чем спиртами с нормальной цепью.

Работа выполнена при участии Х. У. Усманова.

ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП
МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИСАХАРИДОВ
(АМПОЛЫ, ЛАМИНАРИНА)
В РЕАКЦИЯХ ЭТЕРИФИКАЦИИ И АЛКИЛИРОВАНИЯ

Г. С. Смирнова

(Московский текстильный институт)

С целью выяснения влияния строения макромолекулы полисахаридов на сравнительную реакционную способность их первичных и вторичных гидроксильных групп исследованы реакции метилирования, нитрования и ксантогенирования амполы и ламинарина.

Результаты этих исследований сопоставлены с ранее полученными нами данными по сравнительной реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы в аналогичных реакциях.

Установлено специфическое влияние структуры целлюлозы на реакционную способность первичных и вторичных гидроксильных групп в реакциях этерификации и алкилирования.

ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ
И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. Н. Леванова

(Всесоюзный научно-исследовательский институт гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности, Ленинград)

Исследование плотности регенерированной из вискозного раствора целлюлозы в процессе ее гидролиза и алкоголиза показало наличие в ней различных фракций, заметно отличающихся по плотности. Наиболее трудно реагирующая при алкоголизе фракция такой целлюлозы имеет удельный вес, равный удельному весу природной целлюлозы после ее мерсеризации.

При диоксанолизе различных препаратов целлюлозы установлено, что скорость их деструкции колеблется в широких пределах.

С увеличением степени вытяжки вискозного волокна скорость алкоголиза увеличивается вначале быстро, но затем, при увеличении степени вытяжки от 25 до 100%, остается практически постоянной. Наибольший процент легко расщепляющейся при алкоголизе фракции содержится в препаратах сверхпрочного вискозного волокна (50—60%), а также у омыленных ацетатных пленок (70—90%), отличающихся повышенной прочностью.

Работа выполнена совместно с В. И. Шарковым

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ИОННИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДРЕВЕСИНУ

А. С. Фрейдли

*(Центральный научно-исследовательский институт
механической обработки древесины, Химки;
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. И. Карпова, Москва)*

На примере древесины сосны исследован характер изменений физико-механических показателей облученного материала, его химических свойств и состава в зависимости от интегральной дозы.

Радиационно-химические изменения приводят к значительному увеличению водорастворимой части древесины — с 4 до 36% для дозы $500 \cdot 10^6 \text{ rad}$ и к возможности проведения ее гидролиза минеральными кислотами в более мягких условиях. Методом количественной хроматографии на бумаге показано, что радиолитизу подвергается в основном углеводная часть комплекса, причем в первую очередь разрушаются гемицеллюлозы, переходящие в растворимые в воде моносахариды.

При облучении поведение отдельных полисахаридов отличается от их поведения в лигноуглеводном комплексе. Лигнин более устойчив к действию радиации, что объясняется его строением. При радиолитизе происходят также процессы окисления, что приводит к повышенному содержанию кислых продуктов.

Пропитка волокнистых материалов, в частности древесины, мономерами и их последующая полимеризация приводят к созданию новых материалов, отличающихся повышенными физико-механическими свойствами, в частности прочностью, водо- и влагостойкостью. Так, пропитка древесины стиролом и его полимеризация при облучении дозой $\sim 40 \cdot 10^6 \text{ rad}$ повысила прочность на сжатие в 1,8 раза и снизила влагопоглощение на 35%.

Работа выполнена совместно с Ю. М. Малинским, В. Л. Карповым и Н. Т. Романовым

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА

Ф. И. Садов

(Московский текстильный институт)

Нами исследованы химические превращения макромолекулы целлюлозы хлопкового волокна под действием естественного и искусственного источника света.

Установлено количественное изменение функциональных групп макромолекулы целлюлозы хлопкового волокна при искусственном и естественном облучении хлопка, как отваренного в щелочи, так и отбеленного хлоритом натрия, гипохлоритом натрия и перекисью водорода.

Показано, что при искусственном и естественном облучении хлопка, как отваренного, так и отбеленного различными белящими веществами, преобладают окислительные и гидролизные процессы, приводящие к образованию оксигеллюлозы, обладающей восстановительными свойствами.

Количественные данные об изменении функционального состава макромолекулы целлюлозы, а также данные о падении вязкости и прочности хлопковой целлюлозы, полученные нами при облучении ее искусственным и естественным источниками света, подтверждают выводы о том, что хлопок, только отваренный в щелочи, разрушается меньше, чем хлопок, отбеленный гипохлоритом натрия.

Работа выполнена совместно с Р. И. Вылчевой

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ТОРМОЖЕНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

О. Н. Козьмина

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Эфиры целлюлозы при хранении, нагревании и действии света окисляются атмосферным кислородом и при этом претерпевают деструкцию, протекающую через стадию образования и распада перекисей.

Для реакции окисления характерны периоды индукции различной продолжительности в зависимости от времени хранения, температуры, солевых и других примесей и т. д.

Если предварительно удалить перекисные и другие легко окисляющиеся и восстанавливающиеся группы, присутствующие как в самих молекулах эфира, так и в примесях, то периоды индукции удлиняются.

Простые эфиры целлюлозы вследствие активирующего влияния эфирного атома кислорода наиболее чувствительны к окислению. Подвижность атома водорода у соседнего эфирного кислородом атома углерода зависит от природы эфирной группы и усиливается с увеличением отрицательного заряда эфирного радикала.

Окислительный распад сложных эфиров происходит при более высоких температурах, но они быстрее окисляются под влиянием ионизации.

Процесс окисления эфиров целлюлозы автокаталитически ускоряется под влиянием образующихся альдегидов и других продуктов окисления и тормозится добавками окислов и солей металлов, в особенности переменной валентности (железо, медь и др.), а также ингибиторами фенольного и аминного типов. По-видимому, старение, термо- и фотоокислительный распад эфиров целлюлозы происходят по цепному механизму.

Работа выполнена совместно с В. И. Курлянской, Г. Н. Матвеевой и М. К. Александрович.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

И. П. Ермоленко

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Разработан метод получения инфракрасных спектров волокон в виде полупрозрачных пленок, полученных прессованием тонкого слоя волокон.

В окисленных целлюлозах обнаруживается ряд полос поглощения, позволяющих исследовать строение продуктов и особенности протекания окислительных реакций.

По уменьшению интенсивности полосы групп $\text{C}=\text{N}_2$ легко избирательно оценивать окисление при шестом углеродном атоме элементарного звена макромолекулы, как это мы сделали для окисления целлюлозы окислами азота. При окислении целлюлозы окислами азота установлено преимущественное окисление вторичных гидроксильных групп в конце реакции.

Примененный метод позволяет определять катноны, сорбируемые лишь по механизму взаимодействия с карбоксилатами, а не суммарно, и не требует предварительной отмывки от равновесного раствора.

Получен коэффициент поглощения в полосе карбоксилатных групп, позволяющий проводить количественные измерения сорбции.

Данные инфракрасных спектров позволили предположить, что в диальдегидцеллюлозе альдегидные группы находятся в связанном состоянии.

Работа выполнена совместно с С. С. Гусевым и В. И. Ивановым.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИТНОЙ ОБЛАГОРОЖЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОРДНОГО ВОЛОКНА

Л. Е. Аким

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

С целью установления технологического режима получения облагороженной целлюлозы изучено влияние различных факторов на химический и фракционный состав целлюлозы.

Установлен и проверен в ползуаводских условиях режим получения вискозной целлюлозы с содержанием α -целлюлозы 96—96,5% при малом содержании низкомолекулярных фракций. Исследован фракционный состав опытных образцов вискозной целлюлозы для высокопрочного корда.

Дана качественная и количественная характеристика полученных образцов вискозной целлюлозы по набуханию ксантогенатов в изопропиловом спирте.

Проведено исследование тонкой структуры целлюлозы для высокопрочного корда при помощи электронного микроскопа. Установлено, что волокна высокооблагороженной целлюлозы расщепляются на элементарные фибриллы толщиной от 80 до 140 Å.

Работа выполнена совместно с Н. А. Русиной, В. Е. Кильки и Л. Я. Зброжек.

НИТРОВАНИЕ ЛИГНИНА И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. И. Шорыгина, А. А. Чукалова, А. Ф. Семечкина,
Л. Л. Сергеева

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Эфирные связи лигнина расщепляются металлическим натрием в растворе жидкого NH_3 с образованием 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-1, 3 и следов 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-2, что дает основание считать эти соединения структурными элементами лигнина.

При изучении нитрования лигнина представляло интерес выяснить поведение при нитровании этих мономеров в качестве моделей конечных звеньев молекул лигнина и тех же соединений с метилированными фенольными гидроксильными в качестве моделей промежуточных звеньев.

В связи с этим синтезирован ряд соединений и исследовано действие азотной кислоты на эти соединения в среде CCl_4 .

Показано, что в зависимости от положения спиртовой группы в цепи и наличия свободной или закрытой *п*-фенольной группы в модели наряду с нитрованием ядра имеют место и иные реакции — димеризация исходных продуктов реакции, отщепление боковой цепи, окисление спиртовой группы до кетогруппы.

Поведение моделей при нитровании позволяет составить представление о сложных и многообразных превращениях лигнина при обработке его азотной кислотой.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИТНОЙ ОБЛАГОРОЖЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОРДНОГО ВОЛОКНА

Л. Е. Аким

(Ленинградский технологический институт им. Ленского)

С целью установления технологического режима получения облагороженной целлюлозы изучено влияние различных факторов на химический и фракционный состав целлюлозы.

Установлен и проверен в полужавоцных условиях режим получения вискозной целлюлозы с содержанием α -целлюлозы 96—96,5% при малом содержании низкомолекулярных фракций. Исследован фракционный состав опытных образцов вискозной целлюлозы для высокопрочного корда.

Дана качественная и количественная характеристика полученных образцов вискозной целлюлозы по набуханию кантогенатов в изопропиловом спирте.

Проведено исследование тонкой структуры целлюлозы для высокопрочного корда при помощи электронного микроскопа. Установлено, что волокна высокооблагороженной целлюлозы расщепляются на элементарные фибриллы толщиной от 80 до 140 Å.

Работа выполнена совместно с Н. А. Русной, В. Г. Кильки и Л. Я. Зброжек.

НИТРОВАНИЕ ЛИГНИНА И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. И. Шорыгина, А. А. Чуканова, А. Ф. Семечкина,
Л. Л. Сергеева

(Институт органической химии им. П. Д. Зинкина АН СССР, Москва)

Эфирные связи лигнина расщепляются мета-лигнелеским натрием в растворе жидкого NH₃ с образованием 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1, 3 и следов 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанола 2, что дает основание считать эти соединения структурными элементами лигнина.

При изучении нитрования лигнина представляю интерес выяснить поведение при нитровании этих мономеров в качестве моделей конечных звеньев молекул лигнина и тех же соединений с метилированными фенольными гидроксильными в качестве моделей промежуточных звеньев.

В связи с этим синтезирован ряд соединений и исследовано действие азотной кислоты на эти соединения в среде CCl₄.

Показано, что в зависимости от положения спиртовой группы в цепи и наличия свободной или закрытой *п*-фенольной группы в модели наряду с нитрованием ядра имеют место и иные реакции - димеризация исходных продуктов реакции, о-щепление боковой цепи, окисление спиртовой группы до кетогруппы.

Поведение моделей при нитровании позволяет с некоторым представлением о сложных и многообразных превращениях лигнина при обработке его азотной кислотой.

О ПУТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

В. И. Сергеева

(Институт сельскохозяйственных проблем АН Литовской ССР, Рига)

В качестве исходного целлюлозосодержащего материала использовались целлюлозины из древесины разных пород, а также из другого растительного сырья.

Разработан режим направленного термораспада целлюлозы, входящей в состав целлюлозинов, в сторону образования значительных количеств левоглюкозана.

Нагревание целлюлозинов из древесины при 320—330° при 5—6 мм остаточного давления в течение 15—20 минут дает возможность получать 40—45% левоглюкозана от целлюлозы, находившейся в исходном материале.

Из целлюлозинов хлопковой шелухи при несколько измененных условиях можно получить до 35% левоглюкозана. Из целлюлозинов других сельскохозяйственных отходов выход несколько ниже, однако при комплексной переработке сырья получение левоглюкозана за счет целлюлозы во всех случаях будет иметь практическое значение.

Работа выполнена совместно с А. И. Калининш.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

А. Б. Пакшвер

(Всеобщий научный институт текстильной и легкой промышленности Москва)

Расположение и форма макромолекул в химических волокнах зависят от способа их формирования и последующей обработки. Интенсивность межмолекулярного взаимодействия и степень ориентации макромолекул могут меняться в широких пределах, возрастая обычно с увеличением вытягивания волокна во время формирования или с увеличением времени обработки волокна в пластичном состоянии.

На примере капронового шелка показано, что термообработка приводит к увеличению удельного веса волокна, снижает скорость поглощения красителей и фенола, увеличивает модуль деформации и уменьшает его снижение при нагревании волокна. Теплота растворения капронового волокна в муравьиной кислоте, выраженная в калориях в секунду, при термообработке также снижается. Эти изменения в свойствах волокна выражаются тем сильнее, чем выше температура или больше время термообработки.

При термообработке полиакрилонитрилового волокна (нитрон) возрастает удельный вес и снижается скорость поглощения фенола. При увеличении степени вытягивания этого волокна удельный вес сперва возрастает, затем вновь снижается. Одновременно с изменением удельного веса изменяется также скорость выделения тепла при растворении нитрона.

Скорость поглощения красителей нитроновым волокном сильно зависит от молекулярной структуры волокна. В то время как готовое сухое волокно совершенно не поглощает кислотных и прямых красителей, а основные красители поглощает медленно, то же волокно, свежеспряденное и не подвергавшееся сушке, быстро поглощает красители и способно глубоко окрашиваться. После сушки окрашенного волокна краситель не вымывается из него, так как в результате сушки молекулярная структура волокна уплотняется.

Извлечение серы из свежеспряденного вискозного шёлка также зависит от молекулярной структуры волокна. Скорость диффузии серы из волокна в десульфидирующий раствор определяется размерами пор в волокне и снижается по мере превращения ксантогената целлюлозы в гидратцеллюлозу. После сушки гидратцеллюлозного волокна поры в волокне настолько уменьшаются, что скорость диффузии серы становится ничтожно малой.

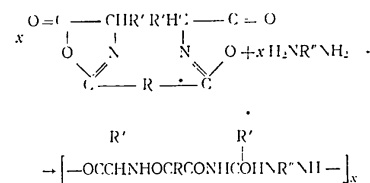
На основании проведенных работ можно сделать вывод о том, что в результате вытягивания волокна в пластичном (набухшем или нагретом) состоянии и продолжительного пребывания в этом состоянии молекулярная структура изменяется: размер пор уменьшается, межмолекулярное взаимодействие возрастает. В результате этих процессов, из-за повышения подвижности волокна при набухании и термообработке, в зависимости от того, происходят ли эти процессы в отрелаксированном или напряженном состоянии, волокно приобретает новые свойства.

ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯРНОСТИ СТРОЕНИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Л. В. Козлов

(Институт элементо-органических соединений АН СССР, Москва)

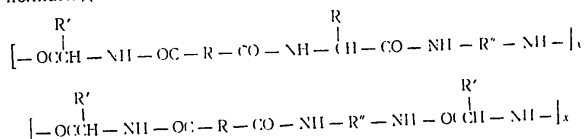
С целью изучения влияния регулярности строения макромолекулы на свойства полимеров нами были получены смешанные полиамиды из 2,2'-бис-[5(4Н)-оксазолон] и диаминов по следующей схеме:



Эти полиамиды отличаются от смешанных полимеров, полученных из тех же исходных веществ путем поликонденсации, тем, что входящие в состав структурной единицы остатки мономеров (α -аминокислота, дикарбоновая кислота и диамин) располагаются в строго определенном порядке. Эта особенность полиамидов, полученных через бис-оксазолон, объясняется определенной последовательностью реакций, применяемых при получении бис-оксазолонов, а также мягкими условиями проведения синтеза полимеров, исключающими возможность обменных процессов. Полиамиды того же состава были получены поликонденсацией соответствующих количеств исходных веществ.

Полиамид, полученный через бис-оксазолон из терефталевой кислоты, лейцина и гексаметилендиамина, имеет температуру плавления на 80° выше, чем полиамид, полученный из тех же исходных веществ обычной поликонденсацией. Различие в

температурах плавления можно, очевидно, отнести за счет нерегулярности строения последнего полиамида, что легко видеть из схематического изображения построения звеньев этих двух полиамидов:



Если в первом случае строение структурной единицы строго постоянно и совпадает с написанным, то во втором возможны различные сочетания остатков мономеров, и данное изображение структурной единицы выражает лишь соотношения компонентов. Строение по длине макромолекулы в этом случае значительно менее регулярно, чем в первом. Полиамид, полученный через бис-оксазолон, отличается также худшей растворимостью, чем полиамид, полученный обычной поликонденсацией.

Влияние различных элементов структуры в макромолекулах полимеров проявляется более резко в случае регулярного строения, чем при беспорядочном расположении остатков исходных веществ в макромолекулах.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ

В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин
(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. И. Карпова, Москва)

Известно, что для полимерных систем, состоящих из одинаковых более или менее регулярно расположенных молекулярных группировок, характерна высокая степень упорядоченности. Упорядоченность может быть достигнута не только в процессе кристаллизации полимера, но и при взаимной ориентации цепных молекул. Поэтому важно сравнить структуры, возникающие в высокоориентированных кристаллических и аморфных полимерах, ведя исследование выше и ниже температур размягчения или плавления полимеров.

Подобные исследования могут дать сравнимые результаты лишь в том случае, когда длина ориентированного образца не меняется при нагревании выше температур плавления и размягчения. Для достижения этого применялись разнообразные методы вулканизации полимеров, препятствующие течению вещества, и съемка ориентированных нитей в жестких оболочках, мешающих усадке и разрыву образцов.

Проводилось рентгенографическое исследование высокоориентированных кристаллических и аморфных полимеров с фиксированной длиной в широком интервале температур. Получены рентгенограммы высокоориентированных кристаллических полимеров (гуттаперчи, полиэтилена, тефлона, терилена и др.) при различных температурах — от 20° до температур, превышающих температуры плавления кристаллов. Получены рентгенограммы высокоориентированных аморфных полимеров (полнакрилонитрил, поливинилхлорид и др.) в интервале температур от 20° до температур, значительно превышающих температуры размягчения.

Исследовались образцы, где предотвращено течение при высоких температурах созданием сетки, но устойчивой сетки

(облучение полимеров γ -лучами Co^{60} и быстрыми электронами). В облученных образцах, затвердевших из расплава, наблюдается возврат к исходной структуре.

Все полученные данные свидетельствуют о том, что заметные изменения упорядоченности цепей в области размягчения или плавления происходят только у кристаллических полимеров.

ФОРМА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

М. Б. Константинопольская

*(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова Москва)*

При помощи электронного микроскопа исследовалось распределение аморфных, кристаллических и изотактических полимеров на поверхности различных катализаторов.

Показана зависимость формы цепи полимера от характера поверхности катализатора.

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ
УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР В АМОРФНЫХ
ПОЛИМЕРАХ**

И. Ф. Бакеев

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Электронномикроскопическим и электрографическим методами исследован ряд полимеров: салварсан, полиакриламид и сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты.

Показано, что такие аморфные полимеры при агрегации в растворах дают «вторичные» структуры, которые представляют собой геометрически строго ограниченные пачки, по внешней форме напоминающие кристаллы.

**РАЗМЕРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ
(В ЧАСТНОСТИ ИЗОТАКТИЧЕСКИХ)**

О. Б. Птицын

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Предложена теория, связывающая размеры и дипольные моменты полимерных молекул в растворе со стереохимическим строением цепей и условиями внутреннего вращения в них (поворотной изомерией). Теория применена к полиизобутилену и полистиролу. Для полиизобутилена использование кристаллической конфигурации цепи, предложенной Банном и Холлисом, приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными по размерам макромолекул в идеальном растворителе. Расчет внутримолекулярных взаимодействий в полиизобутилене показывает, что кристаллическая конфигурация полиизобутилена в значительной степени определяется именно внутримолекулярными взаимодействиями. Поэтому использование кристаллической конфигурации для расчета свойств макромолекул в растворе в этом случае оправдано.

В случае полистирола использована кристаллическая конфигурация, предложенная Натта и Банном для изотактического полистирола. Эта конфигурация также определяется главным образом внутримолекулярным взаимодействием.

Развита также теория дипольных моментов сополимеров, связывающая их с дипольными моментами полярных групп, составом сополимера, условиями внутреннего вращения в цепи и относительными реакционными способностями мономеров. Теория находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по дипольным моментам сополимеров стирола и *n*-хлорстиролом.

Работа выполнена совместно с Т. М. Бирштейн и Ю. А. Шароновым.

**ИССЛЕДОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРАХ
МЕТОДОМ ЭФФЕКТИВНЫХ ДИПОЛЬНЫХ
МОМЕНТОВ**

Л. Л. Бурштейн

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

При изучении молекулярного взаимодействия в полимерах наибольший интерес представляют совместные полимеры полярного мономера с неполярными, где создаются возможности для разделения полярных групп одной и той же макромолекулы полимера неполярными звеньями. При исследовании молекулярного взаимодействия в совместных полимерах были изучены системы метилметакрилат — стирол, метилакрилат — стирол, *n*-хлорстирол — стирол и *n*-хлорстирол — изопреи. По мере изменения содержания полярной составляющей в совместном полимере происходит изменение коэффициента корреляции от величины, характеризующей мономер при бесконечном разбавлении, до величины параметра корреляции полимера в тех же условиях. Это явление, наблюдаемое во всех исследованных системах, обусловлено взаимодействием полярных групп одной и той же цепи.

Полученные результаты по исследованию диэлектрической поляризации совместных полимеров показывают, что данная методика достаточно чувствительна при анализе распределения полярных групп в цепи совместного полимера и дает возможность проследить чередование полярной и неполярной составляющих в совместном полимере.

С другой стороны, сопоставление полученных результатов для различных совместных полимеров позволяет проанализировать взаимодействие в полимерной цепи.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что исследование диэлектрической поляризации полимеров открывает новые возможности изучения внутримолекулярного взаимодействия в полимерах.

Работа выполнена совместно с Г. П. Михайловым

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТЯЖЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ
ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ**

В. П. Никитин

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

В инфракрасном поляризованном свете изучена зависимость коэффициентов поглощения ряда полос от растяжения следующих полимеров: полиэтилен, поливинилацетат, резина из натурального каучука, гуттаперча.

Показано, что при растяжении полимеров изменяются коэффициенты поглощения полос, а в случае гуттаперчи возникают полосы, типичные для изомера, которому отвечает более длинная цепь (β -гуттаперча).

Наблюдаемые изменения в инфракрасном спектре подтверждают поворотнo-изомерное представление о растяжении полимеров.

Работа выполнена совместно с Б. З. Волчек.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

В. А. Каргин, В. А. Кабанов, П. Ю. Марченко

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Получен изотактический полистирол полимеризацией стирола на катализаторе типа Циглера. Рентгенографически и измерением плотностей установлено, что полученный полимер может находиться в кристаллическом и в аморфном состоянии.

Термомеханическое изучение кристаллического изотактического полистирола показало, что вплоть до температур 220—225° полимер практически не деформируется под действием малых нагрузок. При более высоких температурах образец переходит в вязко-текучее состояние. Аморфный изотактический полистирол при температуре 85° переходит в высокоэластичное состояние, однако при дальнейшем повышении температуры вязкое течение не наступает; вместо этого деформируемость образца падает, что обусловлено процессами кристаллизации, протекающими в образце при повышенных температурах. В области температур плавления деформация снова возрастает, и полимер переходит в вязко-текучее состояние.

Таким образом, термомеханическая кривая для аморфного изотактического полистирола имеет максимум в области температур 100—150°, перемещающийся при изменении скорости поднятия температуры.

Изучена зависимость деформации от напряжения для пленок из изотактического полистирола в широком интервале температур.

При температурах ниже области стеклования образцы испытывают хрупкий разрыв. При более высоких температурах кривые деформации — напряжения имеют три четко выраженных участка, характерных для всех высококристаллических полимеров.

Напряжение рекристаллизации уменьшается с повышением температуры. Напряжение рекристаллизации мало меняется с изменением температуры в области максимальной скорости кристаллизации полимера, что связано с кинетикой процесса разрушения и образования кристаллов

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Л. З. Роговина

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Кристаллическое состояние полимера зависит от условий, в которых происходила кристаллизация. Оно может изменяться во времени вследствие развития релаксационных процессов. Возможно получение образцов одного и того же полимера, находящихся при данной температуре в различных состояниях кристаллизации, что проявляется в различии их механических и других физических свойств.

При деформации полимера в кристаллическом состоянии происходит изменение состояния кристаллизации, влияющее на механические и другие физические свойства полимера. Эти изменения зависят от исходного состояния деформируемого полимера, режима деформации полимера и температуры.

Изотермические релаксационные процессы упорядочения в кристаллических полимерах протекают с различными скоростями в зависимости от химической природы и строения цепных молекул, а также режима механического воздействия.

Проведенные исследования объясняют различие свойств разных образцов одного и того же полимера в кристаллическом состоянии и позволяют установить связь эксплуатационных свойств кристаллических полимерных материалов с методом их производства.

Работа выполнена совместно с Г. Л. Слонимским

О ТЕКУЧЕСТИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. А. Каргин, А. С. Повиков, Ф. А. Галил-оглы

(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва)

Вулканизаты из каучукоподобных фторсополимеров типа кель-Ф (сополимер трифторхлорэтилена и фтористого винилидена) или витон-А (сополимер гексафторпропилена и фтористого винилидена), полученные в присутствии перекисей, полифункциональных аминов или диизоцианатов, склонны к накоплению необратимой остаточной деформации при постоянно действующей нагрузке при температуре 150° и выше.

Этот существенный недостаток указанных вулканизатов затрудняет использование их в качестве эластичного уплотняющего материала для работы в условиях высоких температур (150—250°).

Для выяснения причины текучести резин под действием высоких температур исследована релаксация напряжения при постоянной деформации растяжения в интервале температур 90—230° для вулканизатов из каучукоподобного фторсополимера типа кель-Ф, полученных при вулканизации в присутствии перекиси бензоила нагреванием при 250° с добавлением окислов двухвалентных металлов и печной сажи, а также радиационным облучением Co^{60} .

Исследовались вулканизаты ненаполненные и содержащие белую и печную сажу. Из стационарного периода релаксации рассчитаны скорость процесса релаксации K и значения энергии активации.

В интервале температур 90—150° значение энергии активации (рассчитанной из зависимости $\lg K - \frac{1}{T}$) составляет 3—10 ккал/моль для всех типов исследованных вулканизатов, что характерно для процессов, связанных с вязким перемещением сегментов цепей.

При температурах 150—230° для перекисных и радиационных вулканизатов ненаполненных и содержащих белую сажу,

получены более высокие значения энергии активации — 30—40 ккал/моль, что указывает на возможность развития процесса по двум одновременно протекающим механизмам — вследствие перемещения сегментов цепей и их химической деструкции.

Поэтому определенные из температурных коэффициентов релаксации напряжения значения энергии активации являются кажущимися, поскольку они связаны с одновременным протеканием двух процессов; тем не менее полученные значения энергии активации указывают на наличие химических процессов. Подобным вулканизатам свойственно накопление значительной величины необратимой остаточной деформации.

Для термо- и радиационных вулканизатов с печной сажой в интервале температур 90—230° значение энергии активации составляет 7—10 ккал/моль. Соответственно эти вулканизаты обладают малой склонностью к накоплению необратимой остаточной деформации. Это объясняется особенностью структуры указанных вулканизатов.

Для термо- и радиационных вулканизатов характерно наличие связей не только между молекулярными цепями, но и между цепями полимера и поверхностью наполнителя. Поэтому при деформации при высоких температурах наблюдается только вязкое перемещение сегментов цепей вследствие фиксирования последних на поверхности частиц сажи.

Следовательно, для устранения текучести полимеров при высоких температурах необходимо создание структуры вулканизата с наличием прочных химических связей не только между цепями полимера, но и между цепями полимера и поверхностью частиц наполнителя

О ТЕЧЕНИИ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ

Г. М. Бартнев, П. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина
(Научно-исследовательский институт резиновой промышленности,
Москва)

Структурно-механические свойства полимеров и смесей исследовались методами простого сдвига и растяжения.

В области малых напряжений сдвига течение полимеров подчиняется закону Ньютона. Для систем, наполненных сажей, в изученных пределах градиентов скоростей и напряжений характер течения полимеров иной. Область ньютоновского течения отсутствует. Степень отклонения от ньютоновского течения выражена тем резче, чем выше содержание наполнителя и чем выше температура. Реологические кривые для модельных и реальных смесей описываются степенным законом Оствальда — де Веле.

Зависимость вязкости от температуры следует экспоненциальному закону Френкеля — Эйринга. Энергия активации вязкого течения одинакова для чистого полимера и наполненных смесей и практически не изменяется при изменении напряжения. Величина энергии активации для каучукоподобных полимеров составляет 9—12 ккал/моль. Из данных энергии активации рассчитан объем элементарной единицы течения.

Разработан метод оценки технологических свойств смесей, основанный на деформации растяжения сырых смесей. В качестве характеристики материала предложен предел текучести. Показано соответствие между течением смесей при деформации сдвига и пределом текучести при растяжении.

Установлены эмпирические зависимости между напряжением сдвига при постоянном градиенте скорости и пределом текучести, с одной стороны, и между сопротивлением материала сдвигу и пластичностью по Карреру — с другой. Полученные данные позволяют предложить метод сравнительной оценки технологических свойств смесей для процессов переработки.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ ФТОРКАУЧУКОВ И ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Б. М. Горелик
(Научно-исследовательский институт резиновой промышленности,
Москва)

Для проведения реологических исследований высоковязких фторкаучуков и их смесей был разработан специальный капиллярный вискозиметр, имеющий весьма малый зазор между плунжером и цилиндром.

Прибор позволил произвести определение реологических характеристик указанных выше материалов в широком интервале изменений напряжений сдвига и температур.

Разработан метод промышленного контроля текучести фторкаучука.

Проводившиеся параллельно исследования процесса заполнения модельной прессформы позволили установить существенную особенность смесей СКФ, проявляющуюся в значительной роли высокоэластической деформации в общем балансе деформации при заполнении модельного объема.

Особенностью сырых резин, приготовленных на основе СКФ, является высокая степень структурированности, препятствующая технологической переработке. В связи с этим представляет интерес формирование изделий методом литья под давлением, так как разрушающаяся в процессе вязкого течения структура не успевает восстановиться, что создает более благоприятные условия для формования.

Работа выполнена совместно с Р. В. Торнер, Н. И. Кирштейн и М. В. Спицыной

ТЕЧЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ИЗ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПРИ МАЛЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ СДВИГА

А. С. Повиков

*(Научно-исследовательский институт резиновой промышленности,
Москва)*

Исследование структур, возникающих при введении в полимер наполнителя, и их влияния на изменение механических свойств системы каучук — наполнитель проводилось методом, основанным на измерении деформации простого сдвига при малых напряжениях. Одновременно определялось количество связанного с наполнителем каучука после смешения на вальцах и механические свойства вулканизатов.

В качестве объекта исследования был выбран полидиметилсилоксановый полимер с наполнителями различной степени дисперсности: белой сажей, микросилом, ультраилом, аэросилом и двуокисью титана.

При смешении на вальцах, в зависимости от типа наполнителя, происходит связывание каучука с наполнителем с образованием нерастворимой системы каучука — наполнитель.

Механические свойства сырых смесей сопоставлялись с механическими свойствами вулканизатов. Физико-механические показатели вулканизатов тем выше, что больше отклонение от ньютоновского течения и способность наполнителя вызывать структурообразование. Таким образом, активность наполнителя и механо-химические изменения, происходящие при смешении на вальцах каучука с наполнителем, возможно характеризовать по изменению механических свойств невулканизованной смеси.

Работа выполнена совместно с Ф. С. Толстухиной

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ МАТЕРИАЛА В МЕСТЕ РОСТА ОБЛАСТИ РАЗРЫВА НА ПРОЦЕСС МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

В. Е. Гузь

*(Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова)*

Исследован процесс разрыва эластомеров ранее не использовавшимся с этой целью методом — методом скоростной кино съемки в поляризованном и неполяризованном свете. Цель настоящего исследования — изучение степени ориентации эластомеров в месте роста области разрыва в процессе разрушения образца при одномерной деформации.

Для определения степени ориентации материала в различных точках образца и исследования изменения этой характеристики в процессе разрыва мы снимали скоростные кинофильмы разрыва образцов эластомеров. Оказалось, что в месте роста области разрыва высокоэластичные образцы дополнительно ориентируются.

Исследовались наполненные и ненаполненные, набухшие и ненабухшие вулканизаты с равной степенью поперечного сшивания, полиэтилен и полиметилметакрилат. При испытании наполненных вулканизатов из различных каучуков (натуральный и СКБ) оказалось, что с понижением температуры испытания с 40 до -30° при скоростях растяжения, реализуемых на стандартных динамометрах, степень дополнительной ориентации незначительно изменяется в сторону уменьшения. Начиная с температуры -30° , степень дополнительной ориентации заметно уменьшается с понижением температуры; при температурах от -50 до -60° дополнительная ориентация практически не наблюдается, хотя величины развивающихся в образце деформаций не позволяют считать разрыв образца хрупким.

Уменьшение степени дополнительной ориентации сопровождается ухудшением показателей прочности материала — уменьшаются сопротивление разрыву, относительное удлинение

ние в момент разрыва, время от начала деформации до момента разрыва, работа деформации до разрыва. Исследование вулканизатов нитрильных каучуков, набухших в дибутилфталате, показало, что возрастание степени набухания от 0 до 10—12% сопровождается увеличением степени дополнительной ориентации. Сопоставление этих результатов с результатами механических испытаний выявило, что возрастание дополнительной ориентации при набухании сопровождается увеличением прочности. Дальнейший рост степени набухания сопровождается уменьшением степени дополнительной ориентации и снижением показателей прочности материала.

Во всех описанных случаях в заключительной стадии процесса разрыва наблюдалось заметное увеличение степени дополнительной ориентации. Совершенно иной характер изменения степени дополнительной ориентации имел место при разрыве образцов из полиэтилена и полиметилметакрилата. На определенной стадии процесса разрыва полиэтилена при температурах порядка 30—40° наблюдалось заметное увеличение степени дополнительной ориентации в месте, в котором в дальнейшем начинался рост области разрыва. Однако прежде чем начиналось заметное разрастание области разрыва, происходило распространение области дополнительной ориентации на другие части образца, пока он не становился (в определенных пределах) однородно деформированным. С целью более тонкого наблюдения за кинетикой изменения степеней дополнительной ориентации в различных областях материала в процессе разрыва, мы снимали скоростные кинофильмы разрыва образцов в поляризованном свете. Полученные скоростные кинофильмы показывают, что в заключительной стадии разрыва рост области разрыва происходит практически в однородном (по распределению напряжений и деформаций) материале. В отличие от полиметилметакрилата, разрыву которого предшествует возникновение пика перенапряжений, увеличивающегося до тех пор, пока по направлению роста области разрыва не образуется поверхность повышенных напряжений (которая становится затем поверхностью разрыва), при разрыве полиэтилена не наблюдается пиков перенапряжений в месте роста области разрыва.

Таким образом, при нормальных температурах разрыв полимеров на стандартных разрывных машинах типа РМ-60 может происходить различно в зависимости от природы полимера. Полимеры с достаточно гибкими цепными молекулами — каучуки — проявляют способность к значительной дополнительной ориентации звеньев цепных молекул в небольшой области, в которой происходит разделение образца на две части. Трехмерная структура вулканизатов усиливает этот эффект, препятствуя релаксации напряжений за счет вязкого тече-

ния. Линейные кристаллические полимеры типа полиэтилена характеризуются выравниванием напряжений в месте роста области разрыва за счет рекристаллизации или иных причин. Распространение области разрыва происходит в зоне однородности напряжений. Значительные перенапряжения в месте роста области разрыва характерны для полимеров в застеклованном состоянии. В этом случае рост области перенапряжений предшествует росту области разрыва. Распределение перенапряжений предопределяет образование и расположение поверхности разрыва.

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ФТОРПОЛИМЕРОВ ТИПА КЕЛЬ-Ф PFP/VF

Т. Г. Дегтева, А. С. Кузнецкий

(Научно-исследовательский институт резиновой промышленности,
Москва)

В настоящее время для создания теплостойких резин, выдерживающих продолжительное время температуру 200° и выше, используются новые насыщенные фторсодержащие полимеры типа кель-Ф (сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена), PFP/VF (сополимер перфторпропилена и винилиденфторида) и другие. В этой связи представляло интерес изучить химические превращения, претерпеваемые фторсодержащими полимерами в процессе нагревания их в вакууме и в атмосфере кислорода при температурах 200° и выше.

В результате изучения состава летучих, выделяющихся из полимера типа кель-Ф в вакууме при 200, 225, 250 и 275°, было установлено, что примерно на 50% они состоят из HCl и HF. Количество HF значительно меньше, чем HCl. При температуре 300° кинетика накопления HF в летучих продуктах имеет явно выраженный автокаталитический характер. В этих условиях происходит распад молекулярных цепей полимера, что выражается в увеличении «ползучести» * термически обработанного в вакууме полимера. К моменту времени, соответствующему резкому возрастанию скорости выделения HF, полимерная пленка растекается. При более низких температурах (200, 250°) наблюдается образование геля в первые часы нагревания. Растворимость полимера за это время падает примерно на 40—45%. Эти данные указывают на образование пространственной сетки на начальных стадиях нагревания полимера при температурах 200—250°.

Изучение летучих продуктов, выделяющихся из полимера типа PFP/VF в тех же условиях, показало, что HF в них со-

держится менее 1/3. При 200—250° скорость отщепления HF довольно мала. Распад полимера типа PFP/VF при 300° протекает со значительно меньшей скоростью, чем полимера типа кель-Ф. Более интенсивно PFP/VF распадается при 350°, при этом кинетика выделения HF описывается прямолинейной зависимостью. Увеличение «ползучести» наблюдается только при распаде этого полимера, т. е. при 300° и выше.

В инфракрасных спектрах термически обработанного полимера типа кель-Ф была обнаружена интенсивная полоса поглощения при 1718—1730 см⁻¹, свидетельствующая об образовании двойных связей в полимере.

Можно сделать вывод, что отщепление HCl и HF ведет к изменению структуры полимера — к образованию системы сопряженных двойных связей; это отражается на окраске полимеров.

При нагревании полимера типа кель-Ф в атмосфере кислорода выделяются также летучие продукты, причем в этом случае количество HF больше, чем HCl. Кинетика отщепления HF от этого полимера в атмосфере кислорода имеет автокаталитический характер при более низкой температуре (250°). Инфракрасный спектр окисленного полимера типа кель-Ф не показывает полосы поглощения 1718—1730 см⁻¹. Следовательно, при нагревании полимера в атмосфере кислорода не образуются таких двойных связей, как при прогреве в вакууме.

На термостабильность фторполимеров оказывают отрицательное влияние низкомолекулярные вещества, содержащиеся в исходном полимере. Удаление этих примесей из полимера типа PFP/VF приводит к снижению скорости выделения HF. Следовательно, для получения термостабильных фторполимеров необходима тщательная очистка исходных мономеров.

* Под термином «ползучесть» понимается увеличение деформации при постоянной нагрузке за определенное время

МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Б. Л. Ерусалимский

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Установлено, что глубина протекания процесса деструкции полимеров в присутствии свободных радикалов находится в прямой связи с относительной активностью свободных радикалов в реакции отрыва Н-атома от углеводородов. Наибольший эффект деструкции достигается свободными радикалами с реакционным центром на атоме кислорода, которые обладают особенно высокой реакционной способностью в актах разрыва связей С—Н. Показано, что дегидрирование полимерной цепи под влиянием окисных солей тяжелых металлов, которое вызывает образование полимерного радикала, также приводит в определенных условиях к деструкции полимера. Изложенные факты позволяют считать, что первичным актом, приводящим к деструкции полимеров под влиянием свободных радикалов, является отрыв Н-атома от полимерной цепи.

Работа выполнена совместно с Б. А. Долгоплюсом, Т. Н. Куреньгиной и Е. И. Тиняковой.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А. Г. Попов

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Полный распад полипропилена в вакууме происходит при температурах выше 350°. Продукты деструкции полипропилена в вакууме представляют собой набор обрывков цепи, из которых только 2% являются мономером. В присутствии кислорода деструкция полипропилена происходит гораздо легче, чем в вакууме. Скорость разрушения пленки полипропилена сильно зависит от ее толщины. При нагревании полипропилена на воздухе происходит окислительная деструкция.

В целях уменьшения распада полипропилена на воздухе исследовалось влияние антиоксидантов. В качестве сильного антиоксиданта был выбран третичный бутилфенол, в качестве слабого — дифенилпропан. Оказалось, что при 150° третичный бутилфенол не только не ингибирует окислительную деструкцию полипропилена, но, наоборот, ускоряет ее. Введение в полимер антиоксиданта, слабого при низких температурах (дифенилпропан), приводит к ингибированию деструкции этого полимера при 150°.

Работа выполнена совместно с С. Е. Бреслером, Э. Н. Казбековым, А. Г. Осминой и Е. М. Саминским.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ РЕЗИНОВЫХ СИСТЕМ

Г. И. Буйко, П. М. Арпзон, А. И. Туманова,
И. И. Зипченко

(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва)

Повышение динамической выносливости многослойных резиновых и резино-кордных систем — один из важнейших факторов повышения работоспособности шин, а также ряда резиновых изделий других назначений.

До последнего времени еще широко распространено мнение, что сопротивление расслаиванию многослойных систем определяется преимущественно явлениями самослипания и совулканизации резины в граничных слоях.

Проведенные в лаборатории исследования и проверка их результатов испытаниями шин выявили исключительно большое значение усталостных характеристик дублируемых резин с точки зрения динамической выносливости многослойных систем.

Улучшение усталостных характеристик резин является одним из важнейших технических путей повышения динамической выносливости многослойных систем и готовых изделий.

О ТЕПЛОСТОЙКОСТИ КОРДА ИЗ ПОЛНАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Е. Я. Яминская

(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва)

Установлено, что при существующем технологическом процессе производства волокна капрон на корде остаются примеси, которые, окисляясь при высоких температурах, инициируют окислительный распад самого полимера. В результате этого теплоустойкость серийного корда-капрон и выносливость к многократным деформациям растяжения в условиях высоких температур зависят от содержания в волокне примесей.

Показано, что процесс разрушения не возникает при прогреве корда в инертной среде. Так, прогрев в азоте не меняет теплоустойкости серийного корда-капрон даже при высоком содержании примесей на волокне и длительном прогреве (100 часов) при температуре 130°.

Показана возможность применения ингибиторов, исключая окислительный процесс при воздействии высоких температур на корд-капрон и тем самым повышающих его теплоустойкость.

Работа выполнена совместно с В. А. Каргиным, И. П. Нагдасевой и В. А. Берестневым.

О МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

Г. Л. Слонимский

(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва)

Возможность использования механо-химических явлений для модификации существующих полимеров, синтеза новых полимеров, а также их роль в процессах технологической переработки полимеров и в процессах утомления (т. е. разрушения однородных или неоднородных изделий из полимеров при многократных деформациях) отмечались в ряде наших работ, а также в работах других авторов.

Особый интерес представляет сравнительное исследование свойств смесей взаимно нерастворимых полимеров для случаев, когда образование смесей либо сопровождалось механо-химическими процессами, либо происходило в их отсутствие. Результаты исследований подтверждают развитые ранее теоретические представления о взаимной растворимости полимеров и показывают существенную роль механо-химических явлений в процессе гомогенизации смесей взаимно нерастворимых полимеров.

Механо-химические воздействия на пространственно структурированные полимеры (например, вулканизаты каучуков) позволяют восстановить в таких системах текучесть, а следовательно, способность к формованию; одновременно возможно регулировать свойства получающихся таким способом регенированных каучуков.

Ранее нами было показано, что процессы утомления полимеров и расслоения неоднородных резиновых изделий при многократных деформациях обусловлены развитием цепных радикальных процессов, инициированных механическими воздействиями. Отсюда вытекает возможность регулировки этих процессов добавлением к полимеру активных по отношению к свободным радикалам веществ. В связи с этим изучение зависимости скоростей утомления и расслоения от режима механических воздействий как при переработке полимера и изготовле-

нии изделия, так и в условиях эксплуатации готового изделия представляет значительный интерес. Полученные результаты показывают закономерную связь между характеристиками упомянутых режимов, оптимальными дозировками добавок и выносливостью изделий. Эта связь может быть теоретически обоснована.

Работа выполнена совместно с Е. В. Резцовой и Г. П. Друговой.

ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН ИЗ СКИ ОТ ПЛОТНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ ВУЛКАНИЗАТОВ

А. Г. Шварц

(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва)

Изучена зависимость основных физико-механических и динамических показателей резин из СКИ от плотности поперечных вулканизационных связей, определяемой методом набухания.

Зависимость сопротивления разрыву от плотности поперечных связей описывается кривыми с резко выраженным максимумом. Оптимальная плотность поперечных связей ненаполненных вулканизатов зависит от типа применяемого ускорителя.

Повышение температуры вулканизации резин, у которых степень вулканизации выше оптимальной, приводит к увеличению сопротивления разрыву. В остальных случаях прочность резин с повышением температуры вулканизации падает.

Показана принципиальная возможность создания резин, повышенные температуры вулканизации которых не снижает их прочности.

СУЛЬФЕНАМИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

О. Н. Беляцкая, Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн,
И. П. Эйтингон

*(Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва;
Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова)*

Кинетика вулканизации резиновых смесей в присутствии сульфенамидных ускорителей — производных меркаптобензотиазола характеризуется наличием индукционного периода вулканизации.

Такая особенность кинетики вулканизации исключает явление преждевременной вулканизации (скорчинга) и увеличивает продолжительность пребывания резиновых смесей в вязко-текучем состоянии, что имеет важное значение для улучшения технических свойств многослойных резиновых изделий.

Продолжительность индукционного периода вулканизации сокращается при увеличении содержания щелочи в каучуке. Повышение температуры вулканизации также ведет к уменьшению продолжительности индукционного периода. Изменение концентрации серы и ускорителя мало влияет на характер кинетических кривых вулканизации.

В процессе вулканизации каучука в присутствии бензотиазолсульфендиэтиламида происходит образование меркаптобензотиазола и диэтиламина. Кинетика образования меркаптобензотиазола описывается кривой, имеющей максимум. Указанные факты свидетельствуют о радикальном характере действия сульфенамидных ускорителей.

Синтезирован ряд сульфенамидных производных меркаптобензотиазола. Установлена связь между химическим строением сульфенамидных соединений и их вулканизационной активностью. При наличии алкильных заместителей в аминогруппе бензотиазолсульфенамидов наблюдается тенденция к увеличению вулканизационной активности и уменьшению индукционного периода вулканизации по мере увеличения молекулярного веса указанных заместителей. Введение в аминогруппу двух

фенильных радикалов приводит практически к полной потере вулканизационной активности получаемого соединения. Бензотиазолсульфенилид является эффективным ускорителем вулканизации. Замена фенильных ядер циклогексаметиленовыми радикалами приводит к повышению вулканизационной активности. Замедляюще влияет на кинетику вулканизации наличие в сульфенамидных соединениях морфолиновых группировок.

В противоположность бензотиазолсульфенилидам производные меркаптобензотиазола, характеризующиеся наличием $-S-C-N$ группировок, являются ускорителями, не обуславливающими индукционный период вулканизации.

Сравнительное исследование различных сульфенамидных производных меркаптобензотиазола позволяет считать, что ускорители указанного класса являются перспективными для применения в условиях сокращенных режимов смешения, использования высокоактивных наполнителей и повышенных температур вулканизации.

СТРОЕНИЕ СТУДНЕЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С АКТИВНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

М. И. Зверев

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна, Митищи;
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)*

Смешение пластификаторов с активными наполнителями в ряде случаев приводит к образованию высокоэластических сетчатых структур.

Из данных, которые приводятся в докладе, вытекает, что модули эластичности, интегральные теплоты набухания и энергии межмолекулярного взаимодействия в системах наполнитель — пластификатор зависят от величины дипольного момента пластификатора.

Эти данные коррелируют с результатами исследований сорбции макромолекул на поверхности наполнителя и механической прочности наполненных вулканизатов дивинилстирольного каучука, смешанных с пластификаторами, имеющими различные дипольные моменты.

Работа выполнена совместно с П. И. Зубовым.

АДГЕЗИЯ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ К СИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ

Л. В. Сергеев

(Государственный оптический институт им. С. П. Вавилова, Ленинград)

Исследование адгезии высокополимеров к полированной поверхности стекла позволило проследить за ее изменением в зависимости от молекулярного веса, а также химической природы некоторых винильных, аллильных и эпоксидных высокомолекулярных соединений.

Изучена адгезия слоев линейных полимеров винилацетата, метилметакрилата, бутилметакрилата, их сополимеров и полистирола к стеклу из растворов в полярных и неполярных непolyмеризующихся растворителях.

Изучена возможность получения непрерывных слоев адгезива между стеклами при полимеризации растворов полимеров с молекулярным весом 20 000—40 000 в соответствующих мономерях.

Исследована адгезия к стеклу аллилпроизводных полимеров (таких, как диаллилфталат, диэтиленгликольбисаллилкарбонат и триаллилцианурат), а также показано, что адгезия отвердевших мономеров к стеклу в этом случае ниже их когезии, если молекулярный вес полимера значительно повышается. Сочетанием диаллилфталата и эпоксидной диановой смолы получен адгезив, который обладает прочностью и адгезией к стеклу, превышающей прочность стекла.

На основании большого экспериментального материала показано, что наряду с химическим строением звена полимера и его общими физико-химическими свойствами основное влияние на величину адгезии отвердевающего полимера к стеклу имеет величина цепи линейного полимера и величина цепи полимера до сшивки, а также исходная вязкость форполимера, наносимого на стекло.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. С. Тихомирова

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва;
Государственный научно-исследовательский и проектный институт
промышленности пластмасс, Москва)

Манометрическим методом измерены константы проницаемости и диффузии инертных газов через пленки полиэтилена, полиамидов, политетрафторэтилена, СКС-30 и поливинилхлорида. Исследована зависимость этих констант от объема молекул газов, природы полимера, дозы облучения и температуры.

С ростом объема молекул газа коэффициенты диффузии и проницаемости падают. Энергия активации процессов проницаемости и диффузии при переходе от гелия к аргону возрастает в два раза.

Полимеры, имеющие кристаллическую структуру и высокую плотность упаковки благодаря полярности макромолекул, имеют низкую газопроницаемость. Наибольшие коэффициенты проницаемости и диффузии газов наблюдаются для полиэтилена.

Интегральные дозы облучения в пределах до 10^8 рентген вызывают в полиэтилене снижение газопроницаемости. С дальнейшим ростом дозы облучения (до $7 \cdot 10^8$ рентген) газопроницаемость остается постоянной. Газопроницаемость полиамидов с увеличением дозы облучения несколько возрастает и при дозе $4 \cdot 10^8$ рентген увеличивается вдвое.

Политетрафторэтилен уже при дозах $2 \cdot 10^6$ рентген имеет газопроницаемость, примерно на два порядка превышающую первоначальное значение.

Энергии активации изменяются в зависимости от дозы облучения, полученной полимерными пленками. Так, в случае полиэтилена энергия активации процесса проницаемости газов упала почти в два раза по сравнению с первоначальным значением.

Работа выполнена совместно с Ю. М. Малинским.

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ
ПРЕЦИЗИОННОЙ ЭБУЛЛИОСКОПИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ
ПОЛИМЕРОВ**

С. А. Павлова

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Применение эбуллиометрии для определения молекулярных весов полимеров до последнего времени было ограничено вследствие малой чувствительности применяемых термометров.

При изучении физико-химических свойств полналюмоорганосилоксанов и смешанных полнамидов для оценки средне-численных молекулярных весов был использован эбуллиометр типа Рейя несколько видоизмененной конструкции, которая позволила упростить операцию загрузки исследуемого вещества и применить многоточечную дифференциальную термпару из хромель-копеля, соединенную с высокочувствительным зеркальным гальванометром М/25/3. Установка обладает достаточно большой чувствительностью.

На полученные данные существенное влияние оказывает наличие низкомолекулярных примесей в полимере, в частности воды.

Для узких фракций полналюмоорганосилоксанов, которые легко освобождаются от следов влаги, были получены воспроизводимые результаты.

Работа выполнена совместно с С. Р. Рафиковым и И. И. Твердохлебовой.

СОДЕРЖАНИЕ

И. П. Лосев, Л. А. Дацкевич. Синтез и исследование полиэфируретанов	3
В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Синтез высокомолекулярных соединений реакцией полирекомбинаций	5
С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова. Сополимеризация ненасыщенных полиэфилов с виниловыми мономерами	7
Е. В. Кузнецов. Соли органических непредельных кислот как компоненты сополимеров метилового эфира метакриловой кислоты	9
А. А. Ваншейдт, Н. Н. Кузнецова. О поликонденсации фенокснуксусной кислоты с формальдегидом и синтезе слабоскислотных ионообменных смол на их основе	10
К. Д. Петров, О. К. Гостева, В. И. Пухова. О получении и свойствах фенольно-оксазолидиновых смол	12
Л. А. Игонин. К вопросу о радикальных процессах при отверждении новолачных фенольно-формальдегидных смол гексаметилентетраминном	14
В. С. Дюрнбаум. Исследование совместной полимеризации акрилонитрила с эфирами винилсульфоновои кислоты и амидами акриловой и метакриловой кислот	15
С. И. Соколов. Синтез и фотоэластические свойства некоторых высокомолекулярных продуктов совместной поликонденсации и полимеризации	16
М. Н. Богданов. Синтез и свойства полнамидов из л-амино-алкилфенилалкановых кислот	17
Г. П. Андрианова. Полимеризация солей акриловой и метакриловой кислот в присутствии других твердых солей	18
Ф. Т. Шостаков. Синтез конденсационного сильнокислотного ионообменника на основе нафталина	19
С. С. Иванчов. Влияние натриевых солей жирных кислот на кинетику полимеризации стирола в эмульсии	20
М. А. Далин. Полимеризация этилена на хромовом катализаторе	21
А. С. Данюшевский. Получение привитых сополимеров методом химического синтеза	22
	109

В. П. Зубов. Полимеризация в системах, полученных методом молекулярных пучков	23
К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими цепями молекул — полнорганосилоксаны	24
З. Н. Нудельман, А. С. Новиков, К. Ф. Калуженина. Взаимодействие силоксанов с металлоорганическими соединениями	26
А. А. Жданов. Полнорганосилоксаноалюмоксаны	28
Н. А. Глухов. Синтез полимерных органометаллических клешнеобразных соединений	29
С. П. Калинин. Исследование кремнеоловоорганических и оловоорганических соединений и получение из них новых полимерных веществ	30
В. А. Кроль, Б. Д. Бабицкий, И. П. Болдырева, Л. С. Бреслер, Б. М. Воловик, Л. А. Гаврилова, Б. А. Долгопоск. Изучение взаимодействия галогенидов титана с алюминийорганическими соединениями и структура полидиенов в зависимости от состава комплекса	31
Н. И. Николаев. Изучение реакции литийалкилов с галогенидами титана и кобальта и использование этих систем для иницирования полимеризации	33
К. В. Нельсон. Изомеризация цис-звеньев полимерной цепи в транс-звеньях под влиянием четырехлористого титана	34
М. И. Мосевичкий. К вопросу о механизме полимеризации диеновых углеводородов комплексными катализаторами	35
Ю. Я. Гольдфарб. О синтезе полиизобутилена с комплексным металлоорганическим катализатором и свойствах полиизобутилена	36
Е. П. Тепеницына. Определение активности алюминийорганических соединений в реакции стереорегулярной полимеризации	37
О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. П. Лосев. Синтез и исследование полимочевин	38
С. Н. Ушаков. О некоторых реакциях в цепях сополимеров винилового спирта	40
Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, М. А. Жаркова. Химические реакции некоторых волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила	42
Н. И. Оранский. Исследование фенольных пропиток адсорбционно-хроматографическим методом	43
Ю. И. Зобнин. Дисперсии морозостойких полнакриловых сополимеров для отделки и импрегнирования кожи и отделки шубной овчины	44
В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева. Получение и изучение свойств привитых сополимеров стирола и крахмала	45
М. С. Акутин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, К. Н. Власова, С. П. Калинин, Н. Я. Парлашкевич, В. Н. Котрелев. Получение привитых и блок-полимеров и исследование их свойств	46
З. Н. Тарасова, М. Я. Қапдунов, Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, В. Л. Карпов. Вулканизация резин при помощи ядерных излучений	47

В. И. Серенков. Образование привитых полимеров при действии гамма-излучения	49
Б. Л. Цетлин. Эффект последействия при радиационной полимеризации мономеров винилового ряда	50
В. Д. Зайцева. О подавлении каталитического действия polyvalентных металлов в каучуках	51
М. Г. Зарипова. Модификация свойств дивинилстирольных каучуков синтетическими смолами	52
В. К. Любезников. Особенности усиления каучука резорцинформальдегидными смолами, вводимыми в латекс	53
Ю. Л. Марголина. Свойства карбоксилатных, дивинилстирольных латексов	54
С. А. Субботин. Исследование неокрашивающих антиоксидантов	55
З. А. Роговин, В. А. Деревникая. Новые методы синтеза производных целлюлозы и других полисахаридов	57
Н. В. Михайлов, З. Г. Серебрякова. Исследование взаимных структурных превращений модификаций природной и регенированной целлюлозы	59
Е. А. Плиско. Изыскание новых путей синтеза простых эфиров целлюлозы и хитина	61
Б. И. Айходжаева. Получение привитых полимеров целлюлозы методом озонирования	62
М. С. Нигманходжаева. Зависимость между механическими и термодинамическими свойствами целлюлозных волокон в органических жидкостях	63
Г. С. Смирнова. Исследование сравнительной реакционной способности гидроксильных групп макромолекулы полисахаридов (амилозы, ламинарина) в реакциях этерификации и алкилирования	64
В. П. Леванова. Плотность упаковки и реакционная способность целлюлозы	65
А. С. Фрейдлин. Изучение действия ионизирующего излучения на древесину	66
Ф. И. Садов. Действие света на целлюлозу хлопкового волокна	67
О. П. Козьмина. Механизм окислительного распада эфиров целлюлозы и торможения реакции окисления	68
И. Н. Ермоленко. Спектральное исследование окисленных целлюлоз	69
Л. Е. Аким. Получение и исследование сульфитной облагороженной целлюлозы для высокопрочного кордного волокна	70
Н. Н. Шорыгина, А. А. Чуксанова, А. Ф. Семечкина, Л. Л. Сергеева. Нитрование лигнина и модельных соединений	71
В. Н. Сергеева. О путях получения левоглюкозана из растительных отходов	72
А. Б. Пакшвер. Молекулярная структура и свойства химических волокон	73
Л. В. Козлов. Влияние регулярности строения смешанных полиамидов на их свойства	75
В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин. Сравнительное исследование ориентационных процессов в кристаллических и аморфных полимерах в области температур размягчения	77
М. Б. Константинопольская. Форма полимерных молекул на твердых поверхностях	79

Н. Ф. Бакеев. Возникновение геометрически упорядоченных структур в аморфных полимерах	80
О. Б. Птицын. Размеры и дипольные моменты полимерных цепей (в частности изотактических)	81
Л. Л. Бурштейн. Исследование молекулярного взаимодействия в полимерах методом эффективных дипольных моментов	82
В. Н. Никитин. Исследование механизма растяжения высокомолекулярных соединений методом поляризационных инфракрасных спектров	83
В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко. Механические свойства изотактического полистирола	84
Л. З. Роговина. Исследование изменений кристаллического состояния полимеров при механических и тепловых воздействиях	85
В. А. Каргин, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-оглы. О текучести сетчатых полимеров при высоких температурах	86
Г. М. Бартнев, Н. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина. О течении каучукоподобных полимеров и смесей	88
Б. М. Горелик. Некоторые особенности реологии фторкаучуков и приготовленных на их основе резиновых смесей	89
А. С. Новиков. Течение наполненных смесей из полидиметилсилоксана при малых напряжениях сдвига	90
В. Е. Гуль. Влияние дополнительной ориентации материала в месте роста области разрыва на процесс механического разрушения эластомеров	91
Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский. О механизме термического распада фторполимеров типа кель-Ф и PFP/VF	94
Б. Л. Ерусалимский. Механизм деградации полимеров под влиянием свободных радикалов	96
А. Г. Попов. Деструкция полипропилена	97
Г. Н. Буйко, Н. М. Арензон, А. И. Туманова, Н. П. Зинченко. Основные проблемы повышения динамической выносливости многослойных резиновых систем	98
Е. Я. Яминская. О теплостойкости корда из полиамидных волокон	99
Г. Л. Слонимский. О механо-химических явлениях в полимерах	100
А. Г. Шварц. Зависимость некоторых свойств резины из СКИ от плотности поперечных связей вулканизатов	102
О. Н. Беляцкая, Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон. Сульфенамидные соединения как ускорители вулканизации	103
М. П. Зверев. Строение студней. Исследование взаимодействия пластификаторов с активными наполнителями	105
Л. В. Сергеев. Адгезия высокополимеров к силикатному стеклу	106
Н. С. Тихомирова. Влияние гамма-излучения на диффузионные характеристики некоторых полимеров	107
С. А. Павлова. Опыт применения прецизионной эбуллиоскопии для определения молекулярных весов полимеров	108

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. И. Митelman и Б. И. Холутов

Сдано в набор 3/Х 1958 г. Подписано к печати 27/ХІ 1958 г. Формат 60x82¹/₁₆,
7 печ. л. (7) уч.-издат. л. 4,3

Тираж 3200 экз. Т-11972 Изд. № 3672 Тип. зак. № 1014

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР Москва Б-64, Подосенский пер., 21
2-я типография Издательства АН СССР Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
8	1 св.	фумаратстирол	фумарат — стирол,
32	7 сл.	103°.	—105°.
90	8 сл.	что	чем
94	3 св.	А С Кузьминский	А С. Кузьминский

Зак №1014

VIII



**СЕКЦИЯ
ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ
И АППАРАТОВ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии

*Рефераты докладов
и сообщений
№ 16*

СЕКЦИЯ
ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ
И АППАРАТОВ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1958

Ответственный редактор
Проф. А. Н. ПЛАНОВСКИЙ

О СУЩНОСТИ И МЕТОДАХ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ

А. А. Гухман

(Московский институт химического машиностроения)

Теория подобия — общий метод количественного исследования. Этот метод основан на положении, что каждой задаче отвечают свои характерные переменные, в которых ее следует рассматривать. Содержание теории составляет обоснование принципов построения и общих форм применения таких переменных.

Исходная идея теории подобия заключается в том, что уравнения, выражающие количественные закономерности процесса, должны связывать между собой не отдельные, порознь взятые величины, а некоторые вполне устойчивые (в пределах данной проблемы) их комбинации. Каждая из таких комбинаций является мерой относительной интенсивности физических эффектов, соотношением которых определяется развитие процессов, и, следовательно, характеризует наиболее глубокие его свойства. Именно эти комбинации вводятся в качестве тех новых переменных, в которых следует рассматривать задачу. Очевидно, заданное значение такого рода переменной может быть реализовано в виде бесчисленного множества различных значений величин, входящих в ее состав. Поэтому новые переменные являются обобщенными и их применение придает всему анализу обобщенный характер.

Применение теории подобия оказывается чрезвычайно эффективным при исследовании краевых задач математической физики (т. е. задач об определении полей физических величин по заданным значениям на пространственно-временных границах системы). Как правило, основные уравнения задачи в общем виде неразрешимы и становятся неизбежным привлечение численных методов решения, вследствие чего проблема определения принципиальных количественных закономерностей процесса смещается в плоскость установления частных соответствий между конкретными численными значениями переменных. Теория подобия, рассматривая основные уравнения как математи-

ческое представление физической модели процесса, находит весьма простой путь построения обобщенных переменных непосредственно по виду этих уравнений без их решения.

Важная особенность теории подобия в том, что ее применение придает анализу одновременно обобщенный и относительный характер. Все рассмотрение ведется в отношениях. В качестве основных характеристик вводятся обобщенные переменные, представляющие собой меру отношения количеств, специфических для данной задачи (например, сил, потоков энергии и т. п.). Краевые условия задаются в виде относительных распределений. Искомые поля физических величин также представляются в относительной форме. Масштабом отнесения служат характерные значения величин, заданные по условию задачи. Именно эти характерные значения вводятся в состав обобщенных переменных.

Заданным в относительной форме краевым условиям и значениям обобщенных переменных отвечает единственный (в обобщенном смысле) случай, который, однако, включает бесчисленное множество различных индивидуальных явлений. Все эти явления объединяются в обособленную группу глубокой общностью свойств, которая выражается в полном их подобии. Таким образом, фиксированным значениям обобщенных переменных (при заданных относительных краевых распределениях) отвечает группа подобных между собой явлений или — в другом представлении — единственное явление, данное в различных масштабах. В этом смысле обобщенные переменные могут быть названы критериями подобия.

Уравнения, получаемые на основе применения теории подобия, имеют вид безразмерных связей, которыми относительные значения искомых переменных определяются в функции от относительных значений координат и времени. Обобщенные переменные (критерии подобия) входят в число аргументов и играют роль параметров, получающих постоянное значение для каждой данной группы подобных явлений. Если условиями задачи для какой-либо величины не определяется характерное значение, которое может служить масштабом отнесения, то безразмерная форма этой величины строится в виде обобщенной переменной, содержащей ее текущее значение. В этом случае обобщенная переменная является не аргументом (определяющим критерием), а функцией (неопределяющим критерием). Очевидно, такую переменную можно рассматривать как результат отнесения данной величины не к масштабу ее значению (к натуральному масштабу), а к особому рода характеристическому значению (к физическому масштабу), которое определяется внутренними связями процесса. Аналогичные условия могут иметь место также в отношении коор-

динат (система неограниченных размеров) и особенно времени (непериодические процессы). Обобщенные переменные, содержащие текущие значения координат и времени, конечно, сохраняют свою роль аргументов (типичный пример — критерии гомотехности).

Теория подобия ограничена пределами задачи о структуре характерных переменных. Вопрос о виде связи между этими переменными выходит за границы ее возможностей. Тем не менее сравнительный анализ различных модификаций переменных (выпадение и слияние критериев) позволяет вскрыть важные особенности обстановки, в которой развивается исследуемое явление.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

П. Г. Романков

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Многие процессы химической технологии весьма сложны с точки зрения не только их теоретического анализа, но и практического осуществления. При разработке теории того или иного процесса, при определении оптимального режима работы аппарата приходится широко пользоваться так называемым объединенным методом исследования — теоретическим и экспериментальным. Теоретический метод анализа позволяет дать лишь математическое описание процесса. Полученная при этом система дифференциальных уравнений во многих случаях не поддается решению и исследователю приходится прибегать к опытному изучению задачи. Вместе с тем экспериментальное исследование проблемы, без теоретического анализа, сильно ограничивает использование полученных результатов. Поэтому в настоящее время в технике, в том числе и в области процессов и аппаратов химической технологии, при изучении отдельных процессов все более широко применяют теорию подобия, которая стала общепризнанной теорией экспериментальных исследований.

Опыт применения теории подобия показывает, что нет еще единой точки зрения в отношении системы критериев подобия. Многие авторы злоупотребляют введением новых критериев подобия, физический смысл которых вполне ясен.

При обработке экспериментальных данных необходимо прежде всего пользоваться существующей системой критериев подобия, особенно при описании гидродинамических и тепловых процессов. При описании же диффузионных процессов следует в первую очередь пользоваться критериями подобия, являющимися аналогами критериев теплового подобия. Особое внимание должно быть уделено выявлению наиболее рациональных критериев подобия для собственно химических процессов. Сле-

дует иметь в виду, что система критериев подобия выявляется в результате подобного преобразования системы дифференциальных уравнений, описывающих рассматриваемый процесс. Здесь необходимо строгое соблюдение правил подобного преобразования.

Недопустимо произвольное объединение одних критериев подобия с другими, исключение, а также произвольная замена «неудобных» критериев подобия, что сводит на нет предшествующий теоретический анализ задачи и не дает обобщенного уравнения процесса.

В результате обработки экспериментальных данных, как известно, находятся численные значения коэффициента C критерияльного уравнения и показателей степени при критериях подобия. Только после этого можно приступить к упрощению полученного уравнения, объединяя критерии подобия с близкими показателями степеней или вводя такие комплексы или симплексы в общий коэффициент уравнения, которые изменяют свое численное значение в узких пределах.

При математическом описании процесса следует обращать особое внимание на составление условий однозначности и на выбор граничных условий.

Если нет возможности математически описать изучаемый процесс, целесообразно воспользоваться методом анализа размерностей, в основе которого лежит инженерная логика. Следует при этом иметь в виду, что критерии подобия, выявленные методом анализа размерностей, труднее поддаются физической трактовке, нежели критерии, полученные из дифференциальных уравнений.

В последнее время обнаружилась тенденция к более широкому привлечению методов термодинамики для анализа и описания процессов химической технологии. Идея включения термодинамических функций в уравнения, описывающие реальные процессы, широко представлена в термодинамике необратимых процессов.

Метод Л. Онзагера основан на применении неравновесных термодинамических функций и соотношений взаимности. Особое значение он имеет при анализе сложных, взаимосвязанных процессов, например при одновременном наличии в системе гидравлических, тепловых и диффузионных явлений.

А. В. Лыковым и его школой развиваются представления классической термодинамики применительно к переносу вещества (влаги) в капиллярно-пористых телах; Г. Д. Дьяконов применил термодинамические методы для описания процессов химических превращений; Н. И. Таганов, исходя из закономерности относительных приращений физических величин, используя химические потенциалы, переходит к критериальным уравнениям,

описывающим процесс в целом, не выделяя выражения движущей силы и сопротивления.

В настоящее время к числу основных задач химической техники относятся: 1) глубокое исследование физико-химической сущности различных процессов и выявление их кинетических закономерностей; 2) разработка теории моделирования, позволяющей надежно воспроизводить процессы химической технологии в больших производственных масштабах.

Решение этих задач должно осуществляться на основе теории подобия.

О ТРЕНИИ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ

П. А. Семенов

(Московский институт химического машиностроения)

Силовое взаимодействие газа и жидкости на границе их раздела оказывает большое влияние на протекание многих важных химико-технологических процессов. Этот мало исследованный и весьма сложный вопрос заслуживает подробного изучения.

Особенности легко деформируемой жидкой поверхности позволяют осуществить значительные скорости относительного движения фаз лишь в определенных условиях, которые были выяснены нами ранее.

В настоящем докладе излагаются результаты измерений трения на границе вода — воздух, при течении его над тонкими слоями воды, покрывающей орошаемые стенки канала круглой и прямоугольной формы.

Ограниченные пределы деформаций жидкой поверхности тонкого слоя позволяют рассматривать их статистически как изменение шероховатости, что позволяет ввести в качестве характеристики гидравлический коэффициент трения. Измерение коэффициентов трения проведено в широком интервале скоростей воздуха от 1 до 38 м/сек в условиях противотока и восходящего прямотока при толщинах слоя воды от 50 до 350 м.

Орошение стенок повышает гидравлическое сопротивление канала. При противотоке коэффициент трения не отличается от его значений на гладкой твердой стенке. Рост наблюдается вблизи захлебывания (около 10—15%). При восходящем прямотоке коэффициент трения на жидкой поверхности значительно выше (в два-три раза).

При постоянном касательном напряжении на свободной поверхности коэффициенты трения в восходящем прямотоке уменьшаются с ростом скорости газа, а опытные точки располагаются на прямых, одинаково наклоненных к линии Блазиуса.

При малой толщине слоя (менее 150 м) коэффициент трения зависит от числа Re_2 и от толщины слоя. Зависимость имеет

вид, типичный для так называемой «волнистой» шероховатости. При данной толщине слоя она выражается прямой, параллельной линии Блазиуса. При толщине слоя более 150 м коэффициент трения не зависит от числа Re_2 , что типично для автомоделной области чисто квадратичного сопротивления. Переход связан с распадом системы регулярных волновых колец и возникновением трехмерной волновой системы.

Для детального выяснения механизма трения на волновой поверхности коэффициенты трения сопоставлены с измеренными в тех же условиях коэффициентами скорости абсорбции ряда веществ и скоростью испарения воды. Это сопоставление подтверждает вывод о гидравлической гладкости жидкой поверхности при противотоке и согласуется с измерениями, проведенными позже Джонсоном и др.

При восходящем прямооттоке сопоставление трения и абсорбции показывает, что обтекание волнового профиля происходит безотрывно до толщины слоя менее 150 м. При больших толщинах слоя скорость абсорбции оказывается меньше вычисленной по гидродинамической теории, что указывает на отрывное обтекание газом волн большой амплитуды. При еще более высоких скоростях газа и большой плотности орошения скорость абсорбции оказывается выше вычисленной по гидродинамической теории. Возможной причиной является многократный отрыв весьма мелких капель с гребней волны с последующим обратным забросом их в жидкость.

Параллельное измерение коэффициентов скорости абсорбции сернистого газа и аммиака в тождественных гидродинамических условиях позволило выделить частные диффузионные сопротивления со стороны газовой и жидкой фазы. Показано значительное влияние силового взаимодействия при регулярно волновом режиме на оба диффузионных сопротивления. Частные коэффициенты массообмена оказываются тесно связанными. При усиленном волновом режиме диффузионное сопротивление со стороны жидкой фазы значительно уменьшается, а различие в скорости абсорбции различных веществ сглаживается.

Полученные выводы имеют принципиальное значение для дальнейшего развития теоретических представлений о механизме массообмена газа и жидкости.

Экспериментальные данные получены автором частично совместно с сотрудниками — М. И. Воскобойниковым, Я. В. Шварцштейном, Ю. С. Романовским и другими.

ГИДРАВЛИКА ВЗВЕШЕННОГО СЛОЯ

О. М. Тодес, А. К. Бондарева, В. И. Григорьева
В. Д. Горошко, И. М. Сластенова, К. А. Резнирович,
Р. Б. Розенбаум

(Ленинград)

Частицы, помещаемые в восходящий поток жидкости или газа, испытывают, с одной стороны, силу тяжести, равную весу частички (с поправкой на силу Архимеда), а с другой стороны, силу трения со стороны потока, определяемую относительной скоростью потока и частиц. В результате устанавливается движение частиц с постоянной скоростью, при которой сила веса и сила трения уравниваются друг друга, и частицы движутся, оставаясь взвешенными в потоке. Такое взвешенное состояние наблюдается как в случае так называемого кипящего слоя, когда средняя вертикальная скорость частиц \bar{u} равна нулю, так и в случае пневматического транспорта, когда $\bar{u} > 0$ и, наконец, при стесненном падении суспензий, т. е. при $\bar{u} < 0$.

При одинаковой объемной концентрации твердой фазы σ (или соответствующей порозности слоя $\epsilon = 1 - \delta$) во всех этих трех случаях взвешенного слоя для одинаковых частиц должна быть одинаковой и относительная скорость потока и частиц:

$$\frac{w}{\epsilon} - \bar{u} = \frac{w^*}{\epsilon}. \quad (1)$$

Здесь w — скорость восходящего потока, рассчитанная на все сечения аппарата.

Соответствующая скорость w^* для случая кипящего слоя определяется по выведенной нами приближенной универсальной зависимости

$$Re^* = \frac{Ar \epsilon^{4,75}}{18 + 0,6 Y Ar \epsilon^{4,75}} \quad (2)$$

Эта закономерность справедлива во всем интервале существ-

вованния кипящего слоя от начала кипения при $\epsilon_{\text{мин}} = 0,4$ до выноса частиц ($\epsilon \rightarrow 1$).

При пневматическом транспорте зернистых материалов отношение Λ объемного расхода твердой фазы к объемному расходу транспортирующего воздуха равно

$$\Lambda = \frac{\bar{u}(1-\epsilon)}{w}. \quad (3)$$

Соотношения (1) — (3) позволяют при заданных Λ и ω для частиц с заданным значением критерия Архимеда определить объемную концентрацию твердой фазы и среднюю скорость транспортируемых частиц. Потеря напора Δp в вертикальном трубопроводе высотой H в основном равняется весу заполняющей его твердой фазы, и затрачиваемая мощность на единицу площади трубы равна

$$N = w\Delta p = w\gamma(1-\epsilon)H, \quad (4)$$

где γ — удельный вес твердой фазы.

Поскольку минимальная мощность, необходимая для подъема того же количества вещества на ту же высоту, равна $N_0 = \bar{u}\gamma(1-\epsilon)H$, то коэффициент полезного действия пневмотранспортирующего устройства равен

$$\eta = \frac{N_0}{N} = \frac{\bar{u}}{w} = \frac{1-\epsilon}{\Lambda} = \frac{\sigma}{\Lambda}. \quad (5)$$

Анализ приведенных соотношений показывает, что при данном объемном (или весовом) расходе твердой фазы коэффициент полезного действия достигает максимума в обоих предельных случаях при $\epsilon \rightarrow 1$ и $\epsilon \rightarrow 0,4$. Первый случай соответствует обычному пневмотранспорту с низкими объемными концентрациями твердой фазы $\sigma \ll 1$ и большим расходом газа при малом напоре. Второй случай соответствует пневмотранспорту в сплошном слое при малом расходе газа, но большом напоре.

При стесненном падении суспензий объем оседающих твердых частиц равен вытесняемому ими объему сплошной фазы, т. е. $\Lambda = -1$. Тогда из (1) и (3) вытекает, что

$$\bar{u} = -w. \quad (6)$$

Этот вывод, подтвержденный нами экспериментально, позволяет определять скорость стесненного падения по формуле (2).

Наличие пульсационных движений приводит к интенсивному перемешиванию частиц в слое. Это перемешивание количественно характеризуется эффективным коэффициентом диффузии D .

Измерения D и сопоставление его со средней пульсационной скоростью u_n показывает их пропорциональность

$$D = \kappa u_n \epsilon \quad (7)$$

аналогично турбулентной диффузии в жидкости. Коэффициент пропорциональности κ порядка $1/10 \div 1/20$.

Приведенные закономерности справедливы для взвешенного слоя, состоящего из одинаковых частиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ДЫРЧАТЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ ТАРЕЛОК ПРИ ПУЛЬСИРУЮЩЕМ РЕЖИМЕ ПОДАЧИ ГАЗА

В. В. Дильман, А. П. Иванов

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт
кислородного машиностроения, Москва)*

Современная техника ректификации жидкого воздуха развивается по пути освоения кольцевых ситчатых тарелок. В настоящее время в Советском Союзе для колонн малой и средней производительности применяются односливные тарелки с диаметром отверстий 0,9 мм и живым сечением 7%, а для установок производительностью от 3,6 до 15 тыс. м³ в час технологического кислорода двухсливные тарелки с той же перфорацией.

При создании более мощных кислородных установок большие выгоды может обеспечить применение решетчатых или дырчатых тарелок, отличающихся простотой конструкции (тарелки не имеют специальных переливных устройств), высоким к. п. д. и малым гидравлическим сопротивлением. Однако внедрение этих тарелок в кислородные колонны связано с необходимостью обеспечить устойчивый гидравлический режим их работы в условиях пульсирующего потока пара.

В результате проведенного исследования установлено:

1) дырчатые тарелки при определенных размерах перфорации способны удерживать жидкость при минимальной скорости воздуха или даже при полном прекращении его потока из 4—5 сек.;

2) тарелки показывают устойчивый режим работы в пределах нагрузок по жидкости и газу, достаточных для практики эксплуатации кислородных установок. При этом их гидравлическое сопротивление в сопоставимых условиях ниже сопротивления ситчатых тарелок;

3) при пульсирующем режиме подачи воздуха и работе на системе воздух — вода оптимальными размерами перфорации

дырчатых тарелок являются диаметр отверстий 2,2 мм, живое сечение отверстий 27,5%.

При переходе к условиям воздуходелительного аппарата размеры перфорации тарелки должны быть спроектированы с учетом изменения физических свойств системы газ — жидкость.

Получены данные о гидравлике тарелок при их продувке на системе газообразный азот — этиловый спирт, позволяющие рассчитать оптимальные размеры перфорации тарелок для кислородных колонн.

Внедрение дырчатых тарелок для колонн крупных кислородных установок позволит значительно упростить конструкцию колонн, уменьшить их вес и снизить гидравлические потери по сравнению с существующими конструктивными решениями воздуходелительных аппаратов.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАПЕЛЬ ПО РАЗМЕРАМ В РАСПЫЛЕННОЙ ЖИДКОСТИ

А. М. Ластовцев

(Московский институт химического машиностроения)

При диспергировании жидкости в газовой среде получается полидисперсная совокупность капель. Вследствие высокой степени полидисперсности распылов характеристика их при помощи средних значений недостаточна. Полная характеристика дисперсности распыла может быть произведена лишь при помощи функции распределения.

Для установления общих закономерностей распределения капель в распыле по размерам были обработаны данные по распределениям, полученным в опытах с вращающимися распылителями, а также с форсунками различных типов.

По вращающимся распылителям были использованы в основном опыты автора, получившего свыше 100 экспериментальных распределений диаметра капель по величине их поверхности и веса. Эти распределения установили дисперсность распылов, создаваемых вращающимися распылителями различных конструкций в разнообразных условиях (различные жидкости, скорости и производительности).

По форсункам были обработаны экспериментальные распределения диаметра капель по весу, полученные при испытаниях струйных форсунок, центробежных форсунок и форсунок с газовым распылением. Всего по форсункам было обработано около 50 распределений диаметра капель по весу.

Дисперсность распределений была весьма разнообразной: средневесовой диаметр капель $\bar{d}_B = \frac{\sum d_i^3 n_i}{\sum d_i^2 n_i}$ имел значения от 7 до 350 μ (n_i — число капель диаметром d_i).

Для сравнительной оценки распределений мы вычислили для них ряд статистических характеристик. Приблизительно постоянное коэффициентом вариации, относительного размаха распределений и соотношений между рядом средних характери-

стик показало, что распределения принадлежат к одному типу и могут быть обобщены.

Для обобщения экспериментальные распределения капель по весу проводились к безразмерному виду при помощи соотношений:

$$d_i^* = d_i / \bar{d}_B, \quad (1)$$

где d_i^* — диаметр капель безразмерного распределения; d_i — диаметр капель экспериментального распределения.

Обработка распределений этим методом показала, что все распределения, полученные при помощи вращающихся распылителей, хорошо обобщаются в одну безразмерную совокупность. Точно так же могут быть обобщены в одну совокупность и распределения, полученные при помощи разных типов форсунок. Статистический анализ отклонений отдельных распределений от усредненных значений этих совокупностей (полученных методом корреляции) установил, что отклонения объясняются стохастическим рассеянием.

Усредненные безразмерные распределения диаметра капель по весу хорошо описываются уравнением нормального распределения.

Вычислены параметры этого уравнения для усредненных безразмерных распределений по весу. Значения этих параметров для вращающихся распылителей и для форсунок отличаются сравнительно мало.

Распределение диаметров капель по величине их поверхности также может быть описано уравнением нормального распределения, но с значениями параметров иными, чем для распределений по весу.

Экспериментальные кривые распределений подходят к значениям максимального и минимального диаметра более круто, чем теоретическая кривая нормального распределения. Это не вносит заметной ошибки в большую часть распределений, лежащих в пределах 5—95% накопленных значений веса или поверхности, и дает отклонения лишь на краях распределений. Для расчета краев распределений дан ряд значений d_i^* на основе экспериментальных данных.

Для практического использования вычислены стандартные безразмерные кривые, пользуясь которыми и соотношением (1) легко перейти от безразмерного распределения к размерным путем простого перерасчета.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ РАДИАЛЬНО-ЛОПАСТНЫМИ МЕШАЛКАМИ

С. Я. Гзовский

(Московский институт химического машиностроения)

В настоящее время в химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности для проведения многих технологических процессов применяется большое количество типов механических мешалок. Такое многообразие объясняется, с одной стороны, тем, что в аппаратах приходится обрабатывать материалы с различными физическими и химическими свойствами, с другой стороны, — отсутствием достаточно обоснованной теории, дающей возможность выяснить вид сложного движения вращающегося потока жидкости в аппаратах при его взаимодействии с лопастями мешалок. Именно отсутствием ясных физических представлений о гидродинамической обстановке процессов перемешивания в аппаратах можно в значительной мере объяснить разнообразие типов применяемых мешалок, часто выбираемых без достаточного обоснования и не оправдывающих своего целевого назначения.

Данная работа имела целью экспериментальное и теоретическое исследование процесса перемешивания в жидких средах радиально-лопастными мешалками.

Была разработана и изготовлена специальная экспериментальная установка, оснащенная необходимыми измерительными приборами, которая позволяла производить изучение как частных вопросов, так и комплексные исследования тех или иных аспектов процессов перемешивания.

В результате произведенных экспериментальных исследований лопастных мешалок с вертикальным расположением вала в цилиндрических сосудах, наполненных жидкостью, было определено поле окружных скоростей при установившемся движении вращающихся потоков.

Скорость движения жидкости на различных расстояниях от

оси вращения и глубине и при различных числах оборотов мешалок измерялась прибором, сконструированным и изготовленным автором. Этот прибор позволил полностью исключить искажение и нарушение характера вращающегося потока жидкости при измерениях.

Для исследования картины линий тока плоского движения и установления связи между компонентами окружных и радиальных скоростей в потоке был применен новый метод. Этот метод позволил исследовать вид кривых линий тока и установить необходимые соотношения между величинами окружных и радиальных скоростей для различных отношений длины лопастей к диаметру сосуда.

Теоретическое исследование опытных данных на основе уравнения Лапласа позволило установить характер вида движения вращающегося потока жидкости и определить функции потенциала скоростей и тока.

Сравнение теоретических исследований с экспериментальными подтвердило приложимость классических уравнений гидромеханики к вопросу исследования сложного вида плоского движения вращающегося потока жидкости, создаваемого в сосудах при работе различных типов мешалок.

Проведенные гидродинамические исследования позволили детально изучить изменение формы свободной поверхности жидкости при работе мешалок с различными отношениями длины лопастей к диаметру сосуда при различных скоростях вращения мешалок.

В результате произведенного анализа экспериментальных данных получены общие теоретические уравнения распределения давления во вращающемся потоке жидкости.

В числе выведенных зависимостей дана аналитическая формула, позволяющая определять границы раздела двух видов движений и вычислять радиус сечения ядра, создаваемого работой различных типов радикально-лопастных мешалок.

Получены зависимости для определения средних интегральных, окружных, радиальных и осевых скоростей, а также средней интегральной полной скорости вращающегося потока жидкости. Выведенные формулы позволяют определить средние значения критерия Re потока.

Определены относительные скорости жидкости, нормальные к поверхности вращения для высоких и узких лопастей с учетом проскальзывания.

Выведены аналитические зависимости для определения расхода энергии на преодоление сил внутреннего трения жидкости во вращающемся потоке и формулы для определения усилий, действующих на лопасти, центра приложения сил, вращающего момента и мощности, расходуемой мешалками.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ С БОЛЬШОЙ ВЯЗКОСТЬЮ В ТРУБОПРОВОДАХ

И. Г. Крохин

(Московский текстильный институт)

Проведено экспериментальное изучение потери напора при движении глицерина и его водных растворов, а также растворов вискозного и ацетатного шелка в прямых трубах и в местных сопротивлениях. Установленные закономерности показывают, что для согласования теоретических и экспериментальных данных необходимо учитывать явление понижения вязкости аномальных и структурированных жидкостей при их движении. На потерю напора в местных сопротивлениях влияет переориентация молекул структурированных жидкостей при изменении направления их движения. Расчетные уравнения, построенные на основе лабораторных данных, проверены и подтверждены опытами в заводском масштабе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

И. С. Павлушенко

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

При использовании понятия определяющего числа оборотов могут быть получены зависимости между физико-химическими свойствами дисперсной фазы и дисперсионной среды, геометрическими размерами аппарата и мешалки, с одной стороны, и числом оборотов мешалки, необходимым для достижения практически равномерного распределения фаз в перемешиваемом объеме, с другой стороны. Для случаев перемешивания взвесей и несмешивающихся жидкостей методом анализа размерностей выведены обобщенные уравнения, связывающие центробежный критерий Рейнольдса с определяющими безразмерными группами.

Кроме того, выведено обобщенное уравнение, связывающее критерий удельной межфазной поверхности с определяющими комплексами и симплексами подобия, а также уравнение, позволяющее найти время, необходимое для достижения равномерно распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

ГИДРОЦИКЛОНЫ

А. И. Поваров

(Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
механической обработки полезных ископаемых, Ленинград)

Используя данные работы гидроциклонов на обогатительных фабриках, приводятся некоторые средние показатели их работы: производительность Q в л/мин определяется в зависимости от давления на входе H кг/см² по формуле $Q = 15,5 d_n d \sqrt{H}$ угол конусности обычно 20°; диаметр шламового отверстия $d = 0,20-0,40$; диаметр питающего отверстия $d_n = 1,0d - 0,4d$, диаметр пескового отверстия $\Delta = 0,2d - 0,7d$; нагрузка на 1 см² площадки отверстия составляет 2,0—1,0 т/час по сухому веществу.

Расход энергии при питании насосом составляет в среднем 0,15 квт-ч на 1 м³ перерабатываемой пульпы и увеличивается с увеличением напора. Срок службы гуммированных гидроциклонов, как правило, более года, а песковых насадок — от нескольких смен до нескольких месяцев.

Применение гидроциклонов дает существенный технико-экономический эффект, позволяя повышать производительность предприятий на единицу объема зданий и в некоторых случаях улучшать технологические показатели.

К ТЕОРИИ ВИБРОЦЕНТРИФУГ

Е. М. Гольдин

(Ленинградский технологический институт холодильной промышленности)

Вибрационные конические центрифуги — новый прогрессивный тип центрифуг, который может найти широкое применение в различных отраслях химической и пищевой промышленности.

Виброцентрифуги работают при углах конусности, недостаточных для автоматической выгрузки материала без помощи осевых вибраций ротора. Правильный выбор параметров центрифугирования, в частности амплитуды и частоты осевых вибраций, дает возможность регулировать время пребывания материала в роторе, эффективность и производительность процесса.

Приводятся результаты теоретического исследования движения материала в роторе виброцентрифуги в зависимости от различных конструктивных и технологических параметров.

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОТСТАИВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ И РАСЧЕТЕ ОТСТОЙНИКОВ

Г. А. Сабурдо

(Киевский технологический институт
пищевой промышленности)

При изучении отстаивания сока после первой сатурации сахарного производства были установлены некоторые закономерности процесса отстаивания, по-видимому общие для отстаивания концентрированных полидисперсных суспензий, в которых осаждение твердых частиц происходит солидарно.

Установлено, что скорость отстаивания зависит от общей высоты столба суспензий и возрастает с увеличением последнего. Поэтому скорость отстаивания суспензий такого типа, определенная в мерном цилиндре, должна пересчитываться в соответствии с действительной высотой столба суспензии в отстойнике.

Предложена методика распространения лабораторных данных по отстаиванию на действительный процесс отстаивания данной суспензии в отстойнике.

На базе установленных закономерностей предложен метод расчета отстойников и способ контроля работы действующих отстойников по данным лабораторных опытов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ В НАСАДОЧНЫХ КОЛОННАХ

В. М. Рамм, А. Ю. Закрейм

(Научный институт удобрений и инсектофунгицидов
им. Я. В. Самойлова, Москва)

Для изучения распределения газового потока газ (или жидкость) «метился» какой-либо примесью и устанавливалась зависимость концентрации примеси на выходе из аппарата от времени. Из различных способов подачи примеси нами применен ввод ее резким импульсом небольшой порцией.

На первом этапе движение газа в неорошаемой колонне моделировалось движением воды в колонне из оргстекла диаметром 190 мм.

Опыты показали, что конструкция входа и высота насадки практически не влияют на степень равномерности. Наибольшее влияние на равномерность оказывает скорость воды: при $Re < 10$ равномерность низкая, затем она увеличивается и при $Re > 90$ остается постоянной.

На втором этапе распределение изучалось на воздушной модели как без подачи орошения, так и с орошаемыми насадками. Исследование проводилось в той же колонне, причем наднасадочная часть колонны была разделена на пять отсеков, и из каждого отсека воздух проходил через отдельный ротаметр; таким путем определялась средняя скорость воздуха в каждом отсеке. Опыты проводились с кольцами 15 и 25 мм в укладку при высоте насадки 650 мм. Скорость воздуха изменялась от 0,8 до 2 м/сек. В опытах с орошением плотность орошения составляла 8,6 л³/м²час.

Опыты подтвердили, что конструкция входа практически не влияет на равномерность (несколько худшие результаты показал тангенциальный вход). С возрастанием скорости воздуха равномерность увеличивается.

ВСПЕНИВАНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ КАК МЕТОД ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

М. Е. Позин

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Образование пены способствует значительной интенсификации теплообмена и массообмена между жидкой и газовой фазами и поэтому во многих случаях является положительным фактором. Наибольшая интенсификация достигается не при частичном вспенивании жидкости за счет содержащихся в ней поверхностно активных веществ, а при превращении всей обрабатываемой газо-жидкостной системы в подвижную, неустойчивую пену. Возникновение такой пены обусловлено только соответствующим гидродинамическим режимом.

Пенный режим можно создать в разных аппаратах: в скрубберах с насадкой, в механических абсорберах, в барботажных аппаратах и колоннах с тарелками и др. Наиболее удобны для этой цели аппараты с сетчатыми тарелками, называемые в этом случае пенными аппаратами. Пенный режим достигается на сетчатой тарелке (дырчатой, щелевой и т. п.) при достаточно большом свободном сечении ее и при скорости газа или пара в полном сечении аппарата, превышающей скорость свободного всплывания пузырьков (практически 1—3 м/сек). Гидравлическое сопротивление этих аппаратов невелико вследствие их малых габаритов общий расход энергии на транспорт через них газа и жидкости обычно меньше, чем в скрубберных и барботажных аппаратах.

В ряде процессов коэффициенты скорости процессов (отнесенные к 1 м³ общего объема) в пенных аппаратах во много раз выше, чем в аппаратах других конструкций (насадочных скрубберах, колпачковых колоннах, электрофильтрах).

Пенный режим используют в разных отраслях техники для промышленной и санитарной очистки газов от пыли.

АКУСТИЧЕСКАЯ КОАГУЛЯЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ, ОБРАЗУЕМЫХ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

М. Л. Варламов, Е. Л. Кричевская, Г. А. Манакин,
Г. Я. Брейбарт, А. М. Господинов

(Одесский политехнический институт)

Приводятся результаты исследования акустической коагуляции различных аэрозолей (туман серной кислоты, сажа, огарок, зола) при помощи усовершенствованных газоструйных генераторов типа Гартмана и Левассера.

Для измерения интенсивности звука в газовых средах разработана конструкция термоэлектрического зонда ($d = 3$ мм), пригодного для детального исследования структуры звукового поля.

При помощи зонда и титанатбариевого приемника звука проведено исследование свободного поля газоструйных генераторов и построены диаграммы направленности. Определены оптимальные параметры настройки, при которых создается интенсивный направленный пучок звуковых волн.

Наиболее подробно исследована коагуляция тумана серной кислоты концентрации 0,5—5 г/м³, соответствующей содержанию тумана в выхлопных газах сернокислотных установок.

Изучено влияние ряда факторов на ход коагуляции таких, как интенсивность, частота звука, время озвучивания и т. д. Степень коагуляции измерялась при помощи фотонейметра. При наличии рефлектора и времени озвучивания 3—5 сек. степень коагуляции достигает 99,2% без дополнительного механического осадителя. При тех же условиях, но без рефлектора степень коагуляции снижается до 91—92%.

Промышленное применение статических газоструйных генераторов звука перспективно при проведении тонкой очистки газов химических производств.

**НОВАЯ ОСАДИТЕЛЬНАЯ ЦЕНТРИФУГА
НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

А. С. Поздровский

(Институт «ГИПРОНИКЕЛЬ», Ленинград)

По предложению автора разработан новый тип осадительной центрифуги непрерывного действия, в которой сочетается принцип тарельчатого сепаратора с принципом шнековой разгрузки осадка.

При разности удельных весов твердого и жидкого компонентов $1,5 \div 2,0 \text{ г/см}^3$ и вязкости последнего до $0,1 \text{ паузы}$ машина обеспечивает полное улавливание частиц с условным диаметром $0,3 \div 5 \text{ м}$.

Фактор разделения $800 \div 1500$.

В ходе работ по созданию центрифуги был изготовлен и всесторонне испытан ряд опытных лабораторных моделей, а также два опытных промышленных образца (диаметром 350 и 900 мм).

Центрифуга заслуживает внедрения в промышленность.

**ОБ АНАЛОГИИ ПРОЦЕССОВ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ
В СИСТЕМАХ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ И ГАЗ — ТВЕРДОЕ**

И. П. Мухленов, Д. Г. Трабер

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Уравнения, полученные при изучении гидродинамики в системах газ — жидкость и газ — твердый зернистый материал, указывают, что при наличии общих для всех систем определяющих критериев в каждой системе имеются своеобразные определяющие параметры и критерии. Таким образом, полная количественная аналогия отсутствует.

Исследование технологических процессов во взвешенном слое показало, что распространенное мнение об аналогии процессов теплопередачи и массопередачи количественно подтверждается лишь в частных случаях. Процессы десорбции также не полностью аналогичны процессам абсорбции, так как для математического описания их, кроме общих критериев, требуются дополнительные критерии.

**АППАРАТ ДЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ,
РАБОТАЮЩИЙ ПОД ВАКУУМОМ И ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

А. С. Сахиев, Г. А. Ворошилов

(Москва)

Применяемые в настоящее время разнообразные конструкции фильтров для токсических и быстро окисляющихся веществ не обеспечивают длительной работы без вскрытия аппарата для замены фильтрующего материала (например, фильтры, применяемые в производстве тетраэтилсвинца и этиловой жидкости). Разработан новый тип рукавного фильтра длительного действия, позволяющий менять отработанную поверхность фильтрующей ткани без вскрытия аппарата и нарушения герметичности. Принцип действия фильтра заключается в том, что рулон тканевого фильтровального рукава механически перематывается из одного барабана в другой по мере загрязнения внутри аппарата. Осадок механически удаляется при передвижке фильтрующего рукава. Фильтр может работать под давлением и при вакууме.

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВИЖЕНИЯ
ПАРОЖИДКОСТНЫХ СМЕСЕЙ**

И. Г. Стюшин

(Московский институт химического машиностроения)

Расчет сопротивления при движении двухфазного потока и интенсивности теплообмена к кипящим жидкостям при большом паросодержании невозможен без знания истинных скоростей фаз.

Получено критериальное уравнение для расчета доли сечения трубы, занятой паром, при движении парожидкостной смеси в вертикальных необогреваемых трубах. Уравнение удовлетворительно согласуется с опытными данными для воды. Для других жидкостей нет надежных опытных данных, однако предположенная зависимость позволяет и для них наметить ход кривой ϕ как функцию определяющих критериев. Показано, что для большого числа жидкостей кривая совпадает с кривой для воды, построенной по опытным данным.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ СТЕСНЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

В. А. Жужиков

*(Всесоюзный институт научно-технической информации
АН СССР, Москва)*

Процесс фильтрации, сопровождающийся стесненным осаждением твердых частиц суспензии под действием силы тяжести, в случае не сжимаемых осадков состоит из четырех стадий. Для первой стадии, когда над фильтрующей перегородкой имеются слой осадка исходной суспензии и осветленной жидкости, но отсутствует еще слой сгущенной суспензии закономерность процесса описана новым уравнением. Расчеты по этому уравнению согласуются с экспериментальными данными. Для описания закономерностей остальных стадий процесса привлечены известные уравнения фильтрации и промывки осадков.

Разработаны методы теоретического анализа, экспериментирования и обработки опытных данных, которые могут быть применены для изучения процессов фильтрации при любом расположении фильтрующей перегородки.

КАМЕРНЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ ФИЛЬТРПРЕСС

Ф. П. Шахов

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт
машинного машиностроения, Москва)*

Камерный автоматический фильтрпресс состоит из горизонтально расположенных друг над другом фильтрующих плит на расстоянии 15 или 25—30 мм; фильтрующие плиты установлены между двумя крайними основными плитами, которые закреплены четырьмя стяжками.

Фильтровальная ткань протянута между плитами замкнутой зигзагообразной лентой и натягивается специальным устройством, установленным на верхней плите. Ткань приводится в движение роликами, которые связаны с общим приводом.

В верхней части каждой плиты установлены щелевидные сита. Нижняя часть плиты глухая, по ее контуру проходит канал, куда уложен замкнутый резиновый шланг с наружным диаметром 50 мм (при расстоянии между плитами 15 мм) или специальное резиновое уплотнение при расстоянии между плитами 25—30 мм.

В шланг через штуцер поступает вода под давлением 10—12 атм. Под давлением воды шланг, растягиваясь, выходит из гнезда и зажимает фильтровальную ткань, создавая этим герметичные камеры для фильтрации. Внутри плиты между глухим дном и щелевидным ситом установлено конусное днище (для облегчения отвода фильтрата и промывных вод), которое закреплено распорками.

В камеры для фильтрации через коллектор подачи поступает суспензия под давлением до 5 атм. Через этот же коллектор в камеры поступает вода для промывки и воздух для просушки осадка. Фильтрат и промывные воды отводятся из плит через коллектор слива и разделительный клапан, который отделяет фильтрат от промывных вод.

После всех операций вода из резиновых уплотнений спускается, в результате чего уплотнения заходят в гнезда и открывают щель между плитами для выхода ткани с осадком.

Когда давление в шлангах упадет до нуля, автоматически включается электродвигатель привода; ролики, вращаясь, приводят в движение ткань, которая выносит осадок из межплитного пространства, после чего он снимается ножами, установленными на роликах.

Все операции на фильтрпрессе осуществляются автоматически.

ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ НАСАДКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ ЖИДКОСТИ В АППАРАТУРЕ

И. М. Ивандов, А. М. Розен

(Московский энергетический институт)

Импульсный метод определения количества жидкости, удерживаемого насадкой или тарелками противоточных колонн (емкость насадки или тарелок), основан на измерении времени прохождения сигнала (импульса) через аппарат, емкость насадки составляет

$$\Omega = L\bar{\tau},$$

где L — расход жидкости, $\bar{\tau}$ — среднее время прохождения импульса. Поскольку в большинстве случаев жидкость движется в аппаратуре неравномерно, выходной фронт импульса, как правило, размывается, и среднее время определяется как

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt},$$

где $I(t)$ — интенсивность выходной импульсной кривой.

В качестве импульса могут применяться: кратковременное изменение нагрузки (о приходе импульса в куб колонны в этом случае можно судить по изменению перепада давлений или расхода пара), подача примесей (определяемых по электропроводности, колориметрически и т. п.), а также меченые атомы.

Проверка метода в случае насадочных и ситчатых колонн дала положительные результаты. Изучение импульсных кривых позволяет сделать заключения о характере движения жидкости в насадке или на тарелках.

ГИДРОДИНАМИКА ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

Д. К. Коллеров

(Всесоюзный научно-исследовательский институт
по переработке сланцев, Ленинград)

Капиллярная модель движения жидкости газов через среду из насыпного материала исследовалась и обсуждалась в очень большом числе работ, тем не менее не удалось получить общих соотношений для сопротивления слоя частиц разных размеров и форм и единой зависимости сопротивления слоя от величины свободного объема или пористости.

Эти факты послужили основанием для критики капиллярной модели движения и создания новых моделей движения (струйная теория, теория Шейдегера).

Однако авторам этих теорий также не удалось решить вопрос о единой форме выражения сопротивления насыпного слоя.

Данное исследование является развитием идей, изложенных в работах Великанова, Лейбензона, Эргуня и Кармана, и основывается на признании действительности капиллярной модели движения.

Введением понятия об относительной длине каналов в слое удалось уточнить и вывести общее уравнение сопротивления насыпного слоя для частиц любой формы, смесей частиц любой формы и разных размеров.

Изложенные положения подтверждаются экспериментальными данными. Изменение величины степени извилистости пути движения жидкости или газов в насыпном слое определялось методом электрического подобия.

ТЕПЛООБМЕН ПРИ КОНДЕНСАЦИИ И КИПЕНИИ КИСЛОРОДА, АЗОТА И АРГОНА

И. К. Елухин, М. Е. Иванов, П. П. Вишнев

(Всесоюзный научно-исследовательский институт
холодильного машиностроения, Москва)

Проведено исследование процессов теплоотдачи при конденсации азота, кислорода и аргона при конвекции и кипении кислорода и азота в единичных трубках, при кипении кислорода в межтрубном пространстве и внутри трубы, а также при циркуляции кислорода в испарительных трубках.

Исследование проводилось на металлических вертикальных трубках при удельных тепловых нагрузках от 300 до 23 000 ккал/м² час. Во всех опытах конденсация была пленочной.

Для области, где $R_1 > R_{кр}$, $R_{кр} = 6,22 \cdot 10^{-5} \cdot Ga^{-0,24}$, найдена зависимость:

$$Nu = 0,013 \cdot Ga^{0,113}$$

Теплоотдача при кипении кислорода и азота изучалась на единичных вертикальных трубках при атмосферном давлении и удельных тепловых нагрузках от 140 до 220 000 ккал/м² час.

Для теплоотдачи при конвекции кислорода и азота, находящихся в метастабильном состоянии, получена зависимость:

$$Nu = 0,18 (Gr, Pr)^{1/4}$$

Обработка опытных данных в области развитого кипения при $q \geq 5000$ ккал/м² час была проведена в системе критериев А. И. Рычкова и А. Н. Плановского, причем была получена зависимость

$$E_s = 0,125 \left(\frac{P}{P_{кр}} \right)^{0,35} \left(\frac{q}{q_{кр}} \right)^{-0,3},$$

где $E_s = \frac{dE}{q}$ — эбуллиоскопический критерий.

Экспериментально были найдены критические нагрузки $q_{кр}$ и температурные напоры $\Delta T_{кр}$.

Исследование процесса кипения в межтрубном пространстве было проведено на трубчатках с различным шагом в диапазоне удельных тепловых нагрузок от 150 до 11 000 ккал/м²час.

Обработка опытных данных привела к расчетным зависимостям типа $\alpha = f(\alpha_{p,k}, q)$, где $\alpha_{p,k}$ — коэффициент теплоотдачи для развитого кипения на единичной трубке.

В области перехода процесса от конвекции к кипению и обратно было обнаружено явление гистерезиса.

Теплообмен при кипении и циркуляции кислорода в трубах изучался в трубах с внутренним диаметром от 4 до 9,6 мм при отношении длины трубы к диаметру $l/d = 45 \div 560$. Кипение исследовалось при тепловых нагрузках от 200 до 50 000 ккал/м²час с кажущимися уровнями жидкости $h = 0,3 \div 0,90 l$.

Получены зависимости кратности циркуляции жидкости и коэффициента теплоотдачи от тепловой нагрузки и кажущегося уровня для различных труб

$$n = f(q, h, l/d);$$

$$\alpha = \psi(q, h, l/d).$$

Для обобщения полученных материалов результаты теплообмена при кипении обработаны в системе критериев, предложенных Г. Н. Кружильным, с введением дополнительного критерия h , который характеризует влияние на теплоотдачу скорости парожидкостной смеси и распределение различных зон теплообмена по длине труб.

В итоге получена зависимость

$$Nu = 0,098 Pr^{0,45}, Kq^{0,7}, Ku^{0,333}, h^{-m}.$$

Полученные зависимости позволяют обоснованно проектировать конденсаторы — испарители воздуходелительных установок и другие аппараты, в которых происходит конденсация и кипение основных компонентов воздуха.

ТЕПЛООБМЕН МЕЖДУ ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ И ПОВЕРХНОСТЬЮ ОДИНОЧНОЙ ТРУБЫ ПРИ ЕЕ ПРОДОЛЬНОМ И ПОПЕРЕЧНОМ ОБТЕКАНИИ

В. Г. Айнштейн, В. Я. Кругликов,
И. И. Гельперц, Н. Б. Рапопорт

(Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)

Большинство каталитических реакций протекает с выделением (или поглощением) значительных количеств тепла. Так как каталитические реакции обычно осуществляются в ограниченных интервалах температур, отвод (или подвод) выделяющегося (поглощаемого) тепла в зоне реакции является важной технологической проблемой. Одним из наиболее совершенных путей уменьшения перепада температур в слое катализатора является ведение реакции в псевдоожигенном слое катализатора. Так как процесс теплопередачи в этих условиях освещен в литературе недостаточно, а опубликованные данные часто противоречивы, то было предпринято специальное исследование.

Экспериментальная установка состояла из модели реактора Φ 275 мм, устройств для осушки и подачи воздуха и необходимых измерительных приборов. В модели реактора помещался слой из определенных узких фракций специально подготовленного кварцевого песка, оживавшегося подаваемым через решетку потоком воздуха. Нагревательный элемент располагался вдоль и поперек потока. Опыты велись при разных тепловых нагрузках. Разность температур поверхности нагревателя и слоя определялась с точностью до 10^{-5} в прецизионном потенциометром.

Предварительные опыты подтвердили, что: 1) температура по всему псевдоожигенному слою одинакова; 2) при больших скоростях газа пористость слоя мало изменяется и по своим значениям достаточно близка по всему объему слоя; 3) наливание чаеици на неподвижную поверхность вследствие их элек-

тризации хорошо предотвращается путем сообщения нагревателю колебательного движения. Результаты опытов, полученные для направления теплового потока от нагревателя к слою, распространялись на обратное направление теплового потока за счет отнесения физических параметров при обработке экспериментальных данных к температуре слоя.

Так как все опыты проводились с воздухом, то для обработки экспериментальных данных использовано уравнение.

$$Nu = A Re^m I_0^n.$$

При обработке экспериментальных данных, в качестве определяющего линейного размера в критериях Nu и Re принят гидравлический радиус порового канала, вычисленный по формуле Козенн

$$\delta = d_s \cdot \frac{m}{6(1-m)},$$

где d_s — эквивалентный диаметр частицы, определявшийся как диаметр шара, равновеликого по объему частице песка;
 m — пористость слоя.

В процессе эксперимента изучалось влияние на теплообмен: 1) скорости газа и размера частиц; 2) геометрических характеристик поверхности теплообмена (диаметр и длина трубки) и слоя (высота, диаметр); 3) расположения трубок в слое.

Экспериментально было установлено, что при поперечном обтекании коэффициент теплоотдачи не зависит от геометрических размеров поверхности теплообмена, но падает с увеличением диаметра слоя (D) при неизменном расстоянии нагревателя от воздухоораспределительной решетки, оставаясь постоянным при $\frac{h}{D} = \text{const}$. Это обстоятельство позволяет принять $\frac{h}{D}$ в качестве определяющего геометрического симплекса.

Процесс теплообмена при поперечном обтекании может быть описан уравнением:

$$Nu = 0,86 Re^{0,33} \left(\frac{h}{D}\right)^{0,16}.$$

При введении в расчет критерия Pr с показателем степени 0,33, многократно установленным при исследовании теплоотдачи, уравнение примет вид:

$$Nu = 0,96 Re^{0,34} Pr^{0,33} \left(\frac{h}{D}\right)^{0,16}.$$

Уравнение проверено в пределах $0,215 < Re < 2,35$ и $0,2 < \frac{h}{D} < 0,8$. При этом максимальная погрешность эксперимента,

40

вычисленная при помощи теории ошибок, составляет $\pm 11\%$, а наибольшее отклонение экспериментальных точек от расчетной прямой не превышает 10% . Погрешность в определении критерия Nu была не более $4,5\%$, а критерия Re не более $3,7\%$.

При продольном обтекании поверхности потоком газа в условиях изменяющегося расстояния r поверхности от оси потока, для различных значений d_s установлено, что коэффициент теплоотдачи также не зависит от геометрических размеров поверхности теплообмена, если $\frac{r}{R} = \text{const}$. Поэтому влияние эквивалентного диаметра частицы d_s на процесс теплообмена было представлено не в виде симплекса $\frac{d_s}{e}$, а в виде отношения $\frac{\omega}{\omega_0}$, где ω — скорость газового потока, ω_0 — скорость ожигения, пропорциональная, как известно, d_s^2 . Для продольного обтекания процесс теплообмена характеризуется уравнением

$$Nu = 1,31 Re^{0,285} Pr^{0,33} w^{-0,20} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{0,36}.$$

Максимальная погрешность эксперимента, вычисленная при помощи теории ошибок, составляет $\pm 20\%$, наибольшее отклонение экспериментальных данных от расчетных по этому уравнению не превышает 15% . Уравнение проверено в пределах: $0,21 < \frac{r}{R} < 0,77$; $0,215 < Re < 2,9$; $1,55 \leq \omega < 9,1$.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ПРИ НЕУСТАНОВИВШЕМСЯ РЕЖИМЕ

Ф. Ф. Зигмунд

(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)

В химических производствах широко распространены процессы, протекающие в условиях неустойчивого режима. Сюда относятся экзотермические химические реакции в жидкой среде, смешивание кислот, периодическая кристаллизация и т. п.

Кинетические закономерности таких процессов, однако, в настоящее время почти не изучены, что препятствует расчету производительности аппаратов, выбору оптимальных условий работы и их рациональной компоновки.

Периодические тепловые процессы, как известно, осложняются переменными тепловыми и физическими параметрами.

Кроме того, неустойчивые процессы часто осложняются одновременным тепловым взаимодействием охлаждаемой массы с окружающей средой и одним или несколькими потоками, циркулирующими в теплообменных устройствах нередко различными начальными температурами.

В основу исследования теплового процесса при неустойчивых условиях нами положено видоизмененное уравнение теплопередачи:

$$dq_i = w^i \cdot (T - t^i) \cdot x^i \cdot d\tau, \quad (1)$$

где w^i — водяной эквивалент проточного охлаждающего агента; t^i — его начальная температура; T — температура охлаждаемой массы в рассматриваемый момент времени; $x^i = f\left(\frac{k^i \cdot F^i}{w^i}\right)$ — функция неизотермического теплообмена (критерий Шухова); $k^i \cdot F^i$ — водяной эквивалент теплопередающей поверхности.

Для полного количества тепла, отнятого от охлаждаемой массы потоками хладагентов, с учетом теплового баланса, можно записать:

$$dQ = -G_1 - c_1 dT = \sum_1^n w^i (T - t^i) \cdot x^i \cdot d\tau, \quad (1a)$$

откуда

$$\frac{dT}{d\tau} + M_1 \cdot T + M_2 = 0, \quad (2)$$

где

$$M_1 = \frac{\sum_1^n w^i \cdot x^i}{G_1 \cdot C_1}; \quad (2a)$$

$$M_2 = \frac{\sum_1^n w^i \cdot x^i \cdot t^i}{G_1 \cdot C_1} \quad (2b)$$

— количество охлаждаемой массы в кг и C_1 — ее теплоемкость в рассматриваемом рабочем процессе.

Общий интеграл дифференциального уравнения (2) с учетом крайних условий будет

$$T = T_2 + \frac{\Delta \cdot [e^{M_1 \tau_1 - \tau} - 1]}{e^{M_1 \tau_1} - 1}, \quad (3)$$

где $\Delta = T_1 - T_2$ — перепад температуры охлаждаемой массы за отрезок времени τ_1 .

Дифференцируя уравнение (3) и учитывая предыдущее уравнение (2), после приведения подобных членов получаем расчетную формулу теплопроизводительности:

$$Q = G \cdot C_1 (T_1 - t_{np}) \cdot \left(1 - \frac{e^{-M_1 \tau_1}}{e^{M_1 \tau_1} - 1}\right). \quad (4)$$

Здесь

$$t_{np} = \frac{M_2}{M_1} — \text{приведенная температура хладагентов, } ^\circ\text{C}.$$

На основе формулы (4) можно произвести поэтапный расчет процесса теплопередачи с учетом истинных значений теплофизических параметров или для всего процесса при усредненных значениях этих параметров.

После усреднения переменной температуры T в рассматриваемом отрезке времени получаем на основе уравнений (1) выражение теплопроизводительности для потоков, циркулирующих в теплообменных устройствах:

$$q^i = (T_1 - t_{np}) \cdot \lambda \cdot w^i \cdot x^i \cdot \tau_1, \quad (5)$$

где

$$\lambda = \frac{P_1}{-1 \ln(1 - P_1)} \quad (6)$$

— коэффициент усреднения располагаемого температурного напора,
 $\rho_1 = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 - t_{пр}}$ — степень охлаждения массы, выраженная в доле
 приведенного располагаемого температурного напора.

Приведенные расчеты уравнения и формулы позволяют произвести поверочный расчет запроектированного аппарата или наметить оптимальный режим его работы.

СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛООБМЕНА И МАССООБМЕНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ САХАРОВ

В. Д. Попов

(Киевский технологический институт пищевой промышленности)

В последние годы начаты комплексные теоретические и опытные исследования теплообмена и массообмена при кристаллизации сахаров, направленные к созданию вакуум-испарителей и мешалок-кристаллизаторов непрерывного действия.

Всесоюзная конференция по кристаллизации сахаров (Киев, 1954) определила два пути решения проблемы: а) разработка вакуум-аппаратов (испарителей) непрерывного действия с полным циклом процесса; б) расчленение процесса на сгущение раствора в выпарных аппаратах и кристаллизацию его в мешалках непрерывного действия.

Математически суть проблемы выражается решением уравнения вида:

$$F \tau_{\text{к}} = \int_0^Q \frac{dQ}{q}, \quad (1)$$

где F — поверхность нагрева кристаллизационного аппарата;
 $\tau_{\text{к}}$ — время процесса, определяемое временем кристаллизации;

Q — тепловая нагрузка, определяемая закономерностью кристаллизации и режимом питания аппарата свежим раствором;

q — тепловой поток, являющийся функцией процесса кристаллизации.

Решение уравнения (1) возможно при наличии зависимостей, определяющих значения Q , q и $\tau_{\text{к}}$ для различных условий процесса. К ним относятся:

а) Уравнение интенсивности теплообмена:

$$Nu = f_1, (K_1, K_2 \dots), \quad (2)$$

где Nu — тепловой критерий Нуссельта, K_1, K_2, \dots — определяющие критерии процесса теплообмена.

б) Уравнение кинетики теплообмена:

$$K_0 = f_2(Nu, K_1, K_2, \dots), \quad (3)$$

где K_0 — критерий теплового контакта, содержащий время процесса теплообмена, обеспечивающее основной процесс кристаллизации.

в) Уравнение интенсивности массообмена:

$$Nu' = f_3(K'_1, K'_2, \dots), \quad (4)$$

где Nu' — диффузионный критерий Нуссельта, K'_1, K'_2 — определяющие критерии процесса массообмена (диффузии и фазового превращения).

г) Уравнение кинетики кристаллизации:

$$K'_0 = f_4(Nu', K'_1, K'_2, \dots), \quad (5)$$

где K'_0 — критерий контакта при массообмене, содержащий время превращения.

д) Уравнение силового взаимодействия рабочего вещества со стенками аппарата:

$$Eu = f_5(K_1, K_2, \dots). \quad (6)$$

где Eu — критерий Эйлера, содержащий потерю напора в циркуляционных контурах аппарата.

Совместное решение этих уравнений с уравнениями материального и теплового баланса позволит установить закономерности изменения Q и q во времени процесса τ_c .

В Киевском технологическом институте пищевой промышленности и Центральном научно-исследовательском институте сахарной промышленности разработана общая методика расчета кристаллизационных вакуум-аппаратов с применением уравнения (1), и опытным путем получен ряд расчетных соотношений, в частности уравнение (2) в критериальной форме:

$$Nu = f(P_r, K_x, K_v), \quad (7)$$

где P_r — критерий Прандтля для маточного раствора, K_x — критерий теплового напряжения в форме, предложенной В. И. Толубинским, K_v — критерий, отражающий влияние твердой фазы.

Для получения данных в форме уравнения (6) поставлены лабораторные опыты по исследованию гидродинамических характеристик аппаратов. Начато исследование теплофизических и реологических свойств кристаллизующейся массы.

Разработан, изготовлен и монтируется большой заводской стенд для освоения и исследования процесса непрерывной кристаллизации. Стенд является прототипом промышленного вакуум-аппарата.

О ЛОКАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ТЕПЛОТДАЧИ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ТРУБЫ К ПСЕВДООЖИЖЕННОМУ СЛОЮ

П. И. Николаев, А. Н. Плазовский

(Московский институт химического машиностроения)

Проведено опытное определение локальных коэффициентов теплоотдачи от поверхности горизонтальной трубы к псевдоожигенному слою кварцевого песка.

Изменение значений локальных коэффициентов теплоотдачи по поверхности трубы достигает 65% при скорости продувки воздухом, равной 1,05 критической. При увеличении скорости продувки различие между локальными коэффициентами уменьшается. Наименьшие значения локальных коэффициентов теплоотдачи наблюдались в наивысшей точке горизонтальной трубы, где создаются условия для застойных зон.

МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА В ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

К. П. Шумский

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт
химического машиностроения, Москва)*

Изучение рассматриваемого процесса актуально в связи с расширяющимся применением сублимационных конденсаторов в ряде отраслей промышленности.

Исследован процесс конденсации чистого пара (в диапазоне давлений от 4,58 до $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.), а также процесс конденсации пара в присутствии неконденсирующихся газовых примесей (воздух, H_2 , He, CH_4 и др.). Установлено принципиальное различие между этими процессами и найдены характеристики скорости конденсации.

Получены уравнения, описывающие оба процесса конденсации, и разработан метод расчета аппаратуры. Установлены функции распределения сублимационного льда на поверхности цилиндрического конденсатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОБМЕНА В АППАРАТЕ С ГРАФИТОВОЙ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

А. В. Скрябин

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт
химического машиностроения, Москва)*

В результате проведенных экспериментов получены эмпирические формулы для расчета коэффициентов теплоотдачи от пара и горячей воды к графитовой поверхности, а также от последней к холодной воде. При этом установлена независимость коэффициентов теплоотдачи от направления теплого потока.

Рекомендуются конструкции графитовых теплообменников для нагревания жидкостей и фракционированной конденсации агрессивных газовых смесей.

**КОНДЕНСАЦИЯ ПАРО-ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
В ТРУБКАХ С ВНУТРЕННИМИ СПИРАЛЬНЫМИ
РЕБРАМИ**

А. Б. Бассель, А. С. Сахнев

(Москва)

Для интенсификации процесса конденсации паро-газовых смесей разработан кожухотрубный аппарат со спиральными ребрами внутри трубок. Контакт между ребром и стенкой трубы достигается путем пайки, осуществляемой центробежным методом.

На основании экспериментальных данных, полученных при исследовании аппарата на паро-газовых смесях с содержанием пара от 5 до 20%, составлено критериальное уравнение для расчета конденсатора.

Опыты показали, что при наличии спиральных ребер коэффициент теплоотдачи возрастает примерно в два раза по сравнению с гладкими трубами без существенного изменения перепада давления.

**ВОПРОСЫ РАСЧЕТА ПЛАСТИНЧАТЫХ
ТЕПЛООБМЕННИКОВ**

Е. И. Микулин

(Московское высшее техническое училище им. П. Э. Баумана)

Среди теплообменных аппаратов с развитой поверхностью нагрева наиболее эффективны аппараты с двухсторонним оребрением. Опубликованные в литературе экспериментальные данные о процессе теплообмена и гидравлическом сопротивлении таких аппаратов до сих пор не обобщены.

Предлагается методика расчета, позволяющая в общей форме оценить эффективность оребрения, выбрать геометрические размеры и оптимальную компоновку аппаратов с двухсторонним оребрением. Анализируется влияние на процесс теплообмена таких факторов, как толщина, длина и коэффициент теплопроводности материала ребра.

Правильность предлагаемого метода расчета подтверждена экспериментально.

ТЕПЛОБМЕН ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ХЛАДОАГЕНТОВ ИЗ СМЕСИ С ГАЗАМИ

И. В. Мазюкевич

(Ленинградский технологический институт холодильной промышленности)

Предварительные опыты по исследованию теплообмена при конденсации паров аммиака из смеси с различными инертными добавками (воздух, водород, метан и этилен) показали зависимость процесса от тепловой нагрузки поверхности теплообмена, от состава паро-газовой смеси и от физических свойств смеси. Анализ опытных данных позволяет утверждать, что решающее влияние, в соответствии с принятой методикой исследования, оказывает подъемная сила, вызванная разностью удельных весов смеси у поверхности пленки и в основном объеме, а также сила эжекции поверхностью пленки конденсата паро-газового слоя.

Это предположение было проверено на опыте при конденсации паров аммиака, фреона-12 и воды из смеси с воздухом.

ШАХТНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПЕЧЬ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ ГАЗОВ ДО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. М. Цирлин, А. С. Сахнев, Б. Д. Воронин

(Москва)

Разработана и исследована шахтная электрическая печь для нагревания газов до высоких температур (1400—2200°). В печи применен комбинированный нагревательный элемент в виде графитовой трубы, футерованной листовым молибденом и заполненной молибденовой насадкой. Графитовая труба, защищенная от эрозии молибденом, служит основным элементом сопротивления. Такой элемент, как показали опыты, может работать 750—800 часов при температуре 2000 ± 2200°.

Печь, питающаяся переменным током при напряжении 11—14 в, может служить для нагревания до 1400—1700° газов, инертных по отношению к графиту и молибдену.

Исследована печь мощностью 20 ÷ 25 квт и получены коэффициенты теплоотдачи для водорода в интервале $Re = 10 \div 30$. Разработана печь мощностью 500 квт. Конструкция печи позволяет вести процесс нагревания газов под избыточным давлением.

РЕГЕНЕРАТОРЫ С НАСЫПНОЙ НАСАДКОЙ И ВСТРОЕННЫМИ ТЕПЛООБМЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Е. А. Чернышева

(Всесоюзный научно-исследовательский институт
кислородного машиностроения, Москва)

Одной из наиболее рациональных схем установок разделения воздуха для получения продуктов высокой частоты является схема низкого давления с регенераторами, имеющими насыпную насадку и встроенные змеевики, которые служат для рекуперации холода чистых продуктов разделения.

На основании исследований, проведенных на стендах, работающих в теплых и холодных условиях с регенераторами, заполненными насадкой из кускового базальта и колец Рашина различных размеров, получена зависимость для расчета теплообмена между газом и насадкой вида $Nu = f \cdot (Re)^n$ и расчета коэффициента сопротивления насадок вида $\varphi = A \cdot Re^{-0.2}$.

Технологические исследования показали, что регенераторы работают устойчиво с хорошей очисткой поступающего в установку воздуха от влаги и углекислоты.

Спроектированы регенераторы (диаметром 3,2 м и высотой 9 м) для крупной азотной установки.

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА, РАЗНОСТИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ И ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ МАССООБМЕНА

Л. Д. Берман

(Всесоюзный теплотехнический институт им Ф. Э. Дзержинского,
Москва)

Если при исследовании массообмена между бинарной смесью (лишь один из компонентов которой активен) и жидкостью или твердым телом при наличии фиксированной поверхности раздела фаз (различные пленочные аппараты, конденсационные и сушильные устройства и пр.) рассматривать перенос вещества (массы) только в одной фазе (например, газовой), то в отношении закономерностей изменения в этом случае коэффициента массоотдачи можно встретить в литературе существенно различные точки зрения. Одни авторы — сейчас их меньшинство — полагают, что при вынужденном движении бинарной газовой или паро-газовой смеси для коэффициента массоотдачи справедливо в общем случае критериальное уравнение $Nu_D = a Re^n Pr_D^m$. Другие авторы указывают на необходимость замены в уравнении для коэффициента массоотдачи определяемого критерия Nu_D через произведение $Nu_D \cdot \varepsilon_r$ (где ε_r — объемное содержание инертного компонента в основной массе смеси) или через $Nu_D \cdot \varepsilon_r^x$ (где ε_r — среднее логарифмическое содержание инертного компонента в пограничном слое), причем одни авторы принимают $x = 1$, другие $x < 1$. Предлагается также изменить критериальное уравнение для неизотермического массообмена лишь введением в качестве дополнительного аргумента температурного параметра $\frac{T_c - T_m}{T_c}$

(где T_c, T_m — температуры смеси и мокрого термометра) и т. д. Такое разноречие лишь отчасти объясняется различными упрощающими допущениями, принимаемыми отдельными авторами, основная же его причина заключается в различных,

а зачастую и недостаточно четких представлениях о физической картине рассматриваемого процесса.

В случае массообмена между бинарной газовой или парогазовой смесью и жидкостью или твердым телом при фиксированной поверхности раздела фаз на условия переноса вещества в газовой фазе, а следовательно, и на величину коэффициента массоотдачи, могут оказывать существенное влияние возникновение стефанова потока и изменение полей скорости и парциальных давлений, вызываемое суммарным поперечным потоком активного компонента смеси. Это должно учитываться при выводе для данного случая дифференциальных уравнений движения и распространения вещества, а также при определении граничных условий, что не находит достаточного отражения во многих опубликованных работах. В частности, многие упускают из виду влияние поперечного потока вещества на гидродинамические условия и учитывают только влияние стефанова потока на условия распространения вещества.

Учитывая отмеченные выше обстоятельства (но не касаясь механического взаимодействия фаз), можно получить систему критериев подобия, содержащую в качестве определяемого критерия $Nu_D^* = Nu_D \cdot \varepsilon_r$ и два дополнительных аргумента: $\Pi_w = \frac{g_n l}{\nu \gamma}$

и $\Pi_D = \frac{g_n l}{D_p \rho}$ (где g_n — весовая плотность поперечного потока вещества; ν, γ — коэффициент кинематической вязкости и удельный вес бинарной смеси; D_p — коэффициент диффузии, отнесенный к градиенту парциального давления активного компонента; ρ — общее давление смеси). Множитель ε_r в выражении для Nu_D^* учитывает влияние стефанова потока на граничные условия, а критерии Π_w и Π_D — влияние поперечного потока вещества на поля скоростей и парциальных давлений. После преобразования этих критериев уравнение коэффициента массоотдачи при вынужденном движении смеси приводится к виду

$$Nu_D = \Phi(Re, Pr_D, \Pi_g, \varepsilon_r, \frac{M_r}{M_n}),$$

где $\Pi_g = \frac{\Delta p_n}{\rho}$; Δp_n — разность парциальных давлений активного компонента; M_n — молекулярный вес активного компонента.

В случае совместного протекания процессов тепло- и массообмена дополнительные аргументы должны вводиться и в критериальное уравнение для коэффициента теплоотдачи. Лишь в случаях малых содержаний активного компонента в смеси и малых плотностей поперечного потока вещества дополнительные критерии могут быть исключены из уравнений.

Экспериментальное исследование конденсации водяного пара, содержащего примесь воздуха, приведенное во Всесоюзном тепло-техническом институте при широких пределах изменения общего давления смеси и величин Re, Π_g и ε_r , подтвердило возможность обобщения данных по массообмену при помощи представленного выше критериального уравнения, а также показало, что нельзя ограничиваться учетом влияния только содержания инертного компонента ε_r или только безразмерной разности парциальных давлений $\Pi_g = \frac{\Delta p_r}{\rho}$, так как влияние обоих этих аргументов оказывается значительным.

Результаты опытов по конденсации пара на горизонтальных трубах при $Pr_D \approx 0,55$ и $\frac{M_r}{M_n} = 1,61$ оказались возможным опи-

сать при помощи уравнения $Nu_D = a Re^{0,5} \Pi_g^{-\frac{1}{3}} \varepsilon_r^{-0,6}$, где постоянный множитель a изменяется в зависимости от того, рассматривается ли одиночная труба или труба, расположенная в том или ином ряду трубного пучка.

Полученные данные позволили также объяснить, почему в одних случаях удается описать результаты опытов при помощи недостаточно полного уравнения Колборна, а в других этого не удается сделать.

В некоторых последних работах содержится утверждение об отсутствии влияния формы поверхности фазового контакта и ее положения в потоке движущейся смеси на интенсивность массообмена при испарении жидкости. Указывается, что интенсивность испарения (и даже «чистого» теплообмена) зависит лишь от величины поверхности, вследствие чего зависимость для Nu_D (или Nu) является одинаковой для поверхностей са-мой различной формы, если соответственно выбрать величину определяющего размера. Существующие представления о механизме массообмена не позволяют согласиться с этой точкой зрения, которая оказывается в противоречии с большим числом опытных данных.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО ПАРА ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ

В. П. Стабников

(Киевский технологический институт пищевой промышленности)

При ректификации принцип использования вторичного пара применяется пока недостаточно широко. Это приводит к значительному перерасходу топлива и наносит существенный ущерб народному хозяйству.

Известно, что использование вторичного пара при проведении процесса ректификации возможно по одному из двух способов: в многоколонных ректификационных аппаратах, применяя ступенчатое понижение давления; в одноколонных аппаратах — путем использования термокомпрессорных установок различных типов.

Кроме того, в ряде производств, которые одновременно имеют выпарные и ректификационные установки, может быть весьма эффективно использовано комбинирование обоих способов.

Исследованиями, проведенными научными учреждениями Советского Союза, установлены оптимальные условия работы ректификационных установок с использованием вторичного пара и разработаны принципиальные схемы применительно к отдельным отраслям промышленности.

Многочисленными расчетами выяснено, какие из вариантов схем ректификационных аппаратов с применением вторичного пара наиболее эффективны с точки зрения экономии топлива.

Наиболее интересными вариантами являются комбинированные выпарные и ректификационные аппараты, которые в спиртовом производстве и в гидролизном производстве дают экономию пара до 30—40%.

Представляют также интерес многоколонные ректификационные аппараты, в которых часть колонн работает под повышенным давлением, а другая часть — под вакуумом. В этом случае последняя группа колонн обогревается вторичными парами первой группы. Такие аппараты получили применение в спиртовой промышленности.

Значительным достижением советской гидролизной промышленности являются внедрение в крупном производственном масштабе установок для сжатия вторичных паров при помощи пароструйных инжекторов.

В том и в другом случае экономия пара, устанавливаемая расчетным путем и проверенная производственными опытами, составляет от 20 до 35%.

Можно предполагать, что и в других отраслях промышленности этот прогрессивный принцип работы даст большой экономический эффект.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ СУШИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М. Ю. Лурье
(Москва)

Одним из важнейших мероприятий для удешевления производства ряда материалов является интенсификация процесса сушки. Интенсификация этого процесса может быть достигнута либо путем повышения температуры сушильного агента и соответствующей реконструкции действующих сушильных установок, либо путем создания новых механизмов, обеспечивающих правильные условия перемешивания и теплообмена.

Температура материала при сушке не должна превышать определенного предела, определяемого физико-химическими свойствами высушиваемого материала.

В период прогрева и постоянной скорости сушки вследствие неравномерности высушивания материала отдельные его части могут быстро нагреваться до значительно более высоких температур. Поэтому, чтобы использовать все преимущества высоких температур сушильного агента, необходимо создавать специальные сушильные установки, допускающие интенсивное перемешивание, быструю сушку и не задерживающие материал на стенках; тогда длительность сушки материала может сокращаться при том же размере частиц пропорционально разности средней температуры газа и материала.

С увеличением удельной поверхности материала в единице его объема (веса) длительность уменьшается (в грубом приближении — пропорционально квадрату диаметра частицы). Поэтому совмещенная сушка и дробление (разрыхление) позволяют резко уменьшить длительность сушки.

Если сушка влажной, отжатой на вакуумфильтре или фильтрпрессе пасты производится в барабанной сушилке и при этом образуются гранулы со средним размером куска 10 мм, а процесс сушки длится 20 минут, то при сушке этого материала в распыленном состоянии при размере частицы в 0,2 мм длительность процесса должна сократиться в 2500 раз. Такие возможности резкой интенсификации сушки материалов дают

свободное падение частицы в распылительных башнях при противотоке или прямотоке сушильного агента.

Стушение и сушка суспензий и растворов в башнях и скрубберах при противотоке и высоких начальных температурах газов (до 1000°) сопровождается высокоэффективной мокрой очисткой запыленного потока. Отходящие газы выходят из башни при температуре 80—100°, что свидетельствует об экономичности теплового процесса.

Очистка запыленных отходящих газов сушильных и печных установок для кусковых материалов возможна при помощи самого влажного материала.

Неравномерность сушки является не только следствием неудачного распределения сушильного агента, но и его температурного расслоения, а также изменения потенциала сушильного агента по высоте газового потока.

Повышение равномерности сушки дает возможность поднимать температуру агента сушки и, таким образом, еще более сокращать длительность сушки.

Интенсивное перемешивание сыпучих материалов создает условия для дополнительного ускорения процесса сушки. Наибольшего сокращения длительности сушки можно добиться в пневматических сушилках и в сушилках с кипящим слоем.

Инфракрасные лучи дают возможность усилить эффект теплоотдачи без применения высоких температур и скоростей сушильного агента.

Стальные экраны, а также беспламенные горелки, в которых сгорание газовой смеси происходит внутри пористой опорной массы, дают значительное удешевление источника тепла и равномерное облучение нагреваемых тел, позволяя сократить длительность сушки ряда материалов в 10—20 раз.

Широкое внедрение прогрессивного метода сушки материалов непосредственно дымовыми газами позволяет одновременно с интенсификацией процесса сушки сократить расход топлива не менее чем в два раза.

Из барабанных сушилок лучшие результаты дают сушилки с поперечной продувкой слоя, допускающие применение температур до 350°. Для пастообразованных материалов, склонных к комкообразованию, в барабанных сушилках устанавливаются ценные завесы.

В пневматических сушилках, работающих при высоких температурах газов, и на материалах, требующих низкую относительную влажность, для удлинения времени соприкосновения газов и материала обязательны установки расширителей; при этом достигнута производительность до 100 т/час.

В распылительных сушилках сушка может производиться при температурах 1450—500° параллельным током при

обязательной обдувке стенок и при ускорении уборки пыли из башни на выходе газа с низкой температурой.

В туннельных сушилках правильная организация вентиляционных систем при высоких скоростях газов, создающих минимальную неравномерность, приводит к длине коридора 75 — 100 м с центральным подводом и отводом тепла.

Строительство открытых сушильных установок без здания, расположение топочных и вентиляционных систем на перекрытии сушилок, устройство мощных туннельных сушилок большой длины создают необходимые условия для удешевления продукции и рентабельности работы предприятия.

Регенерация извести фильтрпрессного остатка на сахарных и сульфат-целлюлозных заводах, обезвоживание растворов серной кислоты в производстве вискозного шелка, сгущение других растворов в скрубберной установке, работающей на самотяге, перспективны и экономически оправданы.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОБМЕНА В ТОНКИХ СЛОЯХ ЖИДКОСТИ ПРИ ВЫСОКИХ СКОРОСТЯХ ГАЗА

Б. И. Конобеев, В. А. Малюсов, Н. М. Жаворонков

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Исследована массопередача в жидкой фазе при высоких скоростях газа. Опыты проведены на системе CO_2 — вода в оршаемых трубках диаметром 10,5 и 16,6 мм в интервале скоростей газа от 11,6 до 39 м/сек. Число Рейнольдса жидкой фазы изменялось в пределах от 5 до 105 для восходящего прямого тока и от 15 до 200 для нисходящего прямого тока.

Обнаружено, что изменение скорости газа в условиях восходящего прямого тока не оказывает существенного влияния на скорость абсорбции, в то время как в условиях нисходящего течения влияние скорости газа оказалось весьма значительным.

Высказано предположение, что скорость абсорбции плохо растворимых газов при пленочном течении в значительной мере определяется условиями волнообразования, а именно — длиной волны (λ) и ее амплитудой (α). На основе решения уравнения Навье-Стокса получена формула для расчета длины волны:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\bar{u}} \sqrt{\frac{\sigma \cdot y_0}{\rho(z-1)(z-p)}}$$

где \bar{u} — средняя скорость жидкости, σ — поверхностное натяжение, y_0 — средняя толщина пленки, ρ — плотность жидкости, z — отношение фазовой скорости волны к средней скорости жидкости, p — коэффициент, учитывающий распределение скоростей по толщине пленки; для прямолинейного распределения $p = 0,7$, для параболического распределения $p = 0,9$.

Специально разработанными методами, в основу которых положен принцип изменения электропроводности от характери

искривления поверхности жидкости, были проведены измерения длины волны и амплитуды.

В результате обработки опытных данных по определению зависимости коэффициентов абсорбции от λ и α получено следующее выражение:

$$K_{ж} = 1,62 \cdot 10^{-3} \frac{\alpha^2}{\lambda^{1,21}} \text{ м / час,}$$

причем эта зависимость оказалась верной для обоих режимов течения.

Для технических расчетов коэффициентов абсорбции предложены эмпирические уравнения:

Обращенный прямоток (течение снизу вверх)

$$K_{ж} = 0,0425 \cdot \psi \cdot Re_{ж}^{0,7} \text{ м / час,}$$

где ψ — функция газа.

При скорости газа 11,6 м/сек $\psi = 0,895$, при скорости газа 39 м/сек $\psi = 1,12$.

Нисходящий прямоток

$$K_{ж} = 3,15 \cdot 10^{-3} \cdot Re_{ж}^{0,7} u_r^{1,2} \text{ м / час,}$$

где u_r — скорость газа в м/сек.

Проведены также опыты по абсорбции CO_2 водой в режиме эмульгирования. Сравнением объемных коэффициентов, полученных в режиме эмульгирования и на колоннах с орошаемыми стенками, показано, что интенсивность массопередачи в последних может быть во много больше, чем при режиме эмульгирования.

ГИДРАВЛИКА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИТЧАТЫХ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ КОЛОНН

Л. С. Аксельрод

(Всесоюзный научно-исследовательский институт кислородного машиностроения, Москва)

Несмотря на широкое распространение барботажных колонных аппаратов в промышленности, гидравлика их, определяющая интенсивность массообмена, недостаточно изучена.

Проведена разработка научных основ расчета определяющих конструктивных размеров вновь проектируемых воздуходелительных колонн и рациональных режимов нагрузок существующих аппаратов.

В ходе создания и освоения новых кислородных установок в 1947—1958 гг. во Всесоюзном научно-исследовательском институте кислородного машиностроения проведено экспериментальное изучение ситчатых барботажных колонн различных конструкций диаметром от 60 до 3200 мм с диаметром отверстий сетки $d = 0,5 \div 6$ мм при шаге отверстий $t = 2 \div 25$ мм, при различных нагрузках по жидкости и скоростях газа $w_k = 0,05 \div 1,5$ м/сек.

На тарелках нескольких типов были проведены опыты по изучению массообмена в жидкой и газовой фазах и эффективности разделения смеси кислород — азот.

Опыты производились с различными рабочими средами при положительных и низких температурах.

Гидравлические зависимости для ситчатых колонн, опубликованные нами в периодической печати в 1949—1957 гг., подтверждаются и в основном применимы и к другим типам барботажных тарелок. Так, например, объяснение неравномерности работы хорошо согласуется с экспериментально установленным явлением «поперечной» неравномерности туннельно-колпачковых и желобчатых тарелок и может служить основой для анализа работы решетчатых и дырчатых тарелок.

Полученные уравнения позволяют оценить в первом приближении характер изменения величины поверхности контакта фаз в барботажном слое в зависимости от конструктивных размеров тарелок, их нагрузок и физических свойств рабочих сред.

Сопоставлением результатов такого анализа с имеющимися в литературе уравнениями для массопередачи из единичного свободно всплывающего пузыря можно выявить приближенные зависимости коэффициентов массопередачи в жидкой и газовой фазах от основных определяющих величин.

Характер получающихся при этом зависимостей хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Из полученных данных по величине и дисперсности капель уноса при малых расстояниях между ситчатыми тарелками и по эффективности тарелок при разделении воздуха, а также из анализа литературных данных следует, что расстояние между тарелками лишь до некоторого (весьма ограниченного) значения высоты сепарационного пространства над барботажным слоем существенно влияет на эффективность разделения.

При равномерной работе тарелок и достаточном сепарационном пространстве увеличение скорости в довольно широком диапазоне не приводит к заметному ухудшению эффективности разделения.

Так как характеристика перфорации также слабо сказывается в широком диапазоне ее изменения на эффективности, то при соответствующем конструировании увеличение скорости может не приводить к резкому увеличению сопротивления колонны.

При одинаковых скоростях пара эффективность разделения в больших производственных колоннах может быть равной или несколько большей, чем в малых опытных или промышленных аппаратах.

Однако рекомендуемые в учебной и справочной литературе методы расчета колонн по «оптимальным» скоростям не обеспечивают соблюдения соответствующих условий (при геометрическом подобии плана тарелок) и поэтому приводят к ухудшению работы колонны. Результаты настоящей работы дают основания для гидравлического расчета промышленных ситчатых колонн большой производительности.

Экспериментально подтверждена возможность заметного повышения рабочих скоростей ситчатых воздухоразделительных колонн. Размеры и гидравлическое сопротивление весьма крупных ситчатых колонн советских кислородных установок блока БР-1 заметно меньше, чем у аналогичных новых зарубежных агрегатов с колпачковыми тарелками. Показано, что интенсивно действующие ситчатые колонны устойчиво работают в условиях широкого изменения нагрузок (в полтора-два раза) и при заметных отклонениях плоскости тарелок от горизонтальной (обусловленных технологией изготовления и монтажа колонн) с высокой эффективностью разделения. Результаты данной работы указывают также возможности интенсификации ситчатых колонн в других отраслях промышленности.

ЭКСТРАКЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ В ПРОТИВОТОЧНЫХ ИНЖЕКТОРНЫХ КОЛОННАХ

И. И. Гельперин

(Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова)

Разработана, исследована в лабораторных условиях и внедрена в промышленность противоточная инжекторная колонна. На некоторых системах и при определенных гидравлических режимах в колонне с двумя инжекторами, направленными друг против друга, достигнута эффективность, выражаемая 7—8 теоретическими ступенями равновесия. На действующем крупном заводе одна инжекторная колонна высотой 3 м оказалась более эффективной, чем две насадочные колонны того же диаметра, с суммарной рабочей высотой 18 м.

Простота устройства и высокая эффективность инжекторной колонны оправдывали постановку обширной работы для ее исследования, далеко еще не законченного. Однако обработка накопленного материала уже позволила выявить интересные закономерности качественного и количественного характера.

Установлено, что в инжекторных колоннах большой конечной эффект всегда на входе сплошной фазы, величина которого зависит от скорости инжектирующей струи и физико-химических свойств системы. В ряде случаев на долю конечного эффекта падает более 95% общей степени экстракции.

Во всех случаях, когда процесс экстракции не сопровождается химическими реакциями, рабочая высота колонны может быть ограничена суммой длин двух инжекторных факелов (практически — около 0,2—0,4 м). Увеличение рабочей высоты влечет за собой ничтожно малый рост степени экстракции.

Эффективность инжекторной колонны (а равно и производительность ее) в большей мере зависит от скорости инжектирующей струи дисперсной фазы, нежели от скорости струи сплошной фазы.

Оптимальным условиям работы соответствует определенное соотношение площадей живых сечений инжектирующих сопел и самой колонны. Установленная здесь количественная закономерность позволяет рассчитать диаметр колонны и размеры инжекторов для обеспечения заданной производительности.

Установлено, что с увеличением коэффициента инжекции степень экстракции не только не растет, но медленно убывает. Экспериментально установлены оптимальные значения угла конусности и длины диффузора, а также размер цилиндрического участка перед диффузором. В достаточно широких пределах экспериментально доказано, что при одинаковой скорости истечения инжектирующих струй инжекторы с разными диаметрами сопел обеспечивают равную эффективность массообмена.

На основании накопленных экспериментальных данных выведена формула, позволяющая вычислить число ступеней равновесия, обеспечиваемое двумя встречными инжекторами в зависимости от гидродинамических условий и физико-химических свойств системы. Расположение внутри колонны ряда инжекторов на разных высотах для ввода дисперсной и сплошной фаз повышает эффективность колонны.

Ряд установленных закономерностей подтвердился для колонн промышленных размеров, находящихся уже длительное время в эксплуатации.

ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ В ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ДВИЖУЩЕЙСЯ СРЕДЫ

К. П. Шабалин

(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова,
Свердловск)

При достижении пересыщенных и переохлажденных состояний рекомендуется соблюдать спокойное состояние среды. Это общезвестное правило в своей обратной формулировке признает активное воздействие движения среды на скорость образования новой фазы. Объяснению названного влияния посвящены в последние годы работы Уральского политехнического института.

Движения среды обуславливают смещения флюктуативно образующихся и распадающихся «предзародышей» из мест их возникновения в соседние участки среды. Тем самым уменьшается тормозящее действие разогрева и обеднения среды вокруг предзародыша, вызванных самым актом возникновения новой фазы, и стимулируется быстрый рост предзародыша до размеров устойчивого зародыша. Предлагаемое объяснение дает право ожидать количественно возрастающего действия движения среды (с ростом интенсивности ее движения) на скорость образования фазы.

В кристаллизации из растворов (Л. Н. Матусевич и К. Н. Шабалин) означенное влияние вызывает уменьшение размеров получаемых кристаллов при увеличении интенсивности размешивания. Кристаллы, однако, получают при этом все более правильной формы, без агрегирования их, поскольку при интенсивном движении среды нет условий срастания кристаллов (нет высокопересыщенных состояний). Интенсивное движение раствора уменьшает, а за некоторым пределом и аннулирует зарастание стенок аппаратов кристаллами (Ю. П. Каретников, К. Н. Шабалин), поскольку зарождение кристаллов при интенсивном движении раствора стимулируется по преимуществу вне спокойного ламинарного слоя у стенок. Наконец, при выращивании единичных крупных кристаллов, по-видимому, не допустимо применение скоростей размешивания, переходящих через ка-

кую-то границу возможного возникновения при этом движения ледяных кристаллов в среде при данном ее пересыщении.

Образование тумана при конденсации пара из смеси с газом (В. П. Дорогой и К. Н. Шабалин) требует все меньшей и меньшей степени пересыщения по мере возрастания интенсивности движения паро-газовой смеси. В технических процессах, при высоких скоростях движения газов и наличии взвесей, конденсация начинается практически при достижении лишь слабо пересыщенного состояния. Интересным представилось бы распространение предложенного объяснения на явление образования дождя. Надо полагать, что в облаках тонкодисперсного тумана образование крупных капель поведет за собой «автокаталитическое» образование дождя, т. е. все большее и большее образование крупных капель, так как движение первых же крупных капель вызовет турбулилизацию движения среды около них.

При кристаллизации расплавов (В. М. Говорков и К. Н. Шабалин) наиболее удобным видом движения, как средством воздействия на кристаллизацию, является вибрация формы, где застывает расплав. Кристаллизация цинка, алюминия, сурьмы в вибрирующих формах показала систематическое уменьшение кристаллических зерен отливок и уменьшение транскристаллизации с увеличением интенсивности вибраций. Выделение примесей газов из отливок при вибрациях остается еще предметом дальнейшего изучения. Кристаллизация шлаков для выработки брусчатки, исследованная А. И. Жилиным, дала такие же результаты положительного влияния вибраций на уменьшение размеров кристаллических зерен брусчатки.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ РЕШЕТЧАТЫХ И ТРУБЧАТО-РЕШЕТЧАТЫХ БАРБОТАЖНЫХ ТАРЕЛОК

М. Э. Аэров, Т. А. Быстрова, Л. Е. Сум-Шпк,
Е. П. Даровских

*(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов
и органических продуктов, Москва)*

Разработана конструкция барботажных тарелок нового типа — трубчато-решетчатых. На таких тарелках можно отводить и подводить тепло непосредственно в зоне барботажа, что дает большие преимущества при проведении процессов абсорбции и отпарки.

Проведены исследования по гидравлике, массообмену и теплообмену на трубчато-решетчатых тарелках, разработана и проверена на гидравлическом стенде конструкция таких тарелок для заводских колонн. Показано, что предложенные ранее зависимости для гидравлического сопротивления решетчатых тарелок пригодны и для трубчато-решетчатых, однако последние имеют меньший коэффициент гидравлического сопротивления и, следовательно, большую пропускную способность. Был измерен к. п. д. трубчато-решетчатой тарелки при разных пропускных способностях колонн и расстоянии между тарелками 300 мм.

На системе четыреххлористый углерод-бензол при полном возврате флегмы максимальный к. п. д.—0,89, при двукратном изменении нагрузки эта величина не ниже 0,5, при трехкратном — 0,42.

Коэффициент теплоотдачи от барботажного слоя на тарелке к трубам решетки для системы воздух-вода найден равным $1200 \text{ кал/м}^2\text{час}$ (в интервале скоростей воздуха 0,38—1,6 м/сек).

Проведены замеры величины уноса на решетчатых тарелках в зависимости от нагрузки, расстояния между тарелками, ширины щелей. Предложена однозначная зависимость между указанными выше параметрами. Проводятся исследования величины эффективного коэффициента диффузии по газовой и жидкой фазе в барботажном слое.

Решетчатые тарелки успешно внедрены на ряде новых производств. В ректификации спирта на заводе СК их применение позволило уменьшить удельный расход пара на 20% при повышении производительности в два-три раза. Опытная колонна $\varnothing 400$ мм с 42 тарелками была успешно испытана в качестве каждой из основных колонн агрегата газоразделения (абсорбционной, этанэтиленовой и этиленовой); она работала с более высокой удельной нагрузкой и повышенной эффективностью по сравнению с колоннами с колпачковыми тарелками.

О РАСЧЕТЕ ВЫСОТЫ АППАРАТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗА С ЖИДКОСТЬЮ

М. Х. Кишиневский, Л. А. Мочалова
(Кишиневский государственный университет)

Расчет аппаратов для взаимодействия газа с жидкостью требует знания коэффициентов массопередачи, периода обновления поверхностного слоя и физико-химических факторов. Определение этих величин возможно пока лишь экспериментальным путем.

Выведены формулы для расчета высоты абсорбционных колонн, основанные на уравнении кинетики абсорбции, осложненной химическими реакциями, вид которого зависит от механизма и кинетики реакций в жидкой фазе, а также от гидродинамических условий. При этом для противоточных насадочных колонн и барботажных аппаратов получаются два различных математических решения.

Полученные конечные расчетные формулы, удовлетворительно описывающие результаты лабораторных экспериментов, позволяют рассчитать высоту насадочной колонны и число тарелок в барботажной колонне.

ЗОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Б. С. Александров, В. К. Доброхотова, Е. Н. Павлова,
Ю. В. Набойкин, Н. П. Спендиаров

*(Харьковский филиал Всесоюзного научно-исследовательского
института химических реактивов)*

Современная промышленность в ряде случаев предъявляет особые требования к чистоте материалов, недостижимые известными химическими методами. Весьма перспективна зонная техника очистки.

В настоящей работе техника зонной очистки была применена к получению ультрачистых органических материалов, используемых в качестве сцинтилляторов. Разработана аппаратура и произведена очистка антрацена, аценафтена, хризена, пирена, фенантрена и стильбена.

Очищенные вещества исследовались по спектрам и выходу люминесценции как по абсолютным показателям, так и сравнением с эталонными смесями. Для антрацена и стильбена дополнительно исследовалась пригодность к выращиванию из очищенного материала монокристаллов.

Зонная техника оказалась весьма эффективным способом радикальной очистки органических веществ и может найти широкое применение для разнообразных задач промышленности.

НОВЫЙ РОТОРНЫЙ АППАРАТ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В. С. Николаев

(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)

Разработан ротационный аппарат для проведения процессов ректификации, абсорбции и др.

Опыты показали, что одно неподвижное и одно вращающееся кольцо имеют эффективность $0,65 \div 0,80$ теоретической тарелки в зависимости от физико-химических свойств ректифицируемой бинарной смеси.

Скорость газа (пара) в свободном сечении аппарата равна $6-9$ м/сек. Число оборотов ротора зависит от его диаметра ($300-350$ об/мин при диаметре 800 мм).

Аппарат проверен в полузаводском и промышленном масштабах и показал высокую эффективность при ректификации, абсорбции и некоторых каталитических процессах.

ЗОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Б. С. Александров, В. К. Доброхотова, Е. Н. Павлова,
Ю. В. Пабойкчи, П. П. Спендиаров

*(Харьковский филиал Всесоюзного научно-исследовательского
института химических реактивов)*

Современная промышленность в ряде случаев предъявляет особые требования к чистоте материалов, недостижимые известными химическими методами. Весьма перспективна зонная техника очистки.

В настоящей работе техника зонной очистки была применена к получению ультрачистых органических материалов, используемых в качестве сцинтилляторов. Разработана аппаратура и произведена очистка антрацена, аценафтена, хризена, пирена, фенантрена и стильбена.

Очищенные вещества исследовались по спектрам и выходу люминесценции как по абсолютным показателям, так и сравнением с эталонными смесями. Для антрацена и стильбена дополнительно исследовалась пригодность к выращиванию из очищенного материала монокристаллов.

Зонная техника оказалась весьма эффективным способом радикальной очистки органических веществ и может найти широкое применение для разнообразных задач промышленности.

НОВЫЙ РОТОРНЫЙ АППАРАТ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В. С. Николаев

(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)

Разработан ротационный аппарат для проведения процессов ректификации, абсорбции и др.

Опыты показали, что одно неподвижное и одно вращающееся кольцо имеют эффективность 0,65 ÷ 0,80 теоретической тарелки в зависимости от физико-химических свойств ректифицируемой бинарной смеси.

Скорость газа (пара) в свободном сечении аппарата равна 6—9 м/сек. Число оборотов ротора зависит от его диаметра (300—350 об/мин при диаметре 800 мм).

Аппарат проверен в полувальном и промышленном масштабах и показал высокую эффективность при ректификации, абсорбции и некоторых каталитических процессах.

РАЗДЕЛЕНИЕ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ СОЛЕВОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Л. Л. Добросердов

(Ленинградский технологический институт пищевой промышленности)

Изучено фазовое равновесие жидкость — пар следующих систем: этиловый спирт — вода, изопропиловый спирт — вода в присутствии ряда неорганических солей-электролитов при различной их концентрации.

Найдена математическая зависимость между составом жидкой и паровой фаз в тройных системах.

Установлено, что в присутствии солей во всех случаях происходит более интенсивное обогащение паровой фазы летучим компонентом. Выяснено, что одни соли действуют с большим эффектом, другие — с меньшим. В абсолютном большинстве случаев происходит полное разрушение азеотропных смесей.

Приводятся соображения о возможной причине разрушения азеотропных смесей и более интенсивного обогащения одним из компонентов паровой фазы.

ОБОБЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ МАССОПЕРЕДАЧИ

В. В. Кафаров

(Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева)

Общий вид уравнений массопередачи с введением фактора динамического состояния поверхности следующий:
по газовой фазе

$$Nu_r = A Re_r^n \cdot Pr_r^m [1 + f] \dots \quad (1)$$

по жидкой фазе:

$$Nu_{ж} = B \cdot Re_{ж}^n \cdot Pr_{ж}^m [1 + f] \quad (2)$$

Фактор динамического состояния поверхности

$$f = \beta \left(\frac{L}{G}\right)^a \cdot \left(\frac{\gamma_r}{\gamma_{ж}}\right)^b \cdot \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_r}\right)^c \quad (3)$$

где L и G — весовые скорости жидкой и газовой фазы;

$\gamma_{ж}$ и γ_r — удельные веса жидкой и газовой фазы;

$\mu_{ж}$ и μ_r — вязкости жидкой и газовой фазы.

Для различных гидродинамических режимов вид уравнений (1) и (2) может быть конкретизирован.

В соответствии с предложенными обобщенными уравнениями массопередачи представляется возможным наметить путь получения и обработки опытных данных при анализе работы диффузионных аппаратов. При данном гидродинамическом режиме (ламинарном, турбулентном или режиме развитой свободной турбулентности) рассчитывается фактор динамического состояния поверхности f . Далее в зависимости от гидродинамического режима может быть использовано соответствующее уравнение (1,2). Если гидродинамический режим не определен, то при данной скорости газа вычисляется фактор динамического состояния поверхности f и при помощи уравнения (1) или (2) строится зависимость в логарифмических координатах:

$$\frac{Nu}{[1 + f] Pr^n} = \varphi(Re).$$

Показатель n при критерии Pr при первом построении может быть принят равным 0,5 и далее уточнен расположением опытных точек.

ПРИМЕНЕНИЕ ВИБРАЦИИ ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

Н. А. Буренков

(Киевский технологический институт пищевой промышленности)

В настоящее время вибрации — механические колебания с высокой частотой (> 3000 1/мин.) и небольшой амплитудой ($< 1,5$ мм) — успешно применяются для ускорения многих технологических процессов.

Вибрации могут быть эффективно применены для интенсификации процессов экстрагирования из твердых тел.

Сопротивление жидкостных поверхностных пленок имеет важное значение для перехода веществ из одной фазы в другую.

Эффективным средством воздействия на пограничные жидкостные пленки являются частые гидравлические удары, создаваемые в растворителе при помощи работающего в нем вибратора. Эффективный радиус распространения колебаний может быть определен по формуле:

$$R = \sqrt[3]{9,41 \frac{\sigma}{\gamma}}$$

где σ — вес вибратора, кг;

γ — удельный вес смеси, кг/м³.

Формула проверена при испытании промышленных экстракторов. Предложены различные конструктивные решения установки вибраторов в экстракторах.

РАСЧЕТ АБСОРБЦИОННЫХ И РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН С ПРОВАЛЬНЫМИ ТАРЕЛКАМИ

А. Г. Касаткин, Ю. П. Дытнерский, С. У. Умаров

(Московский химико-технологический институт
им. Д. П. Менделеева)

В химической технологии все большее применение находят тарелки без специальных переливных устройств: решетчатые и дырчатые.

При исследовании работы провальных тарелок было установлено, что в определенных гидродинамических условиях эти тарелки имеют максимальную эффективность. Режим работы провальных тарелок, отвечающий этим условиям, был определен как оптимальный. К. п. д. тарелок в этом режиме находится в пределах 0,6—0,9.

В результате обработки собственных данных и опытных данных других исследователей были найдены количественные закономерности, необходимые для расчета колонн с провальными тарелками. Получены уравнения для определения диаметра колонны, работающей на оптимальном режиме, расстояния между тарелками, гидравлического сопротивления тарелок.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ НА ПРОЦЕСС ДИФФУЗИИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРОВ В МАТЕРИАЛЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А. М. Гистлинг, А. П. Онохин

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Исследовано воздействие упругих колебаний на процесс пропитки древесной щепы водными растворами различных химических реагентов.

В результате опытов, проведенных в широком диапазоне условий (частоты, интенсивности и продолжительности воздействия упругих колебаний, температуры и концентрации активного реагента), установлена возможность сокращения продолжительности процесса в зависимости от состава раствора в 4 ÷ 6 и в 15 ÷ 20 раз.

Установлено, что важнейшим фактором, определяющим эффективность воздействия упругих колебаний на изученный диффузионный процесс, является интенсивность акустического поля. Изменением параметров поля удается регулировать в широких пределах скорость процесса проникновения раствора в глубь пропитываемого материала.

ДЕСТИЛЛЯЦИЯ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Э. К. Сийрде, Г. Ю. Райло, П. Г. Романков

(Таллинский политехнический институт)

На основе теоретического анализа процесса и экспериментального исследования, проведенного с 12 различными веществами, выяснен механизм дистилляции с водяным паром и определены условия, при которых техно-экономические показатели процесса достигают наивысшего значения.

В отношении кинетики процесса, а также с точки зрения экономичности лентный режим наиболее выгоден. Для него при помощи методов теории подобия выведено обобщенное уравнение массопередачи в критериальном виде. При этом в качестве одного из определяющих критериев подобия введен критерий состава $\frac{M_1 P_1}{M_2 P_2}$. Выведены также расчетные уравнения для массоотдачи в паровой и жидкой фазах в аппаратах пленочного типа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА ПРИ РАСТВОРЕНИИ СОЛЕЙ В СЛОЕ

А. А. Комаровский, В. В. Стрельцов, М. С. Вертешев

(Новочеркасский политехнический институт)

Исследованы процессы растворения солей в неподвижном и взвешенном слоях при неустановившемся режиме. Установленные закономерности описаны критериальными уравнениями, позволяющими рассчитать коэффициенты массопередачи для различных рабочих режимов, геометрических и других определяющих факторов. Предложенные уравнения проверены на некоторых системах и показали удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИТЧАТЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ ТАРЕЛОК

А. А. Носков

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Результаты экспериментального исследования процесса ректификации в тарельчатых колоннах могут быть обобщены при помощи теории подобия.

В области гидродинамики тарелок полученные при помощи теории подобия результаты позволили предложить обобщенное уравнение для расчета гидравлического сопротивления орошаемых ситчатых тарелок в зависимости от гидродинамических и геометрических переменных и физико-химических свойств системы пар — жидкость.

Это уравнение подтверждено опытными данными нескольких исследователей.

Для коэффициента обогащения одиночной ситчатой тарелки также получена обобщенная критериальная зависимость от гидродинамических, геометрических и физико-химических факторов.

Для одиночной тарелки (при отсутствии уноса) обнаружено незначительное влияние физико-химических свойств системы пар — жидкость, практически исчезающее при высоких скоростях пара в колонне ($> 1,2$ м/сек).

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ АНАЛОГИИ (ЭГДА)
К ИССЛЕДОВАНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ
АППАРАТУРЫ**

С. С. Трайнина, М. Э. Аэров, Н. И. Шикитина

*(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов
и органических продуктов, Москва)*

Метод ЭГДА с успехом используется в некоторых областях гидравлики.

Аналогия между электрическим полем в электролите и полем скоростей в аппаратуре при наличии геометрического подобия и подобия граничных условий является точной, если можно пренебречь влиянием сил инерции либо влиянием вязкостного трения.

Если эти силы одного порядка, аналогия становится приближенной. Однако сравнение прямых измерений распределения скоростей и пересчет данных соответственной модели с электролитом показывает на достаточно хорошее соответствие обоих результатов.

Проведены измерения распределения скоростей в моделях аппаратов с слоем насадки или катализатора разной высоты при боковом и центральном расположении входных и выходных штуцеров. Одновременно проводились измерения поля скоростей в соответственных гидравлических моделях по интенсивности массопередачи с поверхности шариков из нафталина.

Проводятся измерения поля скоростей в межтрубном пространстве каталитического аппарата с большим числом трубок, в которые засыпан катализатор.

**К ТЕОРИИ ПУЛЬСИРУЮЩИХ
ЭКСТРАКЦИОННЫХ КОЛОНЫ**

А. М. Розен

(Московский энергетический институт)

Приводимые в литературе объяснения действия пульсации на ВЭТТ носят преимущественно качественный характер и сводятся в основном к предположениям о возрастании коэффициента массопередачи (за счет обновления поверхности) и о росте поверхности контакта фаз.

Для выяснения действительной роли названных и других факторов рассмотрены основные составляющие эффекта пульсации: дробление капель, изменение задержки дисперсной фазы и коэффициента массопередачи. Найдено, что степень дробления примерно линейно зависит от интенсивности пульсации I .

Остальные элементарные эффекты являются вторичными. Уменьшение размеров капель изменяет их скорость всплытия U . Соответственно изменяется и задержка дисперсной фазы $\Omega \sim 1/U$. В случае капель средних размеров $U \sim R$ и задержка должна линейно расти при увеличении интенсивности пульсации. Экспериментальные данные подтверждают теоретические соображения и показывают, что в опытах на колоннах с тарелками осуществлялся режим средних капель. Нагрузка захлебывания $V_n \sim U$ и соответственно падает: $V_n/V_{n0} = R/R_0 = 1/K_R \sim 1/(1 + \beta I)$ (индексами «0» отмечены величины, относящиеся к режиму без пульсации или с минимальной I).

Уменьшение радиуса и скорости подъема капель приводит к изменению коэффициента массопередачи. Однако опытные данные показывают, что коэффициент массопередачи сильно падает при росте интенсивности пульсаций, что может быть объяснено продольным перемешиванием. Развита общая методика учета продольной диффузии и объяснена зависимость ВЕП от I .

Таким образом, из анализа экспериментальных данных вытекает несостоятельность распространенных объяснений эффекта пульсации увеличением коэффициента массопередачи за счет обновления поверхности, турбулентности и т. п. Эффект пульсации связан с дроблением капель и возрастанием поверхности контакта фаз.

Полученные в работе соотношения применимы для различных типов экстракторов с внешним подводом энергии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОРОВ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ФАЗ

С. Э. Каган, М. Э. Аэров, Т. С. Волкова, В. Н. Вострикова

*(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов
и органических продуктов, Москва; Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева)*

Изучалась гидравлика и массопередача в экстракторах с введением энергии из внешнего источника (роторно-дисковые, пульсационные и струйные экстракторы). Опыты проводились на системах диизопропиловый эфир — фенол — вода и керосин — фенол — вода. Изучена зависимость пределов нагрузки и интенсивности массопередачи от физических свойств системы, геометрии экстрактора, объемного соотношения фаз и обращения фаз, а также зависимость массопередачи от суммарного расхода фаз. Исследовано влияние увеличения размеров экстрактора на массопередачу и изменение интенсивности массопередачи по высоте колонны. Проведено сравнение экстракторов различных типов по отношению производительности к объему теоретической ступени. Установлена высокая эффективность роторно-дисковых и других экстракторов с введением энергии из внешнего источника. Выводы работы подтверждены на некоторых технически важных системах* (двухступенчатая экстракция ϵ -капролактана, очистка производственных сточных вод).

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ НАСАДОЧНЫЕ КОЛОННЫ С ПУЛЬСАЦИЕЙ

С. М. Карпачева, А. М. Розец, К. А. Дядина, В. А. Васильев

*(Научно-исследовательский институт химического
машиностроения, Москва)*

Испытаны пульсирующие колонны диаметром 25 и 100 мм с тонкостенными стальными насадками $6 \times 6 \times 0,5$; $8 \times 8 \times 0,5$ мм и керамическими кольцами $7 \times 9 \times 1,5$ и $25 \times 25 \times 5$ мм. Исследовалось влияние режима пульсации на предельную нагрузку (без массопередачи и при экстракции) и на эффективность процесса. Испытания проводились на системе водный раствор уранилнитрата — раствор трибутилфосфата в предельных углеводородах.

Найдено, что пульсация увеличивает эффективность процесса во всех исследованных колоннах; ВЭТТ снижается по сравнению с ВЭТТ обычных колонн в 5—10 раз.

Увеличение нагрузки приводило к возрастанию ВЭТТ. При увеличении интенсивности пульсации предельные нагрузки в большинстве случаев уменьшались.

Дается физическая интерпретация полученных результатов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОРОВ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ФАЗ

С. Э. Каган, М. Э. Аэров, Т. С. Волкова, В. П. Вострикова

*(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов
и органических продуктов, Москва; Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева)*

Изучалась гидравлика и массопередача в экстракторах с введением энергии из внешнего источника (роторно-дисковые, пульсационные и струйные экстракторы). Опыты проводились на системах динпропилловый эфир — фенол — вода и керосин — фенол — вода. Изучена зависимость пределов нагрузок и интенсивности массопередачи от физических свойств системы, геометрии экстрактора, объемного соотношения фаз и обращения фаз, а также зависимость массопередачи от суммарного расхода фаз. Исследовано влияние увеличения размеров экстрактора на массопередачу и изменение интенсивности массопередачи по высоте колонны. Проведено сравнение экстракторов различных типов по отношению производительности к объему теоретической ступени. Установлена высокая эффективность роторно-дисковых и других экстракторов с введением энергии из внешнего источника. Выводы работы подтверждены на некоторых технически важных системах (двухступенчатая экстракция ϵ -капролактана, очистка производственных сточных вод).

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ НАСАДОЧНЫЕ КОЛОННЫ С ПУЛЬСАЦИЕЙ

С. М. Карпачева, А. М. Розеп, К. А. Дядина, В. А. Васильев

*(Научно-исследовательский институт химического
машиностроения, Москва)*

Испытаны пульсирующие колонны диаметром 25 и 100 мм с тонкостенными стальными насадками $6 \times 6 \times 0,5$; $8 \times 8 \times 0,5$ мм и керамическими кольцами $7 \times 9 \times 1,5$ и $25 \times 25 \times 5$ мм. Исследовалось влияние режима пульсации на предельную нагрузку (без массопередачи и при экстракции) и на эффективность процесса. Испытания проводились на системе водный раствор уранилнитрата — раствор трибутилфосфата в предельных углеводородах.

Найдено, что пульсация увеличивает эффективность процесса во всех исследованных колоннах; ВЭТТ снижается по сравнению с ВЭТТ обычных колонн в 5—10 раз.

Увеличение нагрузки приводило к возрастанию ВЭТТ. При увеличении интенсивности пульсации предельные нагрузки в большинстве случаев уменьшались.

Дается физическая интерпретация полученных результатов

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИКИ И МАССОПЕРЕДАЧИ НА СИТЧАТЫХ «ПРОВАЛЬНЫХ» ТАРЕЛКАХ С ОРГАНИЗОВАННЫМ ДВИЖЕНИЕМ ЖИДКОСТИ (ТИПА КИТТЕЛЯ)

А. М. Розен, О. В. Трофимов, Я. В. Шевелев
И. М. Иванов, А. Маркин

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт химического
машиностроения. Москва)*

Исследования производились на стендах диаметром 800 и 5000 мм; гидравлические измерения проводились на системе воздух — вода, массопередача изучалась при абсорбции аммиака водой из воздуха. Тарелки имели свободное сечение 35—40%. Варьировались скорости воздуха и направление движения жидкости.

Установлено, что гидравлика тарелок данного типа во многом соответствует закономерностям, найденным для обычных ситчатых провальных тарелок; отличие заключается в организованном движении жидкости, закономерности которого изучены теоретически и экспериментально.

Предельные нагрузки отвечают приблизительно закономерностям, установленным для насадок; тарелки диаметром 5 мм аналогичны насадке из керамических колец Рашига 50 × 50 мм. К.п.д. тарелок уменьшается при росте диаметра. Найденны условия моделирования и оптимальное соотношение между числом радиальных и вращательных тарелок.

Тарелки данного типа превосходят колпачковые в полтора-два раза по пропускной способности и обеспечивают более высокое число теоретических тарелок на метр высоты колонны.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ РЕГУЛЯРНЫХ НАСАДОК АБСОРБЦИОННЫХ КОЛОНН

А. Ю. Закагейм, В. М. Рамм, П. М. Гурова

*(Научный институт удобрений и инсектофунгицидов
им. Я. В. Самойлова, Москва)*

Для выявления некоторых закономерностей в работе регулярных насадок и разработки новых эффективных конструкций таких насадок проведено сравнение различных типов регулярных насадок (кольца стандартные, кольца рифленые, хорды и др.), сравнение работы колец в укладку и в навал. Изучено влияние высоты элемента насадки, размера насадки и размера колонны.

Кроме того, изучалось влияние скорости газа и плотности орошения, особенно при больших скоростях газа.

Исследовалось поглощение аммиака водой в двух колоннах: малой (диаметр 190 мм, высота насадки 600 мм) и большой (диаметр 500 мм, высота насадки 1600 мм). Всего испытано 14 различных видов насадок и их расположений.

Опыты проводились при скоростях газа от 0,4 до 2,8 м/сек и плотностях орошения от 6 до 33 м³/м²час. В процессе опытов определялись гидравлические сопротивления насадок и коэффициенты абсорбции.

Наилучшие результаты по объемным коэффициентам абсорбции и величине $\Theta = \frac{K_{г.об}}{\Delta p}$, характеризующей отношение интенсивности к энергозатратам, показали хордовые насадки. Щелевые блоки, показавшие наилучший результат по поверхностному коэффициенту абсорбции, дали несколько худшие другие показатели (вследствие неудачной конструкции). Увеличение поверхности колец путем рифления не дает положительных результатов. Увеличение высоты колец в два-три раза почти не оказывает влияния на коэффициент абсорбции, но значительно понижает гидравлическое сопротивление. Абсорбция на кольцах 25 мм одинаково моделируется в колоннах 190 и 500 мм.

На основе работы спроектированы некоторые типы насадок, которые намечено испытать в 1958 г.

УСКОРЕНИЕ МАССОПЕРЕДАЧИ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ И АБСОРБЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

В. Ю. Орлов, П. М. Жаворонок

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Проведены опыты по влиянию ультразвука частотой 800 кГц на скорость массопередачи в процессах экстракции и абсорбции.

Эффективность экстракционной колонки распылительного типа, работавшей на системе вода — диэтиламин — CCl_4 , повышалась на 14% под действием ультразвука интенсивностью 1—2 Вт/см², который вводился в колонку снизу через тонкую мембрану. Дисперсной фазой являлась вода. Образование эмульсии не наблюдалось.

Скорость абсорбции углекислого газа водой в закрытом сосуде под действием ультразвука при увеличении его интенсивности от 1 до 2 Вт/см² резко возрастает в момент появления тумана и брызг, что можно объяснить увеличением поверхности контакта фаз при быстром ее обновлении. При интенсивности 3 Вт/см² скорость абсорбции примерно такая же, как и при вращении четырехлопастной мешалки со скоростью 800—1800 об/мин и в 100 раз больше скорости чисто диффузионного растворения. С ростом температуры ускоряющее действие ультразвука сильно увеличивается.

Обезгаживания жидкости, насыщенной до равновесной концентрации, под действием ультразвука не наблюдалось.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕСТИЛЛЯЦИИ

В. А. Малюсов, Н. Н. Умник, П. М. Жаворонок

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Одним из путей решения проблемы разделения и очистки термически нестойких веществ является применение метода многоступенчатой молекулярной дестилляции.

Сконструировано несколько многоступенчатых лабораторных аппаратов лестничного типа и проведено исследование по разделению бинарных и многокомпонентных смесей. Основные закономерности процесса многоступенчатой молекулярной дестилляции исследованы на бинарных смесях: дибутилфталат — дибутиллактат и ди-2-этилгексилфталат — ди-2-этилгексилсебацат, коэффициенты разделения которых были определены ранее.

Установлены количественные зависимости скорости испарения и разделительного эффекта на одной ступени многоступенчатых аппаратов от температуры, остаточного давления неконденсируемых газов и геометрических размеров ступени и предложены аналитические и графические методы расчета аппаратов для молекулярной дестилляции.

Сконструированные лабораторные аппараты отличаются высокой эффективностью (разделительный эффект одной ступени 0,5—0,7 ТМТ) при скоростях дестилляции, доходящих до 10—20 г/час с 1 см² поверхности испарения, и могут применяться как для периодической разгонки смесей на отдельные фракции, так и для непрерывного процесса разделения смесей.

На многоступенчатых молекулярных аппаратах удалось выделить чистые компоненты из следующих смесей: смеси полупродуктов синтеза витамина А, смеси тетрахлоралканов и четырехкомпонентной смеси дибутилфталат — дибутиллактат — ди-2-этилгексилфталат — ди-2-этилгексилсебацат.

**ГИДРОДИНАМИКА И УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ ПРОЦЕССА
МАССОПЕРЕДАЧИ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ
ЦЕНТРОБЕЖНОМ РЕКТИФИКАТОРЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ
ВОЗДУХА**

А. М. Архаров

(Московское высшее техническое училище им. Н. Э. Баумана)

Сконструирован и исследован горизонтальный центробежный ректификатор производительностью до 14 кг кислорода в час, работающий в режиме колонны однократной ректификации. При значительно уменьшенных размерах ректификатор обладает высокой четкостью разделения и может устойчиво работать в судовых условиях при качке и наклонах до 60°.

В ходе исследования решена в конечной форме задача о толщине пленки и устойчивости ламинарного, волнового и турбулентного режима течения вязкой несжимаемой жидкости во вращающемся спиральном канале при наличии встречного потока пара.

Получено критериальное уравнение для расчета сопротивления массообмену. Разработана методика расчета подобного типа аппаратов производительностью до 1000 км³/час.

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССА МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА
В ГАЗАХ**

А. Г. Усманов

*(Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова)*

В развитие полученной Г. К. Дьяконовым (методами теории подобия) зависимости между скоростью процесса и изменением свободной энергии произведен анализ явлений молекулярного переноса на основе некоторых представлений статистической физики. Получено одно дополнительное условие подобия молекулярных процессов. Предложено общее уравнение кинетики для всех молекулярных процессов; сформулированы соответствующие зависимости для переноса количества движения, тепла и массы и на их основе обобщены опытные данные по вязкости, теплопроводности и диффузии многих газов и водяного пара при атмосферном и высоких давлениях.

Путем теоретически обоснованной интерполяции удалось значительно расширить знания в области процессов молекулярного переноса (например, определены для водяного пара коэффициенты динамической вязкости для давлений до 500 атм и температурах до 1000° при наличии опытных данных до 600°).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ДЛЯ ПЕРВОЙ ОБЛАСТИ ЛЭНГМЮРОВСКОЙ ИЗОТЕРМЫ

Е. Н. Серппопова

(Московский химико-технологический институт
им. Д. П. Менделеева)

Приближенное определение продолжительности адсорбции стационарным слоем поглотителя в первой области лэнгмюровской изотермы может производиться по графикам, представляющим решение системы уравнений, описывающих процесс.

По графикам, на основании опытных данных, определяется высота слоя поглотителя, эквивалентная одной единице переноса.

Зная эквивалентную высоту, можно для данной пары (поглотитель + поглощаемое вещество) определять продолжительность адсорбции при любых высотах слоя поглотителя и любых отношениях концентраций поглощаемого вещества в потоке на входе и выходе его из слоя поглотителя. Зная эквивалентную высоту, можно также определить среднее по высоте слоя значение коэффициента массопередачи.

Графики применимы для расчетов адсорбции паров из паровых смесей и растворенных веществ из разбавленных растворов.

НОВЫЕ ОБОБЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

П. И. Таганов

(Ленинградский технологический институт им. Ленского)

Показана возможность производить расчет химических аппаратов на основе закономерности относительных приращений физических величин, выражаемой равенством:

$$\sum_{i=1}^n a_i \frac{dx_i}{x_i} = 0, \quad (1)$$

где x_i — физические величины, определяющие процесс, a_i — коэффициенты.

Исходя из равенства (1), в результате обобщения выведено уравнение для расчета химических аппаратов в виде:

$$\ln D = \frac{\ln \left[A' \left(\frac{x_1}{x_{01}} \right)^{m'_1} \left(\frac{x_2}{x_{02}} \right)^{m'_2} \dots \left(\frac{x_n}{x_{0n}} \right)^{m'_n} \right]}{\ln \left[A \left(\frac{x_1}{x_{01}} \right)^{m_1} \left(\frac{x_2}{x_{02}} \right)^{m_2} \dots \left(\frac{x_n}{x_{0n}} \right)^{m_n} \right]} \quad (2)$$

Уравнение (2) получено на основе закономерности относительных приращений физических величин и выражает зависимость между разностью термодинамических потенциалов диффундирующего или превращаемого компонента и другими величинами, определяющими процесс.

Существенное преимущество новых уравнений заключается в том, что они непосредственно в интегральной форме выражают зависимость между величинами, определяющими течение процесса в аппарате, и тем самым исключаются затруднения, связанные с интегрированием дифференциальных уравнений процесса.

К РАСЧЕТУ ДИФфуЗОРА НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Г. К. Гончаренко

(Харьковский политехнический институт)

Пути и скорости диффузии внутри частицы растительного сырья зависят от анатомического строения последнего, формы и размеров частицы и пр. По этой причине к такому процессу нельзя применить обычный метод анализа диффузии в однородной частице определенного размера для определения продолжительности заданной степени экстракции. В данном случае представление о равновесии усложняется тем, что процесс экстракции сопровождается необратимыми гидролитическими, ферментативными и другими процессами.

Выведено уравнение, описывающее кинетику процесса экстракции из растительного сырья, которое удовлетворительно согласуется с результатами экспериментальной проверки. Предлагаемое уравнение позволяет рассчитать продолжительность заданной степени экстракции или длину рабочего пространства.

ЭКСТРАКТИВНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

И. Н. Ципарис

(Каунасский политехнический институт)

Представления о связи между растворимостью солей и высаливанием в паровой фазе служат действенным ориентиром для выбора разделяющих агентов — солей в экстрактивной дистиляции.

Показано, что уксусную кислоту можно концентрировать из ее водных растворов экстрактивной дистиляцией с применением соответствующих солей, в том числе хлористого кальция.

Результаты экстрактивной дистиляции (в лабораторных условиях) подтвердили практическую возможность получать таким путем в дестиллате уксусную кислоту концентрацией 40—50% вес., что должно дать при концентрировании сильно разбавленных растворов заметную экономию энергии.

КОНСТРУКЦИЯ АППАРАТА ДЛЯ СИНТЕЗА АЛКИЛСИЛАНХЛОРИДОВ В «КИПЯЩЕМ СЛОЕ»

Р. С. Фрайман, А. С. Сахиев, Н. И. Гельперин

(Москва)

Синтез алкилхлорсиланов протекает в гетерогенной среде (сплав — газ) при значительной экзотермичности реакции (около 80 ккал/моль) и узком интервале температуры синтеза (порядка 10°).

Применение известных контактных аппаратов для осуществления данной реакции оказывается невозможным вследствие спекания сплава в переточных каналах или трубах.

Разработана новая конструкция контактного аппарата, состоящего из нескольких реакционных зон, отделенных друг от друга распределительным устройством для газа, выполненным в виде сопряженных конусов, сваренных в трубные решетки и сваренных между собой, подобно сотам. Боковые поверхности конусов являются поверхностями теплообмена. Перемещение сплава из верхних зон в нижние производится через отверстия в вершине конусов.

Разработанный контактный аппарат может найти применение для других процессов в кипящем слое.

ОТМЫВКА ОКИСИ УГЛЕРОДА ЖИДКИМ АЗОТОМ

И. И. Гельперин, С. Я. Шварц, Л. Л. Рапопорт

(Государственный институт азотной промышленности, Москва)

Промывка жидким азотом нашла в последние годы широкое применение для очистки от окиси углерода газовых смесей, полученных в результате газификации твердого топлива и мазута, неполного окисления и конверсии природного и других углеводородных газов.

Имеющиеся в литературе данные по фазовому равновесию главным образом двойных и тройных смесей (H_2-N_2 , N_2-CO , H_2-CO , H_2-N_2-CO , $H_2-N_2-CH_4$) недостаточны для расчета этого процесса.

В связи с этим на опытной установке было изучено влияние на расход жидкого азота следующих факторов: давления (6 ÷ 26 атм), температуры (83 ÷ 93°K), начального содержания окиси углерода (2 ÷ 6%) и азота.

Остаточное содержание окиси углерода не превышало 20 см³/м³.

Одновременно с окисью углерода отмывались метан, кислород и аргон.

О МЕХАНИЗМЕ МАССОПЕРЕДАЧИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА БАРБОТАЖНЫХ ТАРЕЛКАХ

О. С. Чехов

(Московский институт химического машиностроения)

В результате исследования массообмена на барботажных тарелках установлена тесная связь между режимами массообмена и гидравлической обстановкой на тарелке, что позволяет объяснить противоречия, возникающие при изучении барботажных тарелок.

Основными факторами, определяющими интенсивность массообмена, являются скорость в свободном сечении и запас жидкости на тарелке. Конструктивные факторы влияют на массообмен через запас жидкости.

Выявленные зависимости найдут свое место при разработке общей теории процессов массообмена и дадут возможность подойти более рационально к конструированию тарелок.

ОСУШКА ГАЗОВ АКТИВНЫМ ГЛИНОЗЕМОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Л. П. Глебова

(Всесоюзный научно-исследовательский институт
ис.городного машиностроения, Москва)

При производстве кислорода для осушки сжатого воздуха, насыщенного водяным паром, внедрен метод адсорбции с использованием в качестве адсорбента активного глинозема.

В настоящей работе определены изотермы адсорбции по отношению к водяному пару для различных типов силикагелей, активной окиси алюминия и глинозема. Получены данные по динамике адсорбции водяного пара при температуре насыщения от 0 до +40° и скоростях воздуха от 0,2 до 1,5 л/мин · см², которые удовлетворительно описываются уравнением Шиллова.

Определен кинетический коэффициент процесса поглощения водяного пара из воздуха активным глиноземом и показано, что этот процесс соответствует внешнедиффузионной передаче. Получены уравнения для определения температур в слое адсорбента с учетом выделения теплоты адсорбции при ограниченном теплообмене между зернами адсорбента и воздухом. Предложен приближенный метод расчета динамической активности слоя адсорбента с учетом его разогрева.

Полученные экспериментальные данные проверены на промышленных установках; на основании этих данных можно рассчитывать диаметр и высоту адсорберов, работающих при давлениях 100 ÷ 200 атм.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

Г. П. Сеченов, В. С. Альтшулер

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Изучено поведение «кипящего» слоя под давлением, его гидравлика и возможности интенсификации процесса. Исследования проводились на установке с реактором из органического стекла (внутренний диаметр 40 мм, высота 500 мм), рассчитанным на работу под давлением до 20 ата.

Исследовалось поведение слоя мелкозернистых частиц под давлением 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 ати в токе азота.

Установлено, что давление не оказывает существенного влияния на потерю напора в слое.

Устойчивое состояние «кипящего» слоя с определенной степенью расширения (λ) достигается с увеличением давления при меньших истинных линейных скоростях газового потока, но при больших весовых расходах дутья.

Унос пылевидных частиц из слоя с узким гранулометрическим составом протекает при ламинарном режиме и не зависит от плотности газа (давления), а только от линейной скорости газового потока (w).

Экспериментальные исследования показали, что с увеличением давления достижение «кипящего» слоя с определенной λ осуществляется за счет увеличения удельного весового расхода дутья. Возможность уменьшения уноса и интенсификация процесса с сохранением нормальной структуры «кипящего» слоя без увеличения размеров аппарата говорит о целесообразности и возможности осуществления гетерогенных процессов под давлением. Особенно эффективным это может явиться в случае газификации низкосортных мелкозернистых топлив.

АБСОРБЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В КОЛОННЕ СИТЧАТОГО ТИПА

В. И. Ковчнев, Э. М. Эйдельман, Д. В. Гернет,
Е. П. Кордыш

(Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина)

Исследован процесс абсорбции оксидов азота водными растворами азотной кислоты в колонне ситчатыми тарелками. Исследование проводилось в лабораторных условиях в колонке с ситчатой тарелкой в широком интервале давлений, линейных скоростей, концентрации газа и кислоты.

Дальнейшие исследования абсорбции оксидов азота проводились на Лисичанском химкомбинате, на опытно-промышленной колонне с 20 тарелками. Высота колонны 23 м, диаметр 0,8 м.

Установлена зависимость степени абсорбции оксидов азота при давлении 3,5 ата от температуры, концентрации кислоты, линейной скорости газа, реакционного объема и производительности.

Проведены исследования работы колонны под давлением 3,3 ата на слабом нитрозном газе, отбираемом из промышленного агрегата после колонны кислотной абсорбции.

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Гухман. О сущности и методах теории подобия.	3
П. Г. Романков. Применение теории подобия к исследованию процессов химической технологии.	6
П. А. Семенов. О трении на границе газ — жидкость.	9
О. М. Тодес, А. К. Бандарева, В. И. Григорьева, В. Д. Горюшко, Н. М. Сластенова, К. А. Резникова, Р. Б. Розенбаум. Гидравлика взвешенного слоя.	11
В. В. Дильман, А. И. Иванов. Исследование работы дырчатых ректификационных тарелок при пульсирующем режиме подачи газа.	14
А. М. Ластовцев. Общие закономерности распределения капель по размерам в распыленной жидкости.	16
С. Я. Гзовский. Исследование процесса перемешивания в жидких средах радиально-лопастными мешалками.	18
Н. Г. Крохин. Закономерности движения жидкостей с большой вязкостью в трубопроводах.	20
И. С. Павлушенко. Исследование процесса перемешивания в жидких средах.	21
А. И. Поваров. Гидроциклоны.	22
Е. М. Гольдин. К теории виброцентрифуг.	23
Г. А. Сабурдо. О некоторых закономерностях отстаивания суспензий и расчете отстойников.	24
В. М. Рамм, А. Ю. Закгейм. Распределение газовых потоков в насадочных колоннах.	25
М. Е. Позин. Вспенивание газо-жидкостных систем как метод интенсификации процессов химической технологии.	26
М. Л. Варламов, Е. Л. Кричевская, Г. А. Манакни, Г. Я. Брейбарт, А. М. Господинов. Акустическая коагуляция аэрозолей, образуемых в химических производствах.	27
А. С. Ноздровский. Новая осадительная центрифуга непрерывного действия для разделения тонкодисперсных суспензий.	28
И. П. Мухленов, Д. Г. Трабер. Об аналогии процессов во взвешенном слое в системах газ — жидкость и газ — твердое.	29

А. С. Сахнев, Г. А. Ворошилов. Аппарат длительного действия для фильтрации жидкостей и газов, работающий под вакуумом и под давлением.	30
Н. Г. Стюшнин. Некоторые закономерности движения парожидкостных смесей.	31
В. А. Жужиков. Закономерности процесса фильтрации при наличии стесненного осаждения твердых частиц суспензии под действием силы тяжести.	32
Ф. Н. Шахов. Камерный автоматический фильтрпресс.	33
И. М. Иванов, А. М. Розен. Импульсный метод определения емкости насадки и исследования поведения жидкости в аппаратуре.	35
Д. К. Коллеров. Гидродинамика пористой среды.	36
Н. К. Елухин, М. Е. Иванов, И. П. Вишневу. Теплообмен при конденсации и кипении кислорода, азота и аргона.	37
В. Г. Айнштейн, В. Я. Кругликов, Н. И. Гельперн, И. Б. Рапопорт. Теплообмен между псевдооживленным слоем и поверхностью одиночной трубы при ее продольном и поперечном обтекании.	39
Ф. Зигмунд. Закономерности теплопередачи при неустановившемся режиме.	42
В. Д. Попов. Состояние исследований теплообмена и массообмена при кристаллизации сахаров.	45
П. И. Николаев, А. Н. Плановский. О локальных коэффициентах теплоотдачи от поверхности горизонтальной трубы к псевдооживленному слою.	47
К. П. Шумский. Механизм конденсации водяного пара в твердом состоянии.	48
А. В. Скрябин. Исследование процесса теплообмена в аппарате с графитовой рабочей поверхностью.	49
А. Б. Бассель, А. С. Сахнев. Конденсация паро-газовых смесей в трубках с внутренними спиральными ребрами.	50
Е. И. Микულიн. Вопросы расчета пластинчатых теплообменников.	51
И. В. Мазюкевич. Теплообмен при конденсации паров хладагентов из смеси с газами.	52
А. М. Цирлин, А. С. Сахнев, Б. Д. Воронин. Шахтная электрическая печь для нагревания газов до высоких температур.	53
Е. А. Чернышева. Регенераторы с насыпной насадкой и встроенными теплообменными поверхностями.	54
Л. Д. Берман. О влиянии концентрации активного компонента, разности парциальных давлений и формы поверхности на интенсивность массообмена.	55
В. И. Стабников. Использование вторичного пара при ректификации.	58
М. Ю. Лурье. Современные проблемы сушильной техники в химической промышленности.	60

Б. И. Конобеев, В. А. Малюсов, Н. М. Жаворонков. Исследование массообмена в тонких слоях жидкости при высоких скоростях газа.	63
Л. С. Аксельрод. Гидравлика и эффективность ситчатых воздухоразделительных колонн.	65
Н. И. Гельперин. Экстракция из растворов в противоточных инжекторных колоннах.	67
К. Н. Шабалин. Образование новой фазы в технических условиях движущейся среды.	69
М. Э. Аэров, Т. А. Быстрова, Л. Е. Сум-Шик, Е. П. Даровских. Исследование и внедрение решетчатых и трубчатых решетчатых барботажных тарелок.	71
М. Х. Кишиневский, Л. А. Мочалова. О расчете высоты аппаратов для химического взаимодействия газа с жидкостью.	73
Б. С. Александров, В. К. Доброхотова, Е. Н. Павлова, Ю. В. Набойкин, Н. Н. Спендиаров. Зонные методы очистки химического сырья как способ получения ультрачистых органических веществ.	74
В. С. Николаев. Новый роторный аппарат для проведения физико-химических процессов.	75
Л. Л. Добросердов. Разделение азеотропных смесей методом солевой ректификации.	76
В. В. Кафаров. Обобщенные уравнения массопередачи.	77
Н. А. Буренков. Применение вибраций для ускорения процесса экстрагирования.	78
А. Г. Касаткин, Ю. И. Дытнерский, С. У. Умаров. Расчет абсорбционных и ректификационных колонн с провальными тарелками.	79
А. М. Гистлинг, А. П. Онохин. Исследование воздействия упругих колебаний на процесс диффузии некоторых растворов в материалы растительного происхождения.	80
Э. К. Сийрде, Г. Ю. Раяло, П. Г. Романков. Дистилляция с водяным паром.	81
А. А. Комаровский, В. В. Стрельцов, М. С. Вертешев. Исследование процессов массообмена при растворении солей в слое.	82
А. А. Носков. Об эффективности ситчатых ректификационных тарелок.	83
С. С. Трайнина, М. Э. Аэров, Н. И. Никитина. Применение метода электрогидродинамической аналогии (ЭГДА) к исследованию химической аппаратуры.	84
А. М. Розен. К теории пульсирующих экстракционных колонн.	85
С. З. Каган, М. Э. Аэров, Т. С. Волкова, В. Н. Вострикова. Исследование экстракторов с механическим перемешиванием фаз.	86

С. М. Карпачева, А. М. Розен, К. А. Дядина, В. А. Васильев. Экстракционные насадочные колонны с пульсацией.	87
А. М. Розен, О. В. Трофимов, Я. В. Шевелев, И. М. Иванов, А. Маркин. Исследование гидравлики и массопередачи на ситчатых «провальных» тарелках с организованным движением жидкости (типа Киттеля).	88
А. Ю. Закгейм, В. А. Рамм, Н. М. Гурова. Исследование различных конструкций регулярных насадок абсорбционных колонн.	89
В. Ю. Орлов, Н. М. Жаворонков. Ускорение массопередачи в процессах экстракции и абсорбции под действием ультразвука.	90
В. А. Малюсов, Н. Н. Умник, Н. М. Жаворонков. Исследование в области многоступенчатой молекулярной дистилляции.	91
А. М. Архаров. Гидродинамика и условия подобия процесса массопередачи в горизонтальном центробежном ректификаторе для разделения воздуха.	92
А. Г. Усманов. Кинетика процесса молекулярного переноса в газах.	93
Е. Н. Серпионова. Определение продолжительности процесса адсорбции для первой области лэнгмюровской изотермы.	94
Н. И. Таганов. Новые обобщения в области теории расчета химической аппаратуры.	95
Г. К. Гончаренко. К расчету диффузора непрерывного действия для экстрагирования из растительного материала.	96
И. Н. Цингарис. Экстрактивная дистилляция уксусной кислоты с применением хлористого кальция.	97
Р. С. Фрайман, А. С. Сахиев, Н. И. Гельперин. Конструкция аппарата для синтеза алкилсилилхлоридов в «кипящем слое».	98
И. И. Гельперин, С. Я. Шварц, Л. Л. Рапопорт. Отмывка окиси углерода жидким азотом.	99
О. С. Чехов. О механизме массопередачи в газовой фазе на барботажных тарелках.	100
Л. И. Глебова. Осушка газов активным глиноземом под давлением.	101
Г. П. Сеченов, В. С. Алытшулер. Влияние давления на поведение кипящего слоя.	102
В. И. Конвисар, Э. М. Эйдельман, Д. В. Гернет, Е. И. Кордыш. Абсорбция окислов азота под давлением в колонне ситчатого типа.	103

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. И. Мительман и Е. И. Холматов

Сдано в набор 17/IX—1958 г.
Подписано и печати 3/XI—1958 г. Формат 84×108¹/₁₆.
Печ. л. 6,75=5,33 Уч.-под. л. 4,0. Тиражи 3200
Т-00997. Изд. № 3637. Тип. ван. № 962

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР
Москва В-64, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва Г-39, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
6	9 сл.	которых	которых не

Заказ № 962

VIII



СЕКЦИЯ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

*VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии*

*Рефераты докладов
и сообщений
№ 8*

СЕКЦИЯ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1958

Ответственный редактор
чл.-корр. АН СССР И. П. АЛИМАРНИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

И. В. Тапанасев

(Институт общей и неорганической химии им П. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Физико-химический анализ начали систематически разрабатывать применительно к задачам аналитической химии с 1939 г. В настоящее время накопился обширный материал, способствующий упрочению теоретического фундамента аналитической химии. Полученный экспериментальный материал по системам, имеющим значение в аналитической химии, настолько велик, что его целесообразно расчленить на два самостоятельных раздела, рассматривающих отдельно гомогенные и гетерогенные системы.

Физико-химический анализ гетерогенных аналитических систем сыграл очень большую роль в усовершенствовании теории и методики весового анализа и других аналитических методов, основанных на реакциях осаждения. Применяя физико-химический анализ, удалось создать классификацию кривых растворимости, включающих все возможные типы взаимодействия растворов электролитов с осадками. Эта классификация очень важна с точки зрения методологии аналитической химии. Разработан метод растворимости для определения и расчета констант неустойчивости комплексных соединений, образующихся в растворе. Ценность этого метода можно иллюстрировать на примере вычисления констант неустойчивости цитратных комплексов алюминия, галлия и индия по данным изучения растворимости фторида кальция в системах, состоящих из ионов указанных металлов и цитрата.

В результате изучения растворимости в соответствующих системах оказалось возможным ввести в практику точные весовые методы, основанные на осаждении и взвешивании инконгруэнтно растворимых двойных солей (типа двойного сульфата свинца и калия). Только при помощи физико-химического

анализа удалось детально изучить механизм образования сложных по составу осадков. Сюда относятся многие комплексные соли со смешанным катионом во внешней сфере, например ферроцианиды, фториды и другие соединения, применение которых позволило разработать ряд новых методов анализа.

Существенную пользу в познании механизма реакций осаждения оказывает метод измерения кажущегося объема осадков. На основании диаграммы объем — состав осадка можно делать выводы о практически важных свойствах осадков, например, в случае образования молибдата тория, взаимодействия нитрата тория с карбонатом натрия и др. Соответствующие диаграммы дают представление не только о стехиометрии реакций, но также о полиморфных превращениях (молибдат тория), образовании растворимых основных солей (положительные гидросокомплексы тория) и других явлениях.

Большое значение имеет физико-химический анализ для изучения ионообменных свойств твердых фаз. В настоящее время имеются все возможности для создания модели неорганических ионообменников типа катионитов (ферроцианиды, гексанитронкелеаты, фторметаллаты, фосфаты) и анионитов (основные соли, фторсульфаты и вообще нерастворимые соли со смешанным анионом). В качестве примера неорганического катионита можно привести кислый фосфат уранила, в котором водород обратимо обменивается на катион щелочного металла с образованием соли со смешанным катионом. На этом процессе основан метод количественного осаждения фосфорной кислоты без введения в раствор каких-либо веществ. Примером неорганического анионита могут служить многие основные соли со взаимозамещаемым анионом или обратимым замещением кислотного остатка на ион гидроксила, а также, например, фторсульфат тория, в котором ион сульфата обменивается на ион фтора с образованием фторида тория.

Следует отметить применение методики физико-химического анализа при изучении светопогашения суспензиями в момент их образования. Выявленная здесь закономерная связь между степенью дисперсности твердой фазы (связанной с растворимостью последней) и светопогашением имеет большое значение для теории и практики турбидиметрического анализа.

Разработка названных выше и ряда других проблем аналитической химии теснейшим образом связана с расширением применения методики физико-химического анализа; последняя является совершенно необходимым средством эффективного изучения всевозможных процессов, имеющих или могущих иметь значение в аналитической химии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМОВ ОСАДКОВ

И. М. Коренман

(Горьковский государственный университет им. П. П. Лобачевского)

Исследование кажущихся объемов осадков по методу И. В. Тананаева — простой и удобный вариант метода изомольярных серий, позволяющий с успехом выяснить химизм реакции осаждения и определять состав выпадающего соединения.

Наши исследования показали, что этот метод дает совершенно однозначные данные относительно состава, если реакция протекает с образованием только одного малорастворимого соединения. В этих случаях состав соединения определяется по положению максимума объема осадка.

При одновременном образовании двух или более соединений не наблюдается столь простой двусмысленности, и по положению максимума объема осадка не всегда удается судить о его составе. В системе $KNO_3 - Na_2[Co(NO_2)_6] - H_2O$, а также в аналогичной системе с постоянной концентрацией ионов натрия наблюдается максимум объемов осадков при отношениях мольярных концентраций KNO_3 и $Na_2[Co(NO_2)_6]$, равных (1,5—1,9) : 1, что давало бы основание приписать осадку состав $K_{1,5-1,9}Na_{1,5-1,1}[Co(NO_2)_6]$. Однако прямое определение содержания калия в этих осадках показало, что по мере увеличения отношения концентраций KNO_3 и $Na_2[Co(NO_2)_6]$ коэффициент при калии в выпадающем соединении увеличивается. Между положением максимума объема осадков и их составом не наблюдается прямой зависимости.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ С СУЛЬФИДАМИ

И. А. Руднев

(Институт геохимии и аналитической химии им В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

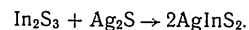
Наиболее распространенной теорией сосаждения катионов с сульфидами является теория Кольтгофа, согласно которой это явление вызывается ионами HS^- и S^{2-} , адсорбированными на сильно развитой поверхности осадков сульфидов.

Проведенные нами исследования показали, однако, что роль поверхности более сложна. Найдено, например, что цинк сильно сосаждается с HgS , CdS и SnS_2 и в то же время незначительно — с Ag_2S , PbS , As_2S_3 , Sb_2S_3 , хотя все эти сульфиды имеют большую поверхность и, как принято считать, должны иметь отрицательный заряд вследствие наличия ионов HS^- и S^{2-} на их поверхности. Изучение сосаждения таллия и индия с сульфидами элементов группы сероводорода показало, что значительно сосаждаются основные сульфиды с сульфидами кислотного характера и, наоборот, сульфиды кислотного характера с основными. В других случаях наблюдается сравнительно небольшое сосаждение.

Применение метода физико-химического анализа позволило свести исследованные нами системы к двум типам: 1) сосаждение с образованием химических соединений, 2) сосаждение, вызываемое, по-видимому, образованием твердых растворов.

В случае сосаждения таллия с As_2S_3 , MoS_3 , SnS_2 и индия с CuS и Ag_2S по изломам кривых диаграмм, результатам анализа осадков и рентгенограммам (CuInS_2 , AgInS_2) было установлено образование следующих соединений: CuInS_2 , AgInS_2 , TlAsS_2 , TlMoS_2 и TlSnS_2 . Определена растворимость названных соединений в воде и некоторых из них — в кислотах. Установлено взаимодействие отдельно выделенных грубых суспензий Tl_2S и As_2S_3 . Высказаны соображения о том, что сосаждение происходит в результате взаимодействия зелей захва-

тываемых сульфидов с золем или осадком выделившегося сульфида. Например:



Изучение сосаждения индия с HgS , CdS , SnS_2 , Sb_2S_3 и MoS_3 показало, что в данных случаях не образуются химические соединения. Кристаллохимическое сходство In_2S_3 с HgS и CdS и тип диаграмм сосаждения позволяют считать, что в данных случаях это явление вызывается образованием твердых растворов (смешанных кристаллов).

В ряде случаев возможно также образование твердых растворов внедрения или твердых растворов с коллоидным диспергированием одной фазы в другой.

**ПРОЧНОСТЬ ГАЛОГЕНИДНЫХ И РОДАНИДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СВЯЗИ С ПОЛОЖЕНИЕМ
ЦЕНТРАЛЬНЫХ АТОМОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В АНАЛИЗЕ**

А. К. Бабко

(Институт общей и неорганической химии АН СССР, Киев)

Галогенидные комплексы широко применяются в химическом анализе при фотометрическом определении металлов, при реакциях экстрагирования, осаждения и растворения, при разделении с помощью ионитов, в качестве фона при полярографии и др. Применение физико-химического анализа и других методов позволило существенно расширить наши знания в области состава большинства комплексных групп в растворе. Установлена прочность (константы диссоциации) галогенидных и роданидных комплексов большинства металлов. В ряде советских и иностранных исследований разработаны чувствительные и специфические методы определения и выделения многих металлов в виде «двойных» и «тройных» соединений в системе: органическое основание, ион металла, галогенид (роданид).

Для рационального использования галогенидных и роданидных комплексов в анализе большое значение имеет связь между прочностью комплексов и положением соответствующих центральных атомов в периодической системе Д. И. Менделеева. Зависимость прочности хлоридных, бромидных, йодидных и роданидных комплексов от порядкового номера центрального атома в периодической системе по периодам графически выражается серией почти симметричных кривых с максимумом вблизи середины больших периодов.

Применение «металл-индикаторного метода» позволило установить ряд прочности фторидных комплексов многих металлов. Соответствующая зависимость от номера элемента в периоде характеризуется максимумами для ионов металлов с малым радиусом и большим зарядом. Однако зависимость

усложняется вследствие того, что одновременно (и несколько быстрее) растет прочность связи между ионом металла и ионом кислорода. В результате этого максимальная прочность приходится в третьей группе на алюминий (а не на бор), а общий максимум — на цирконий и гафний.

В отношении прочности комплексов отдельных металлов с различными ионами галогенов ранее принималось в качестве общей следующая зависимость: йодиды прочнее бромидов, бромиды прочнее хлоридов, а последние прочнее фторидов. Позже постепенно выяснилось, что для всех благородно-газовых ионов имеет место обратный порядок зависимости. Весьма существенно, что обратный порядок зависимости оказался характерным также для ряда неблагородно-газовых ионов, как хром (3), железо (3), кобальт (2), цинк, олово и др. Многие новые ценные методы определения и разделения цинка и кадмия основаны на том, что для первого имеет место обратный порядок, а для второго — прямой порядок прочности галогенидных комплексов. Для ряда редких элементов показано образование «тройных комплексов», экстрагирующихся органическими растворителями. Многие специфические реакции основаны на различии свойств близких элементов в различных валентных состояниях.

ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, С. А. Гаврилова
Е. Н. Семеновская

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

В настоящее время в аналитической химии находят применение гетерополисоединения редких и редкоземельных элементов неизученной структуры. Изучение свойств гетерополисоединений с центральными атомами-комплексообразователями: германием, цирконием, церием и др., дает дополнительный материал для создания достаточно полной теории строения гетерополисоединений.

Сложность процессов, протекающих в растворах гетерополикикислот в условиях использования их в анализе, а также трудность их экспериментального исследования приводят к необходимости изучения свойств индивидуальных соединений.

В связи с этим разработаны методики полумикросинтеза германомолибденовой, германовольфрамовой, германованадийвольфрамовой, германованадиймолибденовой, церимоллибденовой, циркономолибденовой и цирконвольфрамовой гетерополикикислот. Для синтеза применялись эфирный и хроматографический методы. Для установления состава синтезированных гетерополисоединений разработаны методики ванадатометрического определения молибдена и ванадия при совместном присутствии, фотометрического определения молибдена дифенилкарбазоном, фотометрического определения церия.

Для выяснения состава, строения и общих принципов аналитического применения гетерополисоединений германия, церия, циркония, а также для разработки новых методов определения указанных элементов в настоящем исследовании применены спектрофотометрия, электрография, потенциометрия и термогравиметрия.

Спектрофотометрический метод был использован для сравнительного изучения состава и процессов диссоциации

гетерополианионов в растворах. Получены спектры поглощения водных и леводных растворов восстановленных и невосстановленных форм молибденовых гетерополикикислот четырех- и пятивалентных элементов (Ge, Ce, Zr, Si, P, As).

Проведено сравнительное изучение состава продуктов восстановления гетерополикикислот («синей»), полученных как при применении различных восстановителей, так и при взаимодействии комплексообразователя непосредственно с различными количествами пяти- и шестивалентного молибдена, взятыми в различных соотношениях.

Электронографически доказана общность структур невосстановленной («желтой») и восстановленной («синей») форм германомолибденовой кислоты. Проведено сравнительное изучение окислительно-восстановительных свойств гетерополикикислот германия.

Термогравиметрическим методом установлено, что в состав большинства продуктов присоединения органических оснований к гетерополикикислотам входят четыре молекулы основания в случае четырехвалентных комплексообразователей и три молекулы основания в случае пятивалентных. Исследование составляет церимоллибденовая кислота, которая присоединяет различное число молекул органических оснований (от восьми до трех в зависимости от молекулярного веса основания). Полученные результаты подчеркивают особое положение производных церия в ряду гетерополикикислот.

Результаты исследования некоторых свойств гетерополисоединений использованы для разработки новых методов определения германия и церия: фотометрических — в виде простых и смешанных гетерополикикислот, весовых и титриметрических — в виде продуктов присоединения органических оснований.

Дальнейшая возможность расширения области применения гетерополисоединений заключается в использовании их для разделения многих органических соединений и, что особенно важно, для определения и разделения некоторых неорганических катионов, близких по химико-аналитическим свойствам (например, ниобия и тантала, циркония и гафния).

Наиболее перспективным направлением в развитии аналитического применения гетерополисоединений является совершенно не исследованная возможность использования их в процессах соосаждения; например: малорастворимые продукты присоединения органических оснований к гетерополикикислотам, очевидно, могут быть успешно применены в качестве соосаждителей для чрезвычайно малых количеств некоторых элементов и в качестве носителей для выделения короткоживущих изотопов.

Применению гетерополисоединений для решения аналитических задач должна предшествовать работа по выяснению их гонкой структуры. Новые физико-химические методы исследования, развившиеся в последние годы на базе аналитической химии, наряду с чисто структурными исследованиями, могут оказаться весьма плодотворными при решении этих задач.

ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова

(Кишиневский государственный университет)

Ди-, три- и тетрагетерополикислоты — это обширный класс ацидокомплексных соединений, который сравнительно широко используется в аналитической практике и имеет большие перспективы дальнейшего использования.

Все применяемые реакции, так или иначе связанные с гетерополикислотами, следующие: а) реакции, идущие с образованием осадка, б) фотометрические, в) реакции разделения при помощи экстрагирования. При этом имеет место: 1) образование гетерополианиона в исследуемом растворе, 2) применение гетерополисоединений как реактивов. Примеры таких определений — прямые и косвенные определения металлов.

Рассмотрена сущность аналитических методов определения алюминия, циркония и мышьяка в сталях, определения вольфрама в чугунах на основе реакций образования в растворах сложных гетерополикислот и методы определения ряда других металлов.

Косвенные фотометрические определения алюминия, циркония и тория основываются на предварительном осаждении указанных катионов 8-оксихинолином, фениларсоновой кислотой и другими осадителями с последующим изменением оптической плотности растворов продуктов реакций с полученными осадками. Фотометрическое определение мышьяка выполняется также в форме гетерополикислот с центральным атомом мышьяка.

Методы анализа металлических сплавов, руд и других продуктов металлообрабатывающей промышленности, основанные на использовании гетерополикислот, характеризуются сравнительной простотой выполнения и значительной чувствительностью.

ДВОЙСТВЕННЫЙ ХАРАКТЕР РЕАГИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

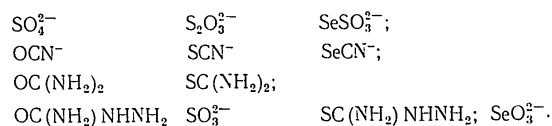
В. Ф. Торонова

(Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина)

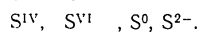
Среди аналитических реагентов значительное место занимают соединения, содержащие несколько элементов, способных к образованию координационных связей. Во многих случаях такие реагенты образуют с ионами металлов соединения циклического строения, однако возможность образования циклов реализуется не всегда. Вопрос о том, каким образом происходит координация и какие причины обуславливают тот или иной характер реагирования, имеет важное значение для установления функционально-аналитических групп. Для подхода к решению этой проблемы может быть полезным сопоставление прочности комплексов, образованных рядом аналогичных соединений.

В работе рассмотрены некоторые комплексные соединения металлов с аддендами, содержащими кислород, серу, селен, азот. Изучена устойчивость комплексов в водных растворах полярографическим и потенциометрическим методами.

Для выяснения функции серы и селена в соединениях, содержащих и другие элементы в способном к координации состоянии, проведено сопоставление прочности комплексных соединений металлов в следующих рядах:



Серу может находиться в образующихся соединениях в следующих состояниях (или приближаться к ним):



Наибольшей реакционной способностью по отношению к ионам металлов обладают соединения, содержащие серу в состоянии, приближающемся к S^{2-} (сульфид-ион, тиокислоты и их производные). Эти реагенты взаимодействуют со многими катионами (как группы сероводорода, так и сульфида аммония) и во всех случаях координируются через серу.

Соединения, содержащие серу в состоянии, близком к S^{0} , могут реагировать различным образом. Реакции их взаимодействия с ионами металлов можно рассматривать в свете представлений, развиваемых А. Н. Несмеяновым и М. И. Кабачником о двойственной реакционной способности химических соединений. С ионами металлов, обладающих высоким поляризующим действием, реакции могут происходить с перенесением реакционного центра к сере. Таким образом взаимодействуют ионы тиосульфата и роданида, тиомочевина, тиосемикарбазид с катионами металлов группы сероводорода. Ионы металлов III аналитической группы (менее электроотрицательные) не в состоянии вызвать перемещение электронного облака и реагируют с этими соединениями без перенесения реакционного центра, образуя непрочные комплексы с ионным типом связи.

Двойственная реакционная способность проявляется также у соединений, содержащих серу в состоянии S^{IV} (ион сульфита, сульфидиновые кислоты). Реакции с перенесением реакционного центра происходят здесь в ограниченных случаях. Только ионы, отличающиеся высокой электроотрицательностью, могут вызвать перемещение электронного облака к сере (Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^+).

Аналогичные представления можно распространить на реакции комплексообразования с селенсодержащими аддендами. При этом комплексы, в которых имеется координационная связь через селен, более устойчивы, чем соответствующие соединения серы.

Двойственный характер реагирования наблюдается у некоторых азотсодержащих соединений, например у нитрит-иона. Ионы ртути, серебра, меди, кадмия, кобальта, никеля координируют NO_2^- через атом азота, ионы свинца и цинка присоединяются через кислород. Комплексы первого типа отличаются большей прочностью.

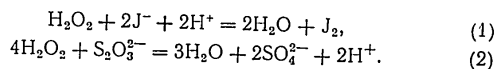
Основные выводы из результатов исследования могут быть сформулированы следующим образом: характер реагирования аддендов зависит, с одной стороны, от свойств иона металла, определяемых положением его в периодической системе Д. И. Менделеева, с другой — от состояния атомов, способных к координации, в молекуле адденда.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ
НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
С УЧАСТИЕМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

К. Б. Яцимирский, Е. Ф. Парышкина, Л. П. Райзман

*(Цаиновский химико-технологический институт;
Сталинградский механический институт)*

Для определения ряда элементов при очень малых концентрациях (порядка 10^{-7} — 10^{-9} моль/л) оказались пригодными две реакции:



Скорость реакции (1) измерялась по изменению оптической плотности раствора, содержащего кроме веществ, входящих в уравнение (1), крахмал. Реакция (1) катализируется соединениями молибдена, вольфрама, железа (III), меди, тантала, циркония. На основе использования реакции (1) разработаны методы определения вольфрама, тантала (совместно с В. И. Ригиным и О. М. Дробышевой) и молибдена. Установлена возможность определения равновесных концентраций железа (III) и циркония.

При добавлении к раствору веществ, образующих комплексные соединения с молибденом, вольфрамом, танталом, железом, цирконием, скорость реакции (1) резко замедляется. В связи с этим появилась возможность исследования комплексобразования в разбавленных растворах перечисленных элементов и разработки методик дифференциальных определений.

Различные формы продуктов гидролиза циркония по-разному влияют на скорость реакции (1), что открывает возможность определения кинетическим методом не только общей концентрации данного элемента, но и содержания в растворе различных форм его соединений.

В случае реакции (2) впервые применен фототурбидиметрический метод измерения скорости реакции (измерялась оптическая плотность суспензии сульфата бария). Изучена скорость реакции (2) в присутствии соединений молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V). Указанные элементы катализируют реакцию (2) даже при концентрациях порядка 10^{-8} М, и поэтому реакция (2) может быть использована для определения малых концентраций перечисленных элементов.

В отличие от реакции (1) не все вещества, образующие комплексы с указанными элементами (например, арсенат и силикат в случае вольфрама) резко замедляют скорость реакции (2).

Имеющиеся данные показывают, что катализаторами реакций с участием перекиси водорода могут являться только те вещества, которые образуют комплексные соединения с H_2O_2 , хотя и не все вещества, образующие такие комплексы, являются катализаторами (например, соединения титана и ванадия с H_2O_2 не катализируют реакцию (1)).

Исключительно большие значения каталитических коэффициентов реакций (1) и (2), перечисленная выше специфика в поведении различных веществ и природа катализаторов дают основание предполагать, что реакции (1) и (2) протекают по цепному механизму, а катализаторы являются инициаторами образования цепей.

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БЫСТРОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РУД И МИНЕРАЛОВ ПРИ ИХ АНАЛИЗЕ

М. Л. Чепелевский

(Научный институт удобрений и инспектофункции
им Я. В. Самойлова, Москва)

Для установления оптимальных условий быстрого разложения руд (обработкой кислотами или щелочами, сплавлением или спеканием и т. п.) необходимо изучить кинетику реакций методами физико-химического анализа в широком диапазоне концентраций и температур. При изучении таким путем скорости разложения апатита, кальцита и других минералов кислотами ранее были установлены общие закономерности, которые могут быть перенесены и на случаи, встречающиеся в аналитической практике. Средняя скорость разложения или количество разложенного вещества за постоянное время принимаются при этом за свойство системы, зависящее от состава реагирующего раствора или расплава. По экспериментальным данным строятся кинетические диаграммы состав — свойство, изохроны — изотермы растворения.

Скорость разложения в сложном гетерогенном процессе определяется (лимитируется) наиболее медленным его этапом, в большинстве случаев — диффузией продуктов реакции сквозь пограничный слой в раствор. Ввиду малой скорости диффузии продукты реакции накапливаются в пограничном слое, образуя насыщенный или близкий к насыщенному раствор. Скорость разложения в таком случае подчиняется классическим закономерностям и зависит от разности концентраций иона, определяющего диффузионный процесс в пограничном слое, $C_{нас}$ и в объеме раствора — C_0 .

$$v = k \frac{D}{\rho} (C_{нас} - C_0),$$

где D — коэффициент диффузии, ρ — толщина диффузионного слоя.

Характер кинетической диаграммы позволяет судить о том,

какой из диффундирующих ионов лимитирует разложение в целом.

Так, например, кинетическая диаграмма скорости разложения апатита смесью $H_3PO_4-H_2O$ по своему характеру аналогична диаграмме растворимости кальциевых солей в смеси $CaO-P_2O_5-H_2O$, возникающей в пограничном слое. Чем выше концентрация иона кальция в пограничном слое насыщенного раствора, тем скорее идет разложение минерала. Это показывает, что лимитирует разложение диффузия ионов кальция из пограничного слоя в массу раствора.

В ряде случаев разложение минералов задерживается отложением на поверхности пленок из твердых продуктов реакции. Кинетическая диаграмма имеет при этом свои характерные особенности.

Скорость разложения, возможно, зависит от степени проницаемости пленок. Многочисленны случаи полного прекращения начавшейся реакции разложения вследствие образования «самозалечивающихся» пленок. Такова, например, реакция разложения апатита насыщенными кислотными растворами $CaO-P_2O_5-H_2O$ в области концентраций P_2O_5 1—25%; она полностью прекращается вследствие образования тонкой пленки $CaHPO_4$ на поверхности.

Непроницаемые пленки малорастворимых веществ образуются в том случае, когда кристаллизация продуктов реакции протекает быстро и происходит в непосредственной близости от растворяемого твердого тела. Зависимость скорости зарождения и роста кристалла от пересыщения и температуры играет здесь решающую роль: она может быть описана в рамках общей теории конденсации Гиббса, Фольмера, Странского и Каншева.

Плохое разложение многих руд серной кислотой часто связано с образованием пленок сульфата на поверхности минералов. Таковы и пленки сульфата кальция на апатите. Даже кальцит, легко разлагаемый азотной и соляной кислотами, anomalно медленно разлагается в среде 45—55%-ной H_2SO_4 , вследствие образования плохопроницаемых пленок $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ и $CaSO_4$. Электронно-микроскопическая реплика поверхности, сделанная М. Е. Куперман и В. С. Янышевой, показывает при этом характерное плотное расположение кристаллов сульфата кальция параллельно грани кальцита, в то время как хорошо проницаемые пленки $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (получающиеся в несколько более разбавленных растворах) образованы нагромождением кристаллических игол, беспорядочно расположенных относительно поверхности травления. Выбор оптимальной концентрации применяемой серной кислоты имеет, таким образом, решающее значение.

Аналогичная зависимость имеет место при разложении глауконита и нефелина кислотами; оно сопровождается отложением пленок кремниевой кислоты, проницаемость которых зависит от состава и концентрации кислоты.

Резкое увеличение скорости разложения некоторых кальцийсодержащих минералов серной кислотой наблюдается в области концентраций 80—100%-ной H_2SO_4 вследствие образования хорошо растворимого кислого сульфата кальция $H_2[Ca(SO_4)_2]$ в пограничном слое. Быстрое разложение многих руд сплавлением с бисульфатами щелочей связано с хорошей растворимостью бисульфатов металлов в получаемом плаве, что предотвращает образование непроницаемых пленок.

Аналогичный процесс имеет место при спекании руд с $(NH_4)_2SO_4$ вследствие легко протекающей при 360° термической диссоциации этой соли до бисульфата аммония.

В ряде случаев ускорение реакции разложения твердых тел может быть достигнуто путем одновременного окисления или восстановления продуктов реакции. В качестве примера можно привести быстрое растворение TiO_2 при одновременном восстановлении Ti^{IV} до Ti^{III} в кислой среде. Это связано с образованием более растворимых солей Ti^{III} .

Уриводимые в докладе примеры показывают, что поиски быстрых методов разложения руд и минералов могут быть сейчас научно обоснованы. Серьезную помощь при этом оказывает знание веществ, возникающих в пограничном слое кристалл — расплав или кристалл — раствор.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ

Ю. А. Клячко

*(Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии, Москва)*

Вследствие многообразия форм нахождения газов в металлах для их анализа могут применяться различные методы. Современный этап развития этого отдела аналитической химии характеризуется значительным ростом экспериментальной техники и началом теоретического изучения основных аналитических процессов.

Главным методом определения газов в металлах является метод вакуум-плавления. Он позволяет одновременно определять все так называемые газы в металлах независимо от форм их нахождения.

В настоящее время выяснен ряд вопросов, относящихся к аппаратуре и методике вакуум-плавления. Печи сопротивления отнюдь не потеряли своего значения; советский и зарубежный опыт показывает, что при улучшении их термоизоляции они дают температуру порядка 2000° , а температура более $2100 - 2200^\circ$ вообще в анализе нежелательна. Областью высокочастотных индукционных печей остается определение газов в весьма чистых металлах, где содержание газов не превышает $10^{-3} - 10^{-4}\%$ вес.

Наиболее быстрый анализ выделенных из металла газов обеспечивается старым волюмометрическим способом. Однако точность анализа повышается при применении анализаторов по давлению с палладиевым фильтром для изоляции водорода. Заслуживает внимания возможность применения безртутного анализатора, предложенного недавно Р. Н. Рубинштейном

В методическом отношении наиболее существенны современные работы по улучшению метода вакуум-плавления путем: а) термодинамического расчета условий полнейшего выделения кислорода и азота из тех соединений, в которых они содержатся в металле; б) создания условий для устранения газопоглощения в аппаратуре получающимися металлическими возгонами.

Термодинамические расчеты позволяют определять условия температуры и вакуума для осуществления данного анализа, роль и состав ванны, значение углерода как восстановителя в процессе вакуум-экстракции. Результаты расчетов (Л. Л. Кунин, Е. М. Чистякова) и экспериментальные данные по определению газов в титане (С. Х. Сломан, Ю. А. Клячко, А. Г. Атласов, Е. М. Чистякова), по использованию платиновой ванны (Грегори, З. М. Туровцева и сотр.), о добавках никеля к железной ванне (В. А. Жабина), об определении азота по способу вакуум-окисления (Маро) — все эти работы свидетельствуют о больших возможностях термодинамического метода установления оптимальных условий вакуум-плавления. Однако имеющихся в настоящее время физико-химических данных не хватает для проведения многих необходимых расчетов.

Для устранения газопоглощения на металлических возгонах применимы конструктивные и физико-химические методы. Первые сводятся к обеспечению большой скорости откачки, употреблению крышек и т. д. Физико-химические методы заключаются в «маскировке» налета налетом легколетучего и плохо сорбирующего металла, в применении десорбирующего металла, в применении десорбирующего отжига налета (А. Г. Атласов), в правильном подборе металлических ванн (А. Г. Атласов, С. Х. Сломан, Грегори и др.). Далеко не исчерпаны возможности применения плавней, гильз-утяжелителей (Е. М. Чистякова), гильз-карбидообразователей (Захаров).

Ввиду особых физико-химических свойств водорода для него нашел применение метод вакуум-нагрева (Ю. А. Клячко, Ньюил). Этот метод отнюдь не является универсальным. При разработке методов вакуум-нагрева применительно к определенному металлу необходимо предварительное исследование полноты выделения водорода в зависимости от температуры (Ю. А. Клячко и Т. А. Изманова). В общем метод вакуум-нагрева неприменим для содержащих углерод металлов, образующих тугоплавкие карбиды.

Метод вакуум-плавления при указанных усовершенствованиях вполне пригоден для определения газов в тугоплавких металлах. Новые работы З. М. Туровцевой с ее сотрудниками показали путь для успешного применения этого метода также и к легкоплавким металлам: это путь раздельной отгонки ос-

новного металла и его газообразующих примесей. Применимость метода, однако, ограничена условием резкого различия между точками плавления металла и восстановления его соединений с неметаллами.

Другим перспективным общим методом определения газов в металлах является спектральный, разрабатываемый преимущественно в Советском Союзе (С. Л. Манделштам, О. Б. Фалькова, Н. С. Свентицкий, К. А. Сухенко, А. Н. Зайдель, Л. Н. Филимонов и др.).

Уже вошли в практику методы определения кислорода и азота в стали, водорода в титане и некоторых других металлах. Необходимы дальнейшие исследования с целью создания наиболее пригодной аппаратуры и по проверке и созданию надежных методов.

Спектральный метод не снимает необходимости в применении метода вакуум-плавления, так как нуждается в эталонах. Безэталонным (абсолютным) методом может быть метод вакуум-плавления со спектрально-аналитическим окончанием, разрабатываемый в ЦНИИЧМ. Безэталонным методом определения водорода является предложенный А. Н. Зайделем спектрально-изотопный метод. Однако он дорог в аппаратурном отношении и нуждается в предварительных исследованиях по вопросу изотопного уравнивания водорода с дейтерием в каждом данном металле. Разрабатываемые в настоящее время радиоактивные методы (на основе реакций (δ, n) , (n, D)) пригодны только для определения кислорода и малочувствительны.

Химические методы (водородный, хлорный, серный и др.) дают неполноценные результаты, зависящие от соотношения различных форм нахождения газов в металлах, и, кроме того, не достаточно универсальны.

Общим методом определения газов в форме фазово-дифференцированных включений (оксидов, нитридов, в перспективе и некоторых гидридов) является электрохимический метод. В настоящее время разработан (ЦНИИЧМ) наиболее точный вариант этого метода — электролитическое выделение фаз при контролируемом анодном потенциале. Предложена теория процесса анодного растворения металлов, которая позволяет подбирать электролиты для выделения малоустойчивых и устойчивых неметаллических и интерметаллидных фаз.

Нерешенным в методе фазового анализа сталей остается, в частности, вопрос о последующем разделении фаз в анодном осадке. Здесь имеет перспективы метод хлорирования остатка и некоторые другие химические методы, а также метод спектрального анализа с полым электродом и метод магнитного ядерного резонанса.

Для ряда химически активных металлов применим метод электролитического фазового анализа с неводным электролитом, предложенный Н. И. Блок.

Важной задачей развития рассматриваемой отрасли аналитической химии является создание общих методов комплексного определения газов в различных формах их состояния в металлах.

МЕТОД ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СОЖЖЕНИЯ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ МИКРОАНАЛИЗЕ

М. О. Коршун

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

В последнее время в периодической печати широко обсуждается вопрос о скоростных методах элементарного микроанализа органических веществ. Эти методы рассматриваются как передовые и перспективные. Признано, что в рамках классических методов Прегля нельзя анализировать многие соединения, которыми оперирует современная органическая химия (многоэлементные металлоорганические соединения, стеронды, соединения с большим числом конденсированных ядер, соединения, содержащие ангулярные метильные группы, высокомолекулярные соединения и т. д.).

Советские аналитики-органики внесли большой вклад в дело разработки скоростных методов микроанализов. В течение последних 10 лет ими создана серия оригинальных микрометодов одновременного определения нескольких элементов из одной навески органического соединения. Разработка этих скоростных методов и их успешное развитие могли быть осуществлены только благодаря использованию весьма плодотворного принципа предварительного пиролизического разложения вещества почти без доступа кислорода, которое предшествует окислению. При этом полнота окисления обеспечивается благодаря тому, что навеска не испаряется прямо в трубку для сожжения, а предварительно термически разлагается в ограниченной зоне (в пределах кварцевой пробирки), так что в трубку попадают не пары, а реакционноспособные продукты распада вещества, образовавшиеся при высокой температуре. Установлено, что для количественного окисления таких продуктов окисления вполне достаточно наличие лишь газообразного кислорода и нескольких (5—6) сантиметров нагретой до 900° зоны «пустой трубки» для сожжения.

В последнее время освоена новая техника анализа с гиль-

зой. При этом способе работы в трубку для сжигания вставляются те или иные простые приспособления с соответствующими поглотителями, в которых и происходит пиролизическое сжигание вещества и удержание некоторых элементов как за пределами зоны разложения, так и внутри ее. Эти элементы можно определить количественно одновременно с углеродом и водородом. Вне зоны разложения можно определить серу, хлор, бром, иод и ртуть. Элементы, дающие в результате сжигания остаток постоянного состава (как, например, фосфор, фтор, кремний, титан, цирконий, железо, бор, хром, германий, алюминий и многие другие), удерживаются непосредственно в зоне разложения.

Сочетание пиролизического сжигания с техникой работы в гильзах расширяет возможность одновременного определения до пяти элементов из одной навески в 4—8 мг. Например, в галонд- или серусодержащих фосфорорганических соединениях можно одновременно определить углерод, водород, фосфор и галонд или серу, в некоторых комплексных соединениях определяются из одной навески углерод, водород, фосфор, иод и медь или углерод, водород, хлор, железо и ртуть.

Развивая количественный органический элементарный микроанализ, советские микроаналитики-органики разрешили проблему одновременного определения нескольких элементов в весьма трудно анализируемых классах соединений, как, например, во фтор-, фосфор- и кремнийорганических соединениях, в металлоорганических соединениях, содержащих ртуть, олово, алюминий и т. д., а также в обширном классе органических соединений, содержащих титан и цирконий.

Одним из преимуществ одновременного определения элементов, помимо экономии вещества, времени и т. д., является возможность определения нескольких элементов в нестойких веществах. Сюда относятся в первую очередь вещества, содержащие титан и цирконий, триалкилалюминий, хлорсиланы, соединения с трехвалентным фосфором и многие другие.

Эффективность предварительного пиролиза при разложении органических веществ наиболее ярко и полно проявляется именно при скоростном определении углерода и водорода совместно с другими элементами, где не встречается затруднений даже при анализе соединений, трудно разлагаемых обычными методами. Он успешно применяется также при определении серы гидрированием, азота как окислением, так и гидрированием, а также при прямом определении кислорода.

Предварительный пиролиз вещества — это общий способ разложения, который должен применяться при любом скоростном методе органического элементарного микроанализа, основанном на разложении вещества в токе какого-либо газа.

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В КРЕМНИЙ- И БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В. А. Климова, Е. Г. Березницкая, Е. П. Меркулова
(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Химические свойства кремний- и борорганических соединений во многом аналогичны. Так, их окисление в ряде случаев сопровождается образованием соответствующих карбидов; при наличии в молекуле галонда термическое разложение может протекать с отщеплением галогенида кремния или бора; соединения, в которых галонд связан с кремнием или бором, очень легко гидролизуются и многие как кремний-, так и борорганические соединения быстро и на холоде окисляются кислородом воздуха. Поэтому разработка метода элементарного анализа этих классов органических соединений связана с преодолением сходных затруднений, а определение в них элементов, в конечном счете, может быть произведено по однотипным методикам.

В основу одновременного определения элементов в кремний- и борорганических соединениях положено скоростное сжигание в ненаполненной трубке Кремний или бор окисляются до соответствующих окислов и определяются в несгорающем остатке; галонд или сера (в виде иона галонда или сульфат-иона) улавливаются электролитически осажденным серебром при 450 и 550° соответственно и определяются по привесу серебра; водород и углерод определяются обычным методом.

Установлено, что образованию карбида кремния или бора препятствует галонд, находящийся в молекуле. С другой стороны, присутствие в зоне разложения воды катализирует образование карбида. Полное окисление без образования карбида, даже при наличии воды, происходит, если в сферу разложения поместить Cr_2O_3 или V_2O_5 , нанесенные на асбест, причем асбест играет не только роль носителя для указанных окислов, но служит еще и фильтром, задерживающим в зоне разложения образовавшиеся при сжигании мелкодисперсные окислы кремния или бора. При термическом разложении соединений с ма-

лым количеством водорода и высоким содержанием галоида происходит отщепление галогенидов кремния или бора. Разрушение последних в момент образования производится водой, специально добавляемой в зону разложения. Навески легко окисляющихся и гигроскопичных соединений берутся в атмосфере сухого азота.

Многие приемы, предложенные в указанных методах, оправдали себя также при анализе фосфор- и германий-органических соединений.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Э. Гельман, К. П. Глазова,
П. С. Шевелева, П. И. Ларина

(Институт элементоорганических соединений АИ СССР, Москва)

Элементарный анализ фторорганических соединений не может быть выполнен обычными методами в связи с их особой термической стойкостью и с необычайной агрессивностью фтора, которая в полной мере проявляется в жестких условиях разложения, необходимых для разрушения многих фторорганических соединений. Фтор, выделяющийся при сожжении органических веществ в кварцевой аппаратуре в виде фтористого водорода и четырехфтористого кремния, искажает результаты определений и портит аппаратуру.

При микроопределении углерода и водорода во фторорганических соединениях необходимо изолировать фтор путем удержания его в виде неорганического фторида соответствующим поглотителем, например оксидом металла в момент разложения вещества. В качестве поглотителя для фтора превосходно оправдала себя окись магния, которая в условиях пролитического сожжения по М. О. Коршун и В. А. Климовой количественно связывает фтор в зоне разложения при температуре 900—1000° в коротком слое (5—6 см). При этом достигается исключительно надежное определение углерода и водорода в разнообразных органических фторпроизводных. Анализ выполняется в кварцевой аппаратуре.

Достигнутое локализованное количественное поглощение фтора и разработанная техника помещения поглотителя во вставные пробирки и гильзы позволяют удалять после каждого опыта окись магния вместе с поглощенным ею фторидом магния из установки для сожжения. Тем самым создается возможность дальнейшего манипулирования с поглотителем с целью определения в нем фтора.

Для выделения фтора из находящегося в слое окиси маг-

ния фторида магния применено гидролитическое разложение последнего водяным паром при 1000° и доказано, что высокотемпературный гидролиз (так называемый «пирогидролиз») приводит к количественному превращению фторида магния в окись магния и фтористый водород. Разработаны условия количественного проведения процесса и установлена возможность применения для пирогидролиза окиси магния, содержащей фторид магния, наряду с платиновой трубкой также и никелевой трубки с вкладышем из платиновой фольги. Полученный фтористый водород поглощается водой и фтор определяется титрованием.

Таким образом, в результате сочетания элементарного микроанализа по М. О. Коршун с улавливанием фтора окисью магния и последующим пирогидролизом фторида магния, разработан метод одновременного микроопределения фтора, углерода и водорода из одной навески вещества. Метод применим к твердым, жидким и газообразным веществам, содержащим, кроме фтора, углерода и водорода, также азот, галоиды, серу, фосфор, бор, кремний и металлы, не образующие труднорастворимых карбонатов.

Поглощение фтора окисью магния и пирогидролитическое выделение фтора было использовано при микроопределении азота по Дюма в модификации Коршун и Чумаченко. Установлено, что таким путем можно определять фтор и азот из одной навески.

Введение в органический микроанализ пирогидролиза как аналитического метода является одним из путей дальнейшего расширения возможностей элементарного анализа фторорганических соединений, а также других многоэлементных органических соединений.

ОДНОВРЕМЕННОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ГАЛОИДОВ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Е. А. Бондаревская, М. О. Коршун

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

В основу метода положен принцип предварительного пирогидролитического разложения анализируемого вещества в атмосфере азота. Продукты предварительного пиролиза поступают на контактный слой платинированной или никелированной сажи, нагретый до 900°, где происходит количественное превращение содержащегося в них кислорода в окись углерода, а галоида --- в галондоводород. Последний, за пределами реакционной трубки, поглощается аскаритом и определяется весовым путем. Окись углерода, после окисления на окиси меди до двуокиси углерода, поглощается во втором аппарате с аскаритом и определяется также весовым путем. Так как для образования галондоводорода необходим водород, то при анализе веществ, не содержащих водорода или содержащих его в недостаточном количестве, к навеске прибавляют какой-либо углеводород. При анализе веществ, содержащих галоид в присутствии азота, для избежания ошибок вследствие образования летучего галогенида аммония, вместо весового определения галоида применяется титриметрическое с одновременным весовым определением кислорода.

Возможность одновременного определения кислорода и галоидов установлена впервые. Это сделало метод более универсальным.

**МИКРОМЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И АЗОТА
В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ В ТРУБКАХ
УМЕНЬШЕННОГО РАЗМЕРА ПОД ВАКУУМОМ**

П. И. Федосеев, М. С. Игнатьенко, Т. Е. Чернышова

*(Институт химии АН Туркменской ССР, Ашхабад;
Николаевский кораблестроительный институт)*

Одним из существенных недостатков всех предложенных методов количественного определения углерода, водорода и азота в органических веществах является то, что сжигание проводят в незамкнутой проточной системе. Это нередко приводит к вспышкам, проскокам недоокислившегося вещества в поглотительные аппараты, что искажает результаты анализа.

Принцип разработанных нами микрометодов определения С, Н и N заключается в пиролизическом разложении при 800—900° навески вещества (3—5 мг) в замкнутой вакуумированной трубке (1—5 мм рт. ст.) в присутствии окиси меди, в последующем выдерживании продуктов пиролиза вещества в замкнутой трубке в течение 3—10 минут, во время которого происходит завершение пиролиза и раскисление окислов азота, и, наконец, во впуск в сожигательную трубку кислорода (с целью дожигания продуктов пиролиза при определении С и Н) или двуокиси углерода (при определении азота) и в вытеснении образовавшихся CO_2 и H_2O в поглотительные аппараты (или N_2 в эвдиометрическую трубку или в азотомер).

Преимущество проведения анализа в замкнутой трубке под вакуумом состоит в следующем.

а) наиболее трудная часть анализа — испарение и пиролиз — проводится спокойно, без особого наблюдения аналитика и однообразно для любого вещества; вакуум создает идеальные условия для пиролиза;

б) любое вещество состава С, Н, О, N в таких условиях полностью превращается в уголь, углекислый газ, воду и элементарный азот;

в) вакуум-метод позволяет свести к минимуму и даже совершенно исключить образование при анализе таких продуктов, как CO , CN_2 и окислы азота, всегда искажающих результаты анализа;

г) метод определения азота дает возможность анализировать такие группы веществ (пикраты, пиказолин-я, гидразины, нитрилы и др.), которые другими известными методами анализируются с трудом и дают ненадежные результаты.

При разработке метода «микро-вакуум-сжигания» нами использована обычная аппаратура, применяемая в микроанализе. Однако в процессе работы мы пришли к выводу, что для навесок 3—5 мг целесообразно применять сожигательные трубки уменьшенных размеров длиной 350—400 мм и диаметром 3,5—4 мм (уменьшение объема трубки примерно в 10 раз по сравнению с трубками, обычно применяемыми в микроанализе). Такие трубки дешевле и доступнее.

Практика сжигания более чем ста органических веществ в маленьких трубках показала, что количественное определение С, Н и N в таких условиях дает более стабильные, хорошо сходящиеся результаты.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. П. Крешков

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

В области теории и практики неводного титрования уже достигнуты значительные успехи. Эти успехи обусловлены главным образом развитием химической теории растворов, фундаментальные основы которой заложены русской школой ученых-химиков во главе с выдающимся нашим соотечественником Д. И. Менделеевым. Внедрению в практику методов титрования в неводных средах способствовали экспериментальные физико-химические исследования свойств растворов различных веществ в жидких неорганических и органических неводных растворителях и в сжиженных газах.

Теория неводных растворов достаточно полно разработана Н. А. Измайловым, согласно которому поведение электролитов в неводных растворах зависит от ряда сопряженных динамических равновесий. В последнее время появились интересные работы, посвященные обсуждаемой теме. Назовем работы Новотного, Новак, Уайльда, Кандифа, Маркуиса, Кольгофа, Брукенштейна и многих других.

Органические растворители использованы нами для решения многочисленных и разнообразных аналитических задач, в частности, для: а) количественного определения неорганических и кремнийорганических соединений, не растворяющихся в воде; б) дифференцированного титрования смесей органических и кремнийорганических соединений; в) определения коррозийной активности некоторых силиконовых жидкостей.

Можно предвидеть, что в ближайшем будущем работы, связанные с анализом органических и кремнийорганических, равно как и других элементоорганических соединений в неводных растворах, будут всемерно расширяться и углубляться

МЕХАНИЗМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ И СУЛЬФОНОВ

Э. С. Левин, Н. А. Осипова

(Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей им. К. Е. Ворошилова, Москва)

Полярографическое восстановление группы сульфона ($-\text{SO}_2-$) уже исследовалось. На основе милликулометрических данных, относящихся только к 4,4'-дихлордифенилсульфону, был предложен механизм, опирающийся на предположение, что число расходуемых электронов $n = 4$. Этот механизм, однако, с химической точки зрения мало вероятен. На основе уравнения Ильковича было выведено, что в случае незамещенного дифенилсульфона и др. $n = 2$, что привело к существенно иному толкованию механизма. Из изложенного ясно, что ни одну из этих интерпретаций нельзя считать достоверной.

Настоящая работа была начата с опробования различных вариантов милликулометрического метода на веществах, для которых n известно. Разработаны прибор и методика, позволяющие определять n с ошибкой $\leq 10\%$. Ошибка получается обычно в сторону уменьшения, как и следует ожидать, учитывая обеднение раствора вблизи капилляра. Методом милликулометрии найдено (и впоследствии подтверждено методом кулометрии в большом масштабе), что в случае сульфонов, не содержащих хлора в ядре, $n = 2$

	n	
	Милли-Кулометрия	Кулометры
Дифенилсульфон	1,88	1,92
Дифенилсульфон-3,3-дисульфокислота	1,87	—
Дифенилсульфон	2,31	—

Ввиду того, что при электрохимическом восстановлении ароматических соединений, содержащих S и O, разными авто-

3*

рами был получен ряд веществ, для окончательного раскрытия механизма необходимо было идентифицировать продукты восстановления. Методические трудности помешали нам получить эти данные посредством электролиза при контролируемом потенциале, воспроизводящего (с некоторым приближением) условия полярографических опытов. До настоящего времени удалось при электролизе дифенилсульфона качественно идентифицировать бензолеульфиновую кислоту и фениловый эфир бензолтиосульфокислоты.

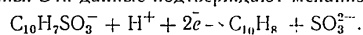
Восстановление сульфокислот нафталина на большом ртутном катоде с образованием сульфита обнаружено уже давно. Однако оно проводилось при неконтролируемом потенциале и при сильном выделении водорода, т. е. в условиях, в корне отличных от условий полярографического опыта. Недавно было показано, что нафталинсульфокислоты на фоне соли тетраацетиламмония дают характерные волны, предшествующие волне фен. Ряд особенностей полярограмм — несоответствие между числом волн и числом сульфогрупп, ненормально малая высота волн и др. — побуждали к более детальному изучению процесса восстановления, которое и было сделано в настоящей работе. При этом снова применялись методы милликулометрии и электролиза при контролируемом потенциале.

Прежде всего было установлено, что на каждую сульфогруппу расходуется два электрона.

	n	
	Милликулометры	Кулометры
1 нафталинсульфокислота	1,90	2,0
1,3,5,7-нафталинтетрасульфокислота	—	4,2

* Первая волна, отщепление двух сульфогрупп

Далее был проведен анализ продуктов электролиза. Для моносульфокислоты найдено нафталина 100%, а сульфита 87% от вычисленного значения. Для тетрасульфокислоты определено сульфита 87% от вычисленного значения, считая на две сульфогруппы. Эти данные подтверждают механизм



Зависимость тока в разных точках волны от высоты столба ртути соответствует теоретическому представлению для необратимого электродного процесса.

Раскрытие механизма позволило объяснить все особенности полярограмм. Отдельные волны на них соответствуют в одних случаях отщеплению одной сульфогруппы, в других случаях — двух сульфогрупп. Часто, но не всегда, вначале отщепляется α -сульфогруппы.

ПРИМЕНЕНИЕ ОБЫЧНОЙ И ПРОИЗВОДНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

А. Г. Поздеева

(Восточный научно-исследовательский углехимический институт, Свердловск)

Полярографический метод, широко известный в металлургии и других отраслях науки и техники, в мировой практике коксохимического производства до недавнего времени не применялся. Лишь в 1948 г. в Восточном научно-исследовательском углехимическом институте впервые было начато полярографическое исследование коксохимических продуктов.

За это время мы исследовали более 20 органических веществ, разработали 16 методик анализа, которые в настоящее время внедряются в практику контроля производства, а также для исследовательских работ института.

Подробное полярографическое исследование чистых пиридиновых оснований — пиридина и некоторых его гомологов (α, β, γ -пиколинов, 2,4-лутидина, 2,6-лутидина) — позволило сделать основные выводы о возможности использования полярографических кривых (волн и максимумов) для количественного анализа.

На искусственных смесях разработаны методики полярографического определения пиридиновых оснований в прямом коксовом газе в маточном растворе сатуратора и в аммиачных водах, которые позволяют анализировать газ методами обычной и производной полярографии с точностью от 0,3 до $\pm 7\%$ (относительных), маточные растворы — с точностью от 1,0 до $\pm 6\%$ (относительных), а аммиачные воды — методом производной полярографии — с точностью от 1 до $\pm 7\%$ (относительных). Продолжительность анализа газа 1½—2 часа, маточного раствора — 50—60 минут, аммиачных вод — 60—70 минут.

Предложены новые экспериментально обоснованные методы измерения высоты максимумов на производных полярнограммах.

Представленная работа выполнена на автоматическом электронном интегро-дифференцирующем полярнографе ЭП-312 (конструкция ЦЛА) методами обычной и производной полярнографии.

НОВАЯ МЕТОДИКА РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

З. Х. Абидова, Г. Х. Ходжаев

(Институт химии АН Узб.ССР, Ташкент)

Рассмотрение литературных данных по установлению индивидуального углеводородного состава нефтепродуктов указывает на отсутствие единой, достаточно разработанной химической методики исследования углеводородного состава, которой можно было бы пользоваться хотя бы при исследовании только ароматических углеводородов.

Как известно, при окислении ароматических углеводородов в зависимости от их строения получают ароматические кислоты различной основности.

Метод анализа смеси одно- и двухосновных кислот не дает хороших результатов, а для смесей одно-, двух- и трехосновных кислот — еще не разработан.

Основываясь на данных эксперимента по растворимости ароматических кислот и их производных в различных растворителях, нами после неоднократных вариантов была разработана новая методика разделения смеси одно-, двух- и трехосновных ароматических кислот.

Методика заключается в использовании различных органических растворителей для отделения более легко растворимых кислот и их производных от трудно растворимых.

Бензойная кислота растворяется в хлороформе, *m*-фталевая кислота отмывается горячей водой, *m*-фталевая кислота осаждается из горячего водного раствора охлаждением до +20°, тримезиновая кислота отделяется от оставшихся кислот в виде триметилового эфира, 1,3-диметиловый эфир гемимеллитовой кислоты путем гидролиза превращается в чистую кислоту, а диметиловый эфир *o*-фталевой кислоты и триметиловый эфир тримеллитовой кислоты превращаются в имиды этих кислот и растворением имида тримеллитовой кислоты в воде определяется количество имида *o*-фталевой кислоты.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ РЕАКЦИЕЙ С АМИНАМИ

Л. И. Петрова, Е. И. Повикова, А. Б. Скворцова

(Всес. научно-исследовательский институт
синтетических и натуральных душистых веществ, Москва)

Реакция между альдегидами и аминами, приводящая к образованию, как правило, англов или шиффовых оснований $R-CHO + H_2NR_1 \rightarrow RCH=NR_1 + H_2O$, была предложена Шиффом для количественного определения первичных аминов по количеству выделенной воды. В 1953 г. опубликованы две работы, в которых использована эта реакция для определения ароматических альдегидов. Количество альдегида измеряется по расходу амина, определяемого титрованием. Нами найдены условия определения также и алифатических альдегидов. Для контроля хода реакции целесообразнее измерять количество воды титрованием по К. Фишеру, а не количество израсходованного амина.

Выбор амина для реакции с альдегидами обуславливается двумя факторами: амин должен достаточно быстро вступать в реакцию с альдегидами и не иметь высокой константы диссоциации, чтобы не мешать непосредственному титрованию раствором К. Фишера реакционной смеси, где амин находится в избытке. Наиболее удобными оказались ангиллин и *o*-толуидин.

Ароматические альдегиды реагируют с *o*-толуидином количественно сразу после добавления бензольного раствора амина, и вода, выделяющаяся при реакции, может быть оттитрована раствором К. Фишера непосредственно в реакционной смеси. Часть же альдегидов, например, энантол, цитраль, α -метил-*n*-изопропил коричный, метил-понилацетальдегид тоже реагируют количественно, но значительно медленнее при постепенном титровании воды.

Для определения алифатических альдегидов мы предлагаем несколько иной путь, а именно, количество выделяющейся

при реакции воды определять после отделения ее от реакционной смеси перегонкой с бензолом. Как показал опыт, вода количественно собирается в приемнике при условии полной перегонки всего взятого в качестве растворителя бензола и только в присутствии применяемого для реакции амина.

Применение метода с отгонкой воды показало, что реакция с аминами протекает количественно для всех изученных альдегидов — алифатических и ароматических и может быть использована в качестве метода определения этих альдегидов. Так как этот метод представляет особый интерес для анализа смесей, содержащих наряду с альдегидами и кетоны, мы проверили и отношение кетонов к аминам в найденных условиях определения. Среди изученных кетонов различного строения не реагируют с ангиллином и *o*-толуидином следующие: ацетон, метилэтилкетон, дигентилкетон, ацетофенон и его заместители, кетоны с двойной связью в α -положении к кетогруппе, например: ионон, метилнононы, бензальацетон, динизальацетон, камфора, бензофенон. Ментон не реагирует, но циклопентанон и циклогексанон реагируют с аминами, выделяя воду.

В присутствии всех перечисленных кетонов, кроме циклопентанона и циклогексанона, определение альдегидов производится по разработанному нами методу, однако ацетон и метилэтилкетон мешают непосредственному титрованию воды реактивом К. Фишера; в присутствии этих кетонов определение ведут также в условиях предложенного метода, при этом ацетон и метилэтилкетон полностью отгоняются с бензолом. В отгоне количество кетона определяют окислением, а количество альдегидов — по разности между общим содержанием карбонильных соединений, определенных также окислением.

**ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЙ ХЛОР**

Л. И. Киркина, Л. И. Беленький,
М. Е. Казанская, А. А. Копьев

*(Научно-исследовательский институт
хлопчатобумажной промышленности, Москва)*

В связи с синтезом для целей беления новых соединений, содержащих активный хлор, возникла задача сравнительной оценки этих соединений и их смесей. Целесообразным оказалось применение оптических, в частности, спектрофотометрических методов, так как в отличие от химико-аналитических приемов они обеспечивают возможность дифференцировать активный хлор различных химических соединений.

Исследование чистых и технических препаратов осуществлялось при помощи кварцевого спектрофотометра в диапазоне 212—400 м μ . Для ряда спектрофотограмм вычислены величины удельного поглощения. Объектами изучения служили растворы гипохлоритов лития, натрия, кальция, бария, хлорита натрия, хлорамминов Б и АТ, а также хлорная вода, бромная вода, монохлормочевина. Каждое из названных веществ характеризуется специфическим спектром поглощения, и растворы подчиняются закону Бера, если находятся в условиях (рН), отвечающих их устойчивости. Максимумы полосы поглощения находятся для гипохлоритов, хлорита, хлораммина Б, хлораммина АТ, хлорной воды, монохлормочевины соответственно при 292, 260, 265, 230, 227 и 245 м μ .

Для различных гипохлоритов положение максимума поглощения не меняется, но удельное поглощение возрастает пропорционально молекулярному весу соединения.

Существенное значение имеет для спектра поглощения величина рН растворов. В случае гипохлоритов подкисление снижает величину удельного поглощения. Растворы хлораммина Б характеризуются появлением при подкислении новой от-

четливой полосы поглощения; хлорамин АТ претерпевает bathochromный сдвиг полосы поглощения. Спектр поглощения монохлормочевины резко изменяется при подщелачивании и становится близким по структуре к спектру раствора хлораммина Б; процесс оказывается обратимым.

Спектрофотометрическим путем оказалось возможным контролировать процесс хлорирования мочевины. Было констатировано изменение характера спектрофотограммы после введения 59% хлора и отсутствие пропорциональности между поглощением и концентрацией реактива в концентрированных растворах.

В целом работа показала, что спектрофотометрический метод при учете величины рН и использовании спектрофотограмм образцов предполагаемых компонентов дает возможность контролировать растворы, содержащие активный хлор, лучше, чем химико-аналитические методы

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В. И. Кузнецов

*(Институт геохимии и аналитической химии им В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)*

Большая часть публикуемых в настоящее время работ по неорганическому анализу связана с использованием органических реагентов. В основном эти исследования имеют в виду обеспечение высокой избирательности, точности и чувствительности определений. Разрабатываемые экспресс-методы иногда противопоставляются физико-химическим методам анализа. Чаще, однако, чисто химические методы создаются для определения таких элементов, где физико-химические методы почему-либо непригодны. Усиливается стремление выполнения предварительной химической подготовки для окончания анализа спектральными или полярографическими методами. Увеличивается использование в исследовательских работах меченых атомов, приемов физико-химического анализа и разнообразных физических исследований: рентгеноструктурных, магнетохимических, метода протонного резонанса и других.

Теоретические исследования выполняются большей частью в направлении определения состава и зависимости прочности образуемых органическими реагентами комплексных соединений от структуры реагента. Для этих целей и для аналитического применения исследуется очень много аналогов уже известных реагентов. Продолжается изучение и открываются новые случаи применения хорошо известных реагентов, например: дитизона для определения теллура, *o*-фенантролина для определения рутения, висмутнола для определения палладия или фениларсоновой кислоты для определения германия. Наряду с этим публикуется много работ, основанных на комбинации давно известных случаев применения хорошо известных

реагентов. Часто такие комбинации представляют собой упрощенные частные методы анализа, пригодные только для тех объектов, для которых они предназначены.

К сожалению, по органическим реагентам публикуется немало результатов исследований, особенно новых реагентов, которые иногда свидетельствуют также и о плохом знакомстве авторов этих работ с имеющимся в литературе материалом. Много таких исследований посвящается попыткам нахождения аналитического применения для разнообразных органических соединений, имеющих различные технические применения. Чаще всего исследуются красители, фармацевтические препараты, фотоматериалы, синтетические моющие средства, разнообразные растворители.

Новые реагенты. Сильно проявляется подражание уже известным реагентам. Описано большое число азосоединений, содержащих давно известные атомные группировки. Все такие реагенты дают цветные реакции в соответствии с давно установленными теоретическими положениями. Для многих ценных реагентов, таких, как 8-оксихинолин, дитизон, диэтилдитиокарбаматы, комплексон-III, диметилглиоксим, арсеназо и ряда других, описаны многие аналоги. Некоторые из таких аналогов оказались лучше родоначальника. Например, вместо диэтилдитиокарбаматов удобнее применять пирролидиндитиокарбаматы.

Принципиально новые реагенты описаны в меньшем количестве. Ценными являются металлоорганические соединения (например, тетрафенилборнатрий) и соединения гетероциклического ряда (индикатор 1-(2-пиридиллазо)-2-нафтол, цинковые красители).

Способы концентрирования и разделения элементов. Для выделения группы элементов практикуется осаждение смесью нескольких реагентов.

Интенсивно ведутся работы в области органических соосаждителей, эффективно используемых для выделения особо малых количеств элементов из чрезвычайно разбавленных растворов.

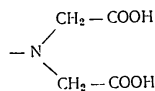
Быстро развивается теория и практика экстракционного извлечения элементов. Расширяется гамма применяемых растворителей и ионов, в виде которых экстрагируются элементы (например, фторидные комплексные анионы типа BF_4^- и др.).

Широкое применение нашли органические ионообменители. Много работ публикуется по осаждению методом «возникающих реагентов» («осаждение из гомогенных растворов»).

Способы определения. Описано много новых колориметрических методов определения с такими реагентами,

как разнообразные азосоединения, включая реагенты горюч. арсеназо, стильбазо, эриохромсиничерные, с реагентом фенилфлюороном и его аналогами и многими другими. Быстро развиваются экстракционно-колориметрические методы определения с использованием метилвиолета, родаминов и др.

Очень много работ публикуется по комплексонометрическим методам определения различных элементов. Синтезировано большое число новых комплексонометрических индикаторов, из которых особенно интересны содержащие группировку



(комплексонфталенин, кислелолоранж)

Интенсивно развивается аскорбинометрия и хлорамнометрия.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ ОКСИМАТОВ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

В. М. Пешкова, В. М. Бочкова

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Работы Л. А. Чугаева по исследованию свойств α -диоксимов и их комплексных соединений послужили основой для широкого развития теории действия органических реактивов. Соединения α -диоксимов с металлами являются предметом всестороннего исследования до настоящего времени.

Монооксимы и диоксимы образуют с металлами несколько типов соединений. Наиболее распространенной является группа внутрикомплексных соединений, которую образуют α -диоксимы, монооксимы дикетонов и гидроксидоксимы.

Монооксимы обладают меньшей селективностью по сравнению с диоксимами и дают, в отличие от диоксимов, внутрикомплексные соединения с ионами Cd^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} .

Длительное исследование соединений никеля, кобальта и меди с рядом оксимов позволило сделать теоретические обобщения о влиянии строения молекулы оксима на устойчивость образующихся внутрикомплексных соединений, характеризуемых константами устойчивости, определенными по методу Бьерума.

Исследование большого числа моно- и диоксимов показывает, что они являются очень слабыми кислотами. Сравнение констант диссоциации диоксимов алифатического ряда: метилдиоксима, диметилдиоксима и метилэтилдиоксима, приводит к выводу, что константа диссоциации соединений уменьшается по мере удлинения углеводородной цепи скелета. Это объясняется индукционным эффектом, который наиболее сильно сказывается при замене водорода у несимметричного метилдиоксима ($pK_D = 12.1$) на метильную группу у диметилдиоксима ($pK_D = 12.8$) и меньше при замене метильной группы на этильную у метилэтилдиоксима ($pK_D = 12.9$). Замена водорода

второй группы на метильную группу у эфира диметилдиоксима не сказывается заметным образом на константе диссоциации реагента. Замена метильного радикала на фенильный оказывает заметное влияние на подвижность водорода оксимной группы и α -бензилдиоксим является более сильной кислотой ($pK_D = 12,0$), чем диметилдиоксим, так как радикал фенил обладает меньшим индукционным эффектом по сравнению с метильной группой; фенилдиоксим ($pK_D = 11,9$) — более сильная кислота, чем метилдиоксим. Метоксигруппа в паре-положении еще более увеличивает отрицательный индукционный эффект и α -анизилдиоксим является еще более сильной кислотой ($pK_D = 11,5$).

У диоксимов группы тетрагидрофурана диссоциация по иону водорода уменьшается при замене у ядра метильных групп на этильные. Монооксимы α -дикетоннов являются более сильными кислотами, чем соответствующие диоксимы, примерно в 10 раз.

Нитроэнафтолы — наиболее сильные кислоты из рассматриваемых соединений, так как система нафталиновых колец обладает сопряженными связями и электронная плотность в системе выравнивается.

Определение констант устойчивости комплексных соединений меди, никеля и кобальта с оксимами показало, что комплексные соединения указанных элементов с диоксимами более устойчивы, чем соответствующие соединения с монооксимами дикетоннов.

Из диоксимов наиболее прочные комплексные соединения дают симметричные диоксимы. По устойчивости комплексных соединений диоксиматов их можно расположить в ряд: диоксимат 1,2-циклогександиона > α -бензилдиоксимат > этилметилдиоксимат > диметилдиоксимат > фенилдиоксимат > метилдиоксимат > анизилдиоксимат > α -фурилдиоксимат.

Как у диоксиматов алифатического ряда, так и у диоксиматов с радикалами циклического строения прочность комплексных соединений с метилами прямо пропорциональна прочности протонных комплексов.

Все исследованные комплексные соединения имеют состав MA_2 . Для соединений железа (II) и кобальта, для которых характерно координационное число 6, возможен состав $MA_2 \cdot 2a$

ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛАРСОНОВЫХ И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А. П. Портнов

(Одесский фармацевтический институт)

Заместители, усиливающие электронную плотность в кислотном остатке, уменьшают растворимость солей ариларсоновых кислот, а заместители, оттягивающие электроны от кислотного остатка, вызывают противоположный эффект. Влияние этого эффекта так велико, что он перекрывает некоторые другие факторы, влияющие на растворимость. Так, например, группы NH_2 и OH способны образовать стойкие сольваты, однако введение их в молекулу фениларсоновой кислоты не только не увеличивает растворимости соответствующих солей, но и уменьшает таковую. Такая же зависимость растворимости солей арсоновых кислот от влияния заместителей установлена и при изучении арилкарбоновых кислот.

В настоящее время изучается влияние заместителей на растворимость солей арилфосфиновых кислот и возможности применения их как реактивов в неорганическом анализе.

Разработан титриметрический метод определения алюминия с применением *m*-окси-*m*-нитрофенилфосфиновой кислоты, основанный на его осаждении в виде соли *m*-окси-*m*-нитрофенилфосфиновой кислоты и бромометрическом определении *m*-окси-*m*-нитрофенилфосфиновой кислоты. Разработан также титриметрический метод определения висмута посредством *m*-окси-*m*-нитрофенилфосфиновой кислоты в присутствии сывнца

НОВЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ

Р. П. Застовский, Ю. И. Вайнштейн,
П. М. Дятлова, В. Я. Темкина, П. Д. Колпакова

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реактивов, Москва)*

Изучено влияние гетероциклического триазинового цикла на комплексообразующую способность комплексонов на примере еще не описанных в литературе меламина триуксусной и 2-окси-4,6-диамин триазинтетрауксусной кислоты, соответственно синтезированных из хлористого цианура, гликоля и иминодиуксусной кислоты.

Полярнографическим методом показано, что меламина триуксусная кислота в широком интервале значений pH образует комплексные соединения со свинцом, кадмием, кобальтом, таллием, медью, висмутом, железом и барием.

2-окси-4,6-диамин триазинтетрауксусная кислота образует ряд комплексонов с катионами. Особенно интересны в полярнографическом анализе комплексные соединения с цинком, никелем, свинцом, кадмием, кобальтом, медью, висмутом, бериллием, титаном и железом. Определены константы нестойкости указанных выше комплексов.

С целью изучения влияния заместителей в бензольном кольце фенил-иминодиуксусной кислоты на комплексообразующую способность комплекса синтезирована *o*-арсонофенил-иминодиуксусная кислота.

Показано влияние арсоновой группы на комплексообразование с тяжелыми металлами. Орто-арсонофенил-иминодиуксусная кислота образует прочное, нерастворимое, комплексное соединение со свинцом, что имеет аналитическое значение.

Исследована комплексообразующая способность парафуксингексауксусной кислоты с редкоземельными элементами — неодимом, празеодимом, самарием, гадолинием, лантаном, церием, иттрием и ураном. Полярнографическое исследование восстановления этих катионов на фоне иодида тетраэтиламмония

и бромиды тетраэтиламмония показало, что они восстанавливаются одноступенчато при 1,5—2 в. Добавление *n*-фуксингексауксусной кислоты к растворам указанных элементов приводит к образованию комплексонов, при этом волны восстановления большинства из них исчезают за исключением неодима, гадолиния и лантана. Волны восстановления последних элементов хорошо выражены и могут быть использованы для их количественного определения.

По данным Я. А. Фалкова, комплексы с неодимом, церием, иттрием и лантаном имеют следующий состав: $Me_3(ПФГ)_3$ и $Me_4(ПФГ)_3$ (ПФГ — анион *n*-фуксингексауксусной кислоты).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ВОЗНИКАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, К. П. Литвин

[Московский государственный университет им М. В. Ломоносова]

Одной из самых ответственных операций весового метода анализа является осаждение. Применяя обычные осадители и соблюдая специфические условия для осаждения, получить чистые осадки не всегда удается, так как наблюдается соосаждение (адсорбция, окклюзия).

Гораздо лучшие результаты получаются, если осаждение проводить такими органическими реактивами, которые сами по себе готовых ионов-осадителей не содержат, но они возникают в растворе постепенно, по мере прохождения гидролиза органического соединения. В иностранной литературе такой способ называют «осаждением из гомогенного раствора». За последние 20 лет опубликовано много работ, показывающих большие преимущества этого метода.

Медленное возникновение ионов-осадителей не является единственно возможным способом уменьшения скорости формирования кристаллов осаждаемой формы. Можно подобрать такие органические реактивы, которые с осаждаемым катионом будут образовывать растворимые нестойкие комплексы и таким образом они будут постепенно поступать в раствор. В аналитической практике мешающие ионы обычно маскируют, связывая их в достаточно стойкие, но растворимые комплексные соединения. Мы полагаем, что проведение осаждения в присутствии органических соединений, образующих с ионами металлов растворимые комплексные соединения, не ограничивается только предотвращением их выделения в осадок. Несомненно, все имеющиеся ионы металлов связываются в комплексные соединения, обладающие различной константой нестойкости.

Двусторонняя, постепенная «подача» осаждаемого и осаждающего ионов значительно понижает скорость формирования

кристаллов, полностью устраняет локальный (местный) избыток осадителя, что, несомненно, способствует улучшению качества осаждаемой формы.

Таким образом, подбирая условия, регулирующие скорость поступления как ионов-осадителей (из органического реактива), так и осаждаемых ионов (из растворимого комплексного соединения), можно добиться не только осаждения того или иного иона с целью его определения, но и достигнуть практически полного разделения ряда ионов, произведения растворимости которых для данных осадков очень близки. Такой способ осаждения мы называем «методом возникающих реагентов».

Поскольку осаждение «методом возникающих реагентов» проходит в присутствии избытка органических реактивов, представляющих неполярное вещество, то следует учитывать понижение растворимости образующихся осадков, увеличение скорости его образования за счет высаливающего действия. Следовательно, «метод возникающих реагентов» может значительно сократить продолжительность каждого определения и улучшить методику проведения весового анализа. Ранее было показано, насколько улучшается метод определения бария, стронция и кальция, если проводить их осаждения диметилсульфатом в присутствии глицерина, сахара. Значительно лучшие результаты получены при осаждении бария диметилсульфатом и бис-изопропилфосфиновой кислотой, являющейся комплексообразователем. Как показали опыты, алкилфосфиновые кислоты, подобно комплексоу-III, образуют со многими металлами комплексные соединения, и они могут быть использованы в анализе как фосфорсодержащие комплексоны.

Разработаны методы определения кальция и стронция осаждением их в виде сульфатов диметилсульфатом и диоксаном. Диоксан в данном случае является комплексообразующим веществом и влияет на процесс осаждения как неполярный растворитель. Разработан экспресс-метод анализа извести и глины; содержание кальция определяется по весу плугидрата сульфата кальция.

Значительно упрощается определение кальция и бария при совместном присутствии осаждением их диметилсульфатом из диоксано-водных растворов.

Разработаны методы определения кальция диметил- и диэтилоксалатом, а также определение магния триэтилфосфатом

**ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕНОВОДОРОДА И РЕАКТИВОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СЕЛЕНОПНУЮ (=C=Se) ГРУППУ
В АНАЛИЗЕ**

А. Т. Пилюпенко

(Киевский государственный университет им Т. Г. Шевченко)

Сульфиды многих металлов менее растворимы и более интенсивно окрашены по сравнению с гидроокисями и окисями этих металлов. Этим объясняется широкое применение сероводорода в аналитической практике.

Селеноводород также образует малорастворимые соединения со многими тяжелыми металлами. Поляризуемость иона Se^{2-} значительно выше поляризуемости сульфидного и кислородного ионов, чем и объясняется значительно более интенсивная окраска селенидов по сравнению с соответствующими окисями и сульфидами.

Таким образом, применение селеноводорода в анализе во многих случаях может привести к увеличению чувствительности реакций. Известно, что из-за малой устойчивости и высокой токсичности селеноводород редко применяется в анализе. В связи с этим В. И. Кузнецов рекомендовал «возникающий» реактив, способный к образованию селенидов металлов. Для рационального применения подобных «возникающих» реактивов, а также для предвидения реакций тяжелых металлов с реактивами, содержащими селенопную и селенольную группы, необходимо знать произведения растворимости селенидов металлов. Значение последних пока не установлено.

Нами качественно изучена относительная растворимость селенидов металлов по сравнению с сульфидами. Результаты опытов показали, что селениды висмута, меди, никеля и кобальта более растворимы, чем их сульфиды. Селениды цинка, свинца, кадмия и серебра, наоборот, менее растворимы по сравнению с их сульфидами. Отсюда можно сделать вывод, что при переходе от сульфидов металлов к селенидам уменьшается круг металлов, селениды которых менее растворимы

по сравнению с их сульфидами, т. е. при переходе от окисей к сульфидам, а затем к селенидам металлов увеличивается специфичность реакций на тяжелые металлы.

В качестве аналитического реактива, содержащего селенопную группу, нами изучена селеномочевина. В совместной работе с И. П. Середою было показано, что селеномочевина — более чувствительный реактив на висмут, чем сероводород.

Исследование селеномочевинны как аналитического реактива показывает, что селеномочевинна имеет ряд преимуществ при определении теллура. Изучен состав и условия образования селеномочевинного комплекса теллура и разработана методика определения теллура с помощью селеномочевинны.

Совместно с И. П. Середою изучены реакции между платиновыми металлами и селеномочевинной. При этом показано, что кривые поглощения селеномочевинных комплексов платиновых металлов сдвинуты в более длинноволновую область по сравнению с соответствующими тиомочевинными комплексами. Изучен состав окрашенных селеномочевинных комплексов платиновых металлов и условия их образования.

Исследования показывают, что селеномочевину можно рекомендовать в качестве реактива для фотометрического определения осмия и рутения.

Селеномочевинные комплексные соединения тяжелых металлов сопоставлены с соответствующими тиомочевинными и мочевиными комплексами. При этом выяснена роль атомов селена, серы и кислорода при образовании селеномочевинных, тиомочевинных и мочевиных комплексов тяжелых металлов.

ГАЛОХРОМОМЕТРИЯ — НОВЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. И. Чернеев

*(Астраханский технологический институт
рыбной промышленности и хозяйства)*

Межмолекулярные соединения галохромного типа присущи всем органическим соединениям, в состав которых входят группы атомов $>C=O$, $-N=O$, $-N=N-$, $>C=N-$, $>C=C<$. Указанные группы атомов содержат легкоподвижные π -электроны; сочетание этих групп с системой сопряженных связей (ароматического или ациклического типа), а также возможность перехода в ионное состояние приводит к возникновению интенсивных полос поглощения в видимой области спектра.

Молярные коэффициенты поглощения галохромных соединений имеют высокие значения, что обеспечивает высокую чувствительность аналитических реакций. Максимумы полос поглощения могут при соответствующем подборе красителей находиться практически в любой части видимого спектра. Это обстоятельство весьма важно при выборе красителя в качестве аналитического реактива.

Из литературных данных и наших опытов с очевидностью следует, что многие азокрасители, трифенилметановые соединения, оксиантрахиноны и ряд других органических соединений в условиях образования галохромных соединений выступают как восстановители для $KMnO_4$, K_2CrO_4 , HVO_3 , $Ce(SO_4)_2$, $KBrO_3$ и как окислители для $SnCl_2$, $FeSO_4$, $TiCl_3$ и т. д.

В результате протекания окислительно-восстановительных реакций интенсивность окраски галохромных соединений убывает пропорционально количеству прибавляемого неорганического окислителя или восстановителя. Построением калибровочного графика решается вопрос количественного определения окислителя или восстановителя. Многие реакции окисления — восстановления протекают стехиометрически.

Подбор красителя с определенным окислительно-восстановительным потенциалом делает возможным определение одного окислителя в присутствии другого.

По избытку неорганического окислителя возможно количественное определение неорганического восстановителя.

Так как количественное определение окислителей или восстановителей сводится к измерению оптической плотности галохромного соединения, автор предлагает называть этот метод галохромометрией.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

И. П. Алимарин, Г. Н. Билимович

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АИ СССР, Москва)

Метод изотопного разбавления, как известно, дает возможность при неполном выделении исследуемого элемента количественно его определять, что весьма ценно в отношении элементов, для которых нет удовлетворительных количественных методов определения. Основное требование при этом — высокая чистота выделенных препаратов. Наиболее целесообразно применять этот метод к трудноразделяемым элементам со сходными свойствами, где чистота и количественное выделение взаимно исключают друг друга.

В связи с этим в нашей работе мы применили метод изотопного разбавления к определению следующих пар элементов. Nb — Ta, Ta — Zr, Ta — Ti, Nb — Zr. Для осаждения ниобия и тантала нами впервые были применены органические производные селенистой кислоты, в частности, аммонийная соль бензолселениновой кислоты — $C_6H_5SeO_2NH_4$.

Подробно изучено осаждение ниобия и тантала в присутствии различных комплексообразующих веществ (винная, лимонная, щавелевая, триоксиглутаровая, аскорбиновая кислоты) с добавлением минеральных кислот (HCl, H_2SO_4) и в отсутствии их. Разделение ниобия и тантала и отделение их от других элементов производилось из лимоннокислой среды. Разработаны методики разделения Nb — Ta, Nb — Zr, Ta — Zr, Ta — Ti и количественного определения ниобия и тантала методом изотопного разбавления с использованием радионуклидов Nb^{95} , Zr^{95} , Ta^{182} . Титан определялся фотометрически. Чистота выделенных препаратов контролировалась постоянством удельных активностей выделенных соединений. Методика разделения ниобия и тантала опробована на образцах сплавов.

Осадки ниобия и тантала с бензолселенинатом аммония

изучались при помощи электронной микроскопии и термогравиметрическим путем. Нами было также проведено изучение состояния ионов ниобия и тантала в лимоннокислой среде методом ионного обмена и при помощи электрофореза.

С целью выделения и определения малых количеств ниобия и тантала было изучено их соосаждение с рядом органических соосаждителей.

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛДИТНОФOSФОРНЫХ КИСЛОТАХ
КАК АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТАХ

А. И. Бусев, М. И. Иванюгин

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Сравнительное изучение химических реакций диалкил- и диарилидтинофосфорных кислот с различными элементами, следуя периодическому закону Д. И. Менделеева, с учетом требований, предъявляемых к реакциям аналитической химии, позволяет выявить ряд общих закономерностей относительно растворимости образующихся соединений и их окраски.

На примере диалкил- и диарилидтинофосфорных кислот как аналитических реагентов могут быть сформулированы принципы научной классификации аналитических методов.

Диалкил- и диарилидтинофосфорные кислоты позволяют разработать простые, быстрые и точные методы разделения (и определения) ряда сходных по свойствам элементов. В виде примера могут быть названы следующие:

- а) отделение кадмия от цинка и многих других элементов и определение кадмия при помощи диэтилдтинофосфата никеля;
- б) определение свинца в присутствии бария, кальция, алюминия, бериллия, магния и многих других элементов титриметрическим методом;
- в) определение палладия титриметрическим, фотометрическим и гравиметрическим методами в присутствии платины и многих других элементов;
- г) выделение и фотометрическое определение следов платины из сложных по составу объектов при помощи диэтилдтинофосфата двухвалентной ртути, определение таким путем следов платины в иридии, родии и палладии;
- д) определение следов меди в сложных по составу природных и промышленных материалах.

Имеющийся материал показывает, что диалкил- и диарилидтинофосфорные кислоты, в особенности диэтилдтинофосфорная

кислота в форме ее никелевой соли, представляют ценные аналитические реагенты. Названная группа реагентов заслуживает дальнейшего систематического изучения. Имеются основания считать, что при этом будут получены принципиально новые результаты для теории и практики органических аналитических реагентов.

О ВОЗМОЖНОСТИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ КРАСИТЕЛЕЙ

В. П. Живолицев

(Пермский государственный университет им. А. М. Горького)

Красители, образующие малорастворимые соединения с ионами тех или иных элементов, могут быть использованы для разработки не только весовых, но и титриметрических методов определения ряда элементов. Высокая интенсивность окраски растворов красителей дает возможность применять очень разбавленные рабочие растворы и титровать такие малые количества элементов (0,1—2%), которые трудно или невозможно определять с достаточной точностью обычными титрантами.

Из красителей особого внимания заслуживают те, которые в процессе солеобразования резко изменяют цвет и небольшой избыток которых легко констатировать в конце титрования. В качестве таких красителей нами были синтезированы и исследованы не описанные в литературе триарилметановые красители тетраметилдиминодифенилантипирилкарбинол (I) и диметилдипиридилдиминодифенилантипирилкарбинол (II), в которых один из арильных радикалов замещен на высокорекреационноспособный гетероциклический радикал антипирина.

Краситель I в кислой среде в присутствии ионов роданида дает малорастворимые соединения с такими элементами, как цинк, кобальт, ртуть, молибден, висмут, и может быть применен для количественного определения некоторых из них. Реагент играет роль высокомолекулярного катиона, дающего малорастворимые соединения с теми или иными металлродантными комплексными анионами. В кислой среде реагент имеет яркую окраску; в процессе солеобразования происходит изменение окраски в синюю с последующим выделением синего (при стоянии становящегося сине-фиолетовым) осадка и просветлением раствора. Титрование ведется до появления ясно заметной красной окраски раствора. Для облегчения опреде-

ления цвета раствора в процессе титрования рекомендуется добавлять перед титрованием 2—3 мл бензина, способствующего собиранию осадка на поверхности раствора.

В присутствии ионов пода реагент I дает малорастворимые соединения с рядом других элементов (кадмий, ртуть, висмут, сурьма). В связи со значительной растворимостью некоторых из образующихся при этом соединений была проведена работа по синтезу более чувствительных реагентов. Был синтезирован и исследован ряд новых более сложных красителей, из которых наиболее эффективным оказался краситель II.

В качестве примеров аналитического использования красителей рассмотрены титриметрические методы определения малых количеств кадмия, висмута, цинка.

Применение красителей может значительно расширить возможности титриметрических определений. Особых успехов следует ожидать от применения красителей, содержащих те или иные характерные группировки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Б. М. Добкина, Т. М. Малюткина

(Государственный научно-исследовательский институт редких и легких металлов, Москва)

В последние годы для расширения диапазона применения спектрофотометрии и повышения точности определений стал применяться так называемый дифференциальный, или относительный, метод. При дифференциальном методе относительная точность может достигнуть десятых долей процента, т. е. не уступает точности весового и титриметрического методов. Кроме того, быстрота определения является преимуществом дифференциального метода по сравнению с названными.

При дифференциальном методе в качестве нулевого применяют окрашенный раствор, содержащий искомый элемент в повышенной концентрации и все вводимые в испытуемый раствор реагенты. В литературе описано дифференциально-спектрофотометрическое определение для Вe, Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, U, Nd, Pu, P и F (косвенно). В советской литературе опубликованных работ по дифференциальной спектрофотометрии пока нет.

Дифференциальный метод нами впервые применен к определению тантала. В данном случае применение дифференциальной спектрофотометрии представляет особый интерес, так как весовые методы определения тантала связаны со сложным предварительным разделением и недостаточно надежны. Прямых титриметрических методов определения тантала до сих пор не предложено.

Метод основан на цветной реакции тантала пирогаллолом в оксалатно-солянокислой среде при измерении оптической плотности в ультрафиолетовой области спектра. В этих условиях почти не сказывается влияние титана в отличие от оксалатно-сернокислой среды при измерении в видимой области

В рекомендованных нами условиях значительно снижается влияние люмпия.

При дифференциальной спектрофотометрии относительная ошибка определения уменьшается с увеличением концентрации искомого вещества, вводимого в нулевой раствор. Ошибка будет тем меньше, чем меньше разность между концентрацией нулевого и измеряемого растворов. Дифференциальная спектрофотометрия нами применена к анализу танталитовых концентратов. Отношение концентрации тантала в измеряемом и нулевом растворах составляло $\sim 1,3$. Относительная ошибка дифференциального метода составляет $\sim 0,6\%$ относительных, что превышает точность весового метода; при обычной спектрофотометрии точность лежит в пределах 2—3% относительных.

Дифференциальный метод применен нами также к определению титана. Метод использован при анализе титановых шлаков. Точность метода составляет 0,6% относительных, что превышает точность обычно принятого громоздкого титриметрического метода и обычного спектрофотометрического.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА ПРИ ПОМОЩИ ДИСУЛЬФОФЕНИЛФЛУОРОНА

В. А. Назаренко, Е. А. Вирюк

(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)

Введение сульфогруппы в молекулу 2,3,7-триоксифлуорона приводит к созданию реактива, не гидролизующегося при любых значениях pH. Высокочувствительным реактивом на титан является 9-(2,4'-дисульфобензил)-2,3,7-триокси-6-флуорон, названный сокращенно дисульфофенилфлуороном.

Дисульфофенилфлуорон при pH = 6 (пиридиновый буферный раствор) образует с титаном фиолетовый комплекс. Растворы реактива при отсутствии титана окрашены в буровато-желтый цвет. Чувствительность реакции — 0,05 мкг титана в 5 мл раствора (разбавление 1 : 10⁸). Максимум поглощения света растворами реактива наблюдается при 500 мμ, растворами титанового комплекса — при 570 мμ. Молярный коэффициент погашения комплекса при этой длине волны равен 10,8 · 10⁴. Комплексное соединение образуется при молярном соотношении Ti : R = 1 : 2. Растворы комплекса при концентрациях от 0,01 γ Ti в 1 мл и выше подчиняются закону Бера.

Другие катионы, реагирующие с дисульфофенилфлуороном, маскируются тиогликолевой кислотой (германий, сурьма, олово, молибден) и комплексом-III (железо, алюминий, цирконий, торий, уран и др.). В присутствии тиогликолевой кислоты и комплексона-III реакция с дисульфофенилфлуороном является самой чувствительной и специфичной из описанных цветных реакций на титан.

Метод применен к определению микроколичеств титана в германии и кремнии. Германий и кремний после растворения удаляются выпариванием, первый — с соляной, второй — с фтористоводородной кислотой. В остатке после удаления основных компонентов определяется титан при помощи дисульфофенилфлуорона без отделения других возможных примесей. Метод позволяет определять до 5 · 10⁻⁶% титана в 1 г германия или кремния.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИОКСИФЛУОРОНА КАК РЕАКТИВЫ НА ТЕЛЛУР

Г. Г. Шитарева

(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)

Четырехвалентный теллур в кислой среде в отличие от селена проявляет свойства катиона, на чем основаны, например, реакции с алюмином или антразо. Реакции катиона теллура более специфичны и более пригодны для его спектрофотометрического определения, чем обычно применяемые реакции, основанные на восстановлении теллура до элемента.

Изучение производных 2,3,7-триокси-6-флуорона показало, что эти соединения могут являться чувствительными цветными реактивами на четырехвалентный теллур, особенно в слабокислой среде (при pH = 3—6). Для спектрофотометрического определения теллура наиболее пригоден 9-пропил-2,3,7-триокси-6-флуорон, названный сокращенно пропилфлуорон.

Слабокислые растворы пропилфлуорона имеют желтую окраску с зеленой флуоресценцией. В присутствии теллура (оптимальный pH = 5) образуется красный осадок, который при стабилизации желатином остается в коллоидном растворе. Соединение теллура с пропилфлуороном не флуоресцирует. Чувствительность реакции 0,5 мкг Те в 1 мл.

Состав комплексов теллура с производными триоксифлуорона соответствует молярному отношению Те : R = 1 : 2, как и в случае комплексов четырехвалентных металлов — германия, олова, титана, тория и др. Растворы комплекса подчиняются закону Бера.

Теллур (VI), а также селен (IV и VI) и мышьяк (V) не реагируют с пропилфлуороном. Мышьяк (III) при больших количествах реагирует подобно теллуру. Сурьма (III), олово (IV), германий, молибден, титан, а также уран, торий, цирконий, скандий, алюминий, железо и другие трехвалентные металлы реагируют с пропилфлуороном.

ПРИМЕНЕНИЕ О-ДИОКСИХРОМЕНОЛОВ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. П. Кононенко

*(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)*

Найдено, что производные бензопиранола, бензопириллиевые и флавилиевые красители с двумя смежными гидроксильными группами в бензольном ядре являются чувствительными реактивами на ряд катионов металлов. Синтезированы четыре представителя этой группы реактивов и изучена их пригодность для фотометрического определения германия, циркония и гафния.

Показано, что флавилиевые производные позволяют производить определение германия с чувствительностью, не уступающей получаемой с лучшими из известных реактивов. Найдены условия и разработаны методы определения германия в присутствии посторонних элементов посредством 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранола.

Изучен состав и свойства окрашенных соединений германия с реактивами. Найдено, что в них на один атом германия приходится две молекулы 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранола, определены константы диссоциации.

Разработаны условия фотометрического определения циркония и гафния и определены состав и свойства получаемых при реакциях окрашенных соединений. Полученные данные использованы для разработки метода определения циркония в фосфатных рудах. Чувствительность разработанного метода 0,01% ZrO_2 в образце.

Установлена возможность фотометрического определения при помощи синтезированных реактивов также ряда других элементов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

Ю. А. Черников

*(Государственный научно-исследовательский институт
редких и малых металлов, Москва)*

Алюминий обычно определяется в редкоземельных металлах после отделения последних в виде фторидов или оксалатов. При определении примеси алюминия такой метод отделения основного элемента мало приемлем.

Из основного характера редкоземельных элементов вытекает, что образование их оксихинолинов должно происходить при более низком pH, чем оксихинолинов алюминия. Об осаждении оксихинолинов редкоземельных элементов в литературе имеются противоречивые указания. По одним данным они осаждаются при pH = 7—12, по другим — при pH = 4—6; последняя величина мало вероятна. По основности, т. е. по pH осаждения, редкоземельные элементы близки к бериллию. Поэтому мы при отделении алюминия в редкоземельных металлах придерживались того же принципа, что и при определении малых количеств алюминия в бериллии (Мервель и др.).

Метод заключается в экстракции оксихинолината алюминия хлороформом из ацетатной среды на фоне редкоземельных элементов. Трехвалентная форма церия обеспечивается введением восстановителей. Влияние тория устраняется введением бифталата.

Практический интерес представляет определение алюминия в сплаве неодим (Nd + Pr ~ 40%) — магний, имеющем важное техническое значение, где алюминий в малых количествах попадает в виде загрязнения в процессе электролитического получения сплава. При анализе этого сплава мешающие примеси железа, меди и никеля предварительно экстрагируют в виде диэтилдитиокарбаминатов.

НОВАЯ ЦВЕТНАЯ РЕАКЦИЯ НА ГАЛЛИЙ

В. К. Кузнецова, П. А. Танапаев

(Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск)

Фотометрическое определение галлия возможно только при помощи органических реагентов. Галлий образует окрашенные соединения со многими органическими красителями. Наиболее хорошо изучены аналитические реакции галлия с оксиантрахинонами. Однако они недостаточно избирательны и в крайних редких случаях оказываются удачными для применения. Значительные преимущества в отношении специфичности представляют соединения галлия с основными красителями трифенилметанового ряда.

Из этой группы органических соединений нами опробованы фиолетовые красители, применяемые для аналитических реакций с рядом элементов.

Ион галлия в присутствии роданид-ионов взаимодействует с метилфиолетовым (и его аналогами). Образующееся соединение извлекается органическими растворителями (бензолом, толуолом), окрашивая их в синий цвет. Выявлены условия проведения реакции, обеспечивающие ее высокую избирательность и чувствительность. Это дало возможность просто и надежно открывать галлий в присутствии большого числа ионов и прежде всего тех, которые чаще всего сопутствуют галлию в его природных и промышленных источниках получения.

Изучение аналитических свойств соединения галлия с метилфиолетовым показало возможность использования этой реакции для количественного определения его без отделения сопутствующих элементов. Разработаны методики определения галлия в продуктах и полупродуктах алюминиевого производства в пылях цинковых заводов. Широкая доступность реактива и отсутствие необходимости отделять сопутствующие ионы делают определение легко выполнимым.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ С МЕТИЛФИОЛЕТОВЫМ И ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИФЕНИЛМЕТАНА

В. А. Оболючик

(Институт металлокерамики и спечсплавов АН УССР, Киев)

В аналитической химии метилфиолетовый впервые применил в 1943 г. В. И. Кузнецов для открытия цинка, кадмия, ртути, палладия и платины. Нами изучено взаимодействие с метилфиолетовым рения в виде аниона ReO_4^- . Соединения рения при $\text{pH} = 3,5-5$ экстрагируются ароматическими углеводородами. Лучшим экстрагентом является толуол. Соединение молибдена (постоянного спутника рения) не экстрагируется и поэтому представляется возможность открытия рения в присутствии молибдена фотометрическим методом.

Для выбора светофильтра была установлена кривая поглощения раствора комплекса Re^{VII} с метилфиолетовым в толуоле на спектрофотометре СФ-4. Максимумы поглощения света наблюдаются в ультрафиолетовой области при 330 мк, в видимой области — при 540 мк и 600 мк. При измерениях интенсивности окраски при помощи ФЭК-М или ФМ необходимо применять зеленый светофильтр. Устойчивость комплекса вполне достаточна. Для выполнения реакции требуется 150-кратный избыток метилфиолетового по отношению к рению или примерно 0,015%-ная концентрация метилфиолетового в водной фазе до экстракции толуолом. Коэффициенты молярного погашения ϵ или $\lambda = 330, 540$ и 660 мк соответственно равны 29500, 28000 и 39500. Чувствительность реакции на чистых солях оказалась равной 0,1 мкг/мл. Присутствие 40-кратного количества молибдена по отношению к рению не мешает реакции. Большие количества снижают чувствительность вследствие захвата рения твердым соединением молибдена с метилфиолетовым.

При определении рения в присутствии больших количеств молибдена, последний связывают оксикислотами (например, винной кислотой).

Для установления условий количественного определения рения в различных материалах выяснены условия взаимодействия реагента со следующими элементами и ионами: Fe^{3+} , Co, Ni, Rn, Rh, Os, Ir, Mn, Cr^{VI} , Se, Te, Mo, W, U, V, P, Nb, Ta, Bi, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, La, Cu, Ag, Au, NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , F^- , Br^- , J^- , CNS^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- , ClO_4^- , HCOO^- , ионами комплексона-III, тартрата, цитрата, оксалата.

В условиях определения рения экстрагируются Os, Au, при большом количестве — анион NO_3^- с метилфиолетовым, а также комплексона-III, ClO_3^- , ClO_4^- , HCOO^- . Присутствие этих анионов в ходе анализа нужно устранять. Применяя слабые восстановители, можно устранить мешающее действие осмия и золота. Тантал дает соединение только в присутствии избытка ионов хлора, сурьма при $\text{pH} = 4$ не мешает определению.

Тантал дает соединение с метилфиолетовым, экстрагирующееся толуолом только в присутствии иона фтора. Таким образом, реакция на рений становится высоко специфичной.

Разработан ряд методик определения рения в различных объектах без применения сложных методов отгонки и т. д. Разработана методика определения тантала в ниобии, основанная на том, что при $\text{pH} = 1,9-2,3$ тантал (щавелевокислый или виннокислый комплекс) с ионом фтора образует соединение, экстрагирующееся толуолом.

Проведенные исследования с другими красителями трифенилметанового ряда (кристаллический фиолетовый, маляхитовый зеленый) показали, что увеличение числа метильных групп в красителе увеличивает чувствительность реакции.

Показано, что метилфиолетовый и кристаллический фиолетовый могут быть применены для определения рения. Ta, Os, Cr^{VI} и некоторых анионов

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАЗМЕ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Э. Е. Вайнштейн, Ю. И. Беллев, В. В. Королев
(Институт геохимии и аналитической химии им В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

Впервые проведено экспериментальное исследование распределения элементов в плазме различных источников света при помощи радиоактивных индикаторов. Распределение активного изотопа в междуэлектродном промежутке фотографировалось в гамма-лучах при помощи камеры-обскуры.

Показано, что пространственное распределение атомов различных элементов в плазме дуги постоянного тока не одинаково и зависит в первую очередь от их летучести при той температуре, которая устанавливается в источнике в условиях проведения анализа.

Выяснены причины влияния различных «носителей» на чувствительность спектрального определения примесей в уране. Независимо от способа введения в междуэлектродный промежуток, «носитель» характеризуется симметричным куполообразным распределением атомов в пространстве дуги с резким максимумом в центре. Его присутствие в пробе не приводит к изменению скорости поступления примесей в плазму. «Носитель» влияет лишь на распределение элементов в междуэлектродном промежутке источника и приводит к их принудительной концентрации в центральной области плазмы. Происходит уменьшение степени выноса атомов примесей из зоны разряда. Действие «носителя» при определении примесей в уране не имеет селективного характера. Оно может быть значительно уменьшено присутствием в пробе больших количеств элементов с иным, чем у «носителя», пространственным распределением атомов.

Изучено распределение элементов в искровом источнике и в плазме импульсного источника, который с успехом был применен для повышения точности спектрального анализа силикатных пород.

На основании полученного экспериментального материала высказывается предположение о том, что одной из важнейших (и до сих пор недостаточно учитывавшейся) причин влияния валового состава проб и «третьих компонентов» на результаты спектрального анализа может быть изменение пространственного распределения атомов примесей в междуэлектродном промежутке источника.

К ВОПРОСУ О РОЛИ И ЗНАЧЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

П. Ф. Захария

*(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)*

Изучение химических реакций при высоких температурах, протекающих в спектрально-аналитических источниках света, приобретает в последнее время все большее практическое значение для решения таких задач, как повышение чувствительности определения и устранение влияния состава анализируемых веществ на результаты определений.

В предыдущих наших исследованиях была показана роль реакций галогенирования при спектральном определении примесей в тугоплавких металлах IV, V и VI подгрупп периодической системы элементов, а также при определении некоторых редких элементов (лития, рубидия, цезия, индия, таллия) в рудах или минералах.

В настоящее время получены новые данные по галогенированию кальция, кадмия, сурьмы, олова, свинца и висмута при их отгонке от тантала, циркония и гафния. Изучены условия галогенирования при помощи относительно легко диссоциирующих галогенидов серебра и меди и найдены оптимальные условия отгонки примесей непосредственно в источник света (дуга постоянного тока).

Результаты исследования положены в основу методов количественного определения примесей. Исследована также реакция сульфидирования кремния при помощи элементарной серы и определены условия ее протекания в дуге постоянного тока. Образование более легко летучих сульфидов кремния способствует повышению чувствительности определения этого элемента.

В результате изучения влияния химической формы соединенных элементов на интенсивность спектральных линий последних

Изучено распределение элементов в искровом источнике и в плазме импульсного источника, который с успехом был применен для повышения точности спектрального анализа силикатных пород.

На основании полученного экспериментального материала высказывается предположение о том, что одной из важнейших (и до сих пор недостаточно учитывавшейся) причин влияния валового состава проб и «грязных компонентов» на результаты спектрального анализа может быть изменение пространственного распределения атомов примесей в междуэлектродном промежутке источника

К ВОПРОСУ О РОЛИ И ЗНАЧЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

П. Ф. Захария

*(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)*

Изучение химических реакций при высоких температурах, протекающих в спектрально-аналитических источниках света, приобретает в последнее время все большее практическое значение для решения таких задач, как повышение чувствительности определения и устранение влияния состава анализируемых веществ на результаты определений.

В предыдущих наших исследованиях была показана роль реакций галогенирования при спектральном определении примесей в тугоплавких металлах IV, V и VI подгрупп периодической системы элементов, а также при определении некоторых редких элементов (лития, рубидия, цезия, индия, таллия) в рудах или минералах.

В настоящее время получены новые данные по галогенированию кальция, кадмия, сурьмы, олова, свинца и висмута при их отгонке от тантала, циркония и гафния. Изучены условия галогенирования при помощи относительно легко диссоциирующих галогенидов серебра и меди и найдены оптимальные условия отгонки примесей непосредственно в источник света (дуга постоянного тока).

Результаты исследования положены в основу методов количественного определения примесей. Исследована также реакция сульфидирования кремния при помощи элементарной серы и определены условия ее протекания в дуге постоянного тока. Образование более легко летучих сульфидов кремния способствует повышению чувствительности определения этого элемента.

В результате изучения влияния химической формы соединенный элементов на интенсивность спектральных линий последних

при возбуждении в разряде высоковольтной конденсированной искры (например, на смесях различных соединений гафния и циркония) определен характер этого влияния и его относительная величина. Установлено, что зависимость интенсивности спектральных линий находится, по-видимому, в прямой связи с прочностью химических соединений.

Выяснение указанного влияния имеет значение для теоретического истолкования явлений, наблюдаемых при количественном анализе многих сложных систем: шлаков, минералов, смесей солей и окислов. Проведенное исследование позволяет наметить практические пути для устранения этого влияния при разработке более точных методов количественного спектрального анализа.

ХИМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Г. Карабан, Ш. И. Нейзулаев, Л. И. Мосеев

*(Гл. управление по использованию атомной энергии
при Совете Министров СССР, Москва)*

При помощи радиоиндикаторов, спектрального и химического анализа изучалось поведение микроконцентраций элементов в аналитических системах растворов солей, содержащих один макрокомпонент и большое число микрокомпонентов. Аналитические системы соответствовали реальным случаям анализа металлов высокой чистоты с применением химического концентрирования примесей. Исследовалось распределение следов элементов между фазами при отделении макрокомпонента из водного раствора в твердой, жидкой и газообразной фазе.

Проверялось отделение от примесей (20—30 элементов) при осаждении макрокомпонентов в виде следующих соединений: NaCl, KCl, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, BiI_3 , $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, пероксид тория, пероксид урана, золото (в виде металла). В каждой из этих систем изучалось соосаждение элементов — примесей при их разных концентрациях, которые варьировали от 10^{-1} до $10^{-7}\%$ (по отношению к макрокомпоненту). Проверялось влияние различных факторов (рН раствора, старения и условий рекристаллизации осадков) на соосаждение следов неизоморфных и изоморфных примесей (работы Л. С. Романович и др.).

Исследовалось отделение от примесей (25—30 элементов) при экстрагировании органическими растворителями из водных растворов следующих макрокомпонентов: галлия, железа, молибдена (в виде хлоридов), бериллия (в виде основного ацетата), урана (в виде нитрата) и др. Изучалось поведение как относительно больших, так и ультрамалых количеств примесей и распределение их между фазами при экстрагировании.

При помощи радиоактивных индикаторов изучалась зависимость коэффициентов распределения микроколичеств элемен-

тов между водной и органической фазами от присутствия различных неорганических ионов и их концентрации (работа А. Г. Карабаша, Л. И. Мосеева, В. А. Кузнецова). Установлено, что при совместном экстрагировании ряда металлических элементов (Sb, Sn, Fe, Mo, Ga, In, Zn и др.) коэффициент распределения микрокомпонента между органической и водной фазами значительно повышается в соответствии с распределением макрокомпонента. Это явление соэкстрагирования наблюдается для известных сочетаний микро- и макрокомпонентов, в определенной области их концентраций и в соответствующих границах кислотности при применении различных органических растворителей (простые и сложные эфиры, спирты и др.). Предложено объяснение обнаруженных закономерностей соэкстрагирования микроколичеств элементов.

Осадок макрокомпонента с органическим реактивом отделялся из водного раствора количественной флотацией несмешивающейся органической жидкостью (хлороформом, четыреххлористым углеродом и др.), например: молибден с α -бензониноксимом, никель с диметилглиоксимом, цирконий с миндальной кислотой. Изучалось увлечение макро- и микроколичеств примесей (15—25 элементов) при флотации элемента-основы.

Проверялось отделение от следов примесей (15—25 элементов) следующих макрокомпонентов в виде летучих соединений: кремния (SiF_4), германия (GeCl_4), олова (SnCl_4), титана (TiCl_4), циркония (ZnCl_4), хрома (CrO_2Cl_2).

В исследованных аналитических системах (всего 25 систем) при отделении макрокомпонента осаждением, экстракцией или флотацией распределение преобладающего большинства элементов-примесей между фазами оставалось практически постоянным в широком диапазоне концентраций, т. е. соответствовало идеальным системам. Отмечены случаи аномального поведения микроконцентраций элементов. В отдельных системах показаны явления соосаждения и соэкстрагирования микроколичеств некоторых элементов.

На основании выполненного исследования были разработаны способы предварительного химического концентрирования примесей при спектральном анализе металлов высокой чистоты. Новые химико-спектральные методы иллюстрируются примерами анализа чистых металлов: алюминия, галлия, олова, титана, золота и др.

Данные, полученные в результате исследования систем макро- и микрокомпонентов, были использованы также при радиоактивационном анализе металлов на содержание примесей и при получении препаратов высокой чистоты.

В работе принимали участие: А. Г. Карабаш, Ш. И. Пейзулаев, Р. Л. Слюсарева, З. Н. Самсонова, Л. С. Крауз, Н. П. Сот-

никова, Л. С. Романович, Н. И. Смирнова-Аверина, С. К. Сазонова, Г. Г. Морозова, И. И. Смиреникина, В. М. Мешкова, Ф. А. Костарева, В. П. Усачева, Л. И. Кондратьева, В. С. Молева, Ф. Л. Бабина, Н. Н. Кузнецова, П. Д. Горбачев, А. И. Еловатская, Е. Ф. Семенова, Н. Т. Костерева, В. Л. Лобанова.

ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ПРИЧИНА ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАМЕНИ

И. С. Полуэктов

*(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)*

Рассмотрение причин влияния состава раствора на интенсивность излучения элементов в пламени, имеющего значение при пламенно-фотометрическом анализе, показывает, что многие случаи этого влияния можно объяснить образованием устойчивых химических соединений между определяемым элементом и посторонним, присутствующим в растворе.

Сделан краткий обзор методов, позволяющих установить образование соединения в каждом случае. В качестве таких методов предлагаются: измерение интенсивности излучения, определение электропроводности пламени и «метод двух распылителей». Установлено наличие двух типов соединений:

- а) соединения, образующиеся из компонентов в момент испарения растворов и отличающиеся трудной летучестью;
- б) соединения, образующиеся в газах пламени и отличающиеся малой степенью диссоциации.

Показана применимость физико-химических методов определения состава соединений к соединениям обоих типов. Определение состава соединений щелочных и щелочноземельных металлов с другими элементами показывает, что состав образующихся соединений зависит от температуры пламени и концентрации компонентов в газах пламени.

ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ С ИНТЕГРИРОВАНИЕМ СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ

М. П. Пиконова

*(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, лаборатории в Одессе)*

Интегрирование световых потоков при фотометрии пламени дает возможность произвести анализ по измерению полной световой энергии, излучаемой атомами при испарении определенного количества вещества. Сконструирован фотометр, дающий возможность интегрировать фототок фотоумножителя — приемника света в спектрофотометре для пламени на основе монохроматора типа УМ-2. Прибор позволяет суммировать световую энергию при использовании стандартной счетной установки для измерения радиоактивности (например, типа Б или Б-2).

Разработана техника количественного определения элементов, вводимых в пламя в виде твердых соединений или в виде паров. Метод позволяет определять сотые и десятые доли микрограммов щелочных металлов. Выяснено значение наложения рассеянного в спектральном приборе излучения посторонних элементов на излучение определяемого элемента и намечены способы его устранения.

Техника интегрирования световых потоков применена при определении лития, цезия, индия и таллия в рудах по разработанному Н. Ф. Захария и сотрудниками способу внесения в пламя таблетированных образцов, содержащих добавки веществ, ускоряющих испарение определяемого элемента. Метод позволяет определять сотые и тысячные доли процента элементов в образце.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ВОЗДУШНО-АЦЕТИЛЕНОВОМ ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ ДОБАВОК

Г. А. Шейнина

(Центральная лаборатория
Северо-Западного геологического управления, Ленинград)

Разнообразие валового состава геологических проб затрудняет количественное определение элементов вследствие влияния «третьих» компонентов. В этом случае оказывается полезным метод «добавок», известный в спектральном анализе как метод корректировки эталонов. Нами проведено исследование с целью разработки методики определения рубидия и цезия независимо от минералогического состава испытуемого образца.

Для решения поставленной задачи в качестве источника света использовалось воздушно-ацетиленовое пламя; спектры фотографировались при помощи спектрографа ИСП-51 с камерой f 120 на фотопластинки «инфрахром-840» и «изоортохром». В качестве внутреннего стандарта выбирался фон, который искусственно усиливался применением необычно широкой щели спектрографа — 0,1 мм.

В качестве метода расчета применялась экстраполяция прямой линии графика на нуль, так как другие способы расчета по методу добавок длительны и неприменимы в производственных условиях. Однако зависимость «интенсивность — концентрация» для элементов рубидия и цезия, вводимых в пламя из растворов чистых солей, не является прямой линией. Это вызвало необходимость дополнительного введения в пробы солей К и Na одновременно с добавками Rb и Cs.

На основании проделанной работы предложена следующая схема анализа:

- 0,6 г пробы разлагают смесью плавиковой и серной кислот и доводят до объема 30 мл;
- для производства спектрального анализа раствор пробы

делят на три части: к первым 5 мл пробы прибавляют 5 мл 0,2%-ного раствора солей Na и K («нулевая добавка»); к следующим 5 мл пробы прибавляют 5 мл того же раствора, по содержащего определенные количества Rb и Cs; следующие 5 мл разбавляют аналогичным раствором с большим содержанием Rb и Cs. Добавки Rb и Cs для удобства экстраполяции должны лежать вблизи определяемых концентраций (для этого все пробы проходят предварительный полуквантитативный спектральный анализ);

в) полученные три раствора каждой пробы фотографируются в стандартных условиях на фотопластинку. Правильность проведенного анализа контролируется прямолинейностью рабочего графика.

В качестве приемного устройства вместо фотопластинки можно применить фотоэлектрическую установку, состоящую из монохроматора УМ-2, фотоумножителя ФЭУ-17, однолампового усилителя и потенциометрического устройства для компенсации темного тока и микроамперметра. Питание фотоумножителя осуществляется при помощи стабилизатора ВС-16. Такое устройство позволяет ускорить анализы и устранить ошибку, связанную с определенным фактором контрастности пластинки.

Настоящая методика позволяет анализировать образцы независимо от их минералогического состава и охватывает, в отличие от других существующих методик, широкие интервалы концентраций (от 0,05% элемента до нескольких десятков процентов).

НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА АБСОРБЦИИ СВЕТА В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

Ю. В. Морачевский, П. А. Столярова

(Ленинградский государственный университет им. Л. А. Жданова)

Микрохимический качественный анализ, имеющий огромное значение во всех случаях, когда в распоряжении исследователя имеется малое количество вещества, успешно развивается в СССР преимущественно в направлении микрокристаллоскопии.

Применение абсорбции в ультрафиолетовой области спектра позволяет значительно расширить рамки микрохимического анализа, не ограничивая его рамками исследования кристаллов, а исследовать любое вещество. При помощи ультрафиолетового микроскопа можно достигнуть высокой чувствительности микрохимических определений.

Принципиальная возможность качественного абсорбционного (капельного) анализа в ультрафиолетовой области спектра вытекает из того, что большинство химических соединений обладает сильным поглощением в этой области. Ультрафиолетовый способ капельного анализа позволяет привлечь для целей химического анализа многие реакции, в ходе которых образуются бесцветные в видимом свете вещества. Разработаны реакции на калий, алюминий, хром, железо, марганец, цинк, никель, кобальт, серебро, ртуть, медь, кадмий, свинец, висмут, олово, сурьму.

Количественная колориметрия в ультрафиолетовой области спектра при помощи специального фотометра позволяет производить ряд определений, измеряя интенсивность люминесценции экранов.

Этот метод обеспечивает, во-первых, возможность повышения чувствительности определения элементов, для которых обычно работа ведется на спаде кривых поглощения, во-вторых, возможность колориметрирования бесцветных или слабо-

окрашенных простых соединений и, в-третьих, использование различий в спектрах поглощения веществ, находящихся в исследуемом растворе, позволяет производить определение искомого элемента без полного отделения сопутствующих.

За последние годы разработаны колориметрические методы определения висмута, германия и галлия в области длины волны $\lambda = 365$ м μ . Средняя чувствительность методов 0,2 γ в 1 м.л.

Помимо этого, использование ультрафиолетового фотометра позволяет расширить рамки количественного флуоресцентного анализа. Нами разработана методика флуориметрического определения цинка с чувствительностью 0,1—0,2 γ в 1 м.л., индия — с чувствительностью 0,1 γ в 1 м.л.

МИКРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОТКРЫТИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВАННЫЙ НА ОБРАЗОВАНИИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПРОДУКТОВ

К. И. Столяров, И. И. Григорьев

(Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова)

Введение микроколичеств вещества в кристаллы некоторых соединений позволяет открывать их качественно с весьма большой чувствительностью.

Нами разработан метод качественного микрохимического анализа с идентификацией ионов по образованию химических соединений, способных люминесцировать при облучении ультрафиолетовыми лучами. Это достигается в одних случаях образованием в реакциях кристаллофосфоров путем введения микроколичеств открываемых ионов в кристаллы различных химических соединений (окись кальция, подвид калия и т. д.), в других — на собственном свечении химических соединений, образующихся в результате реакции.

Анализ выполняется как микрохимический и позволяет проводить открытие элементов из минимальных количеств исследуемого материала (менее 5 мг). Чувствительность реакций колеблется от 0,01 до 0,0005 μ в объеме 0,001—0,003 мл. Разработан систематический ход анализа с учетом одновременного присутствия 32 элементов.

За исключением титана, железа, кобальта, никеля и хрома, все элементы открываются по образованию люминесцирующих продуктов реакции.

ВЛИЯНИЕ ПЛАНАРНОСТИ И ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РЕАКТИВОВ НА КАТИОНЫ

Е. А. Божевольнов, А. М. Лукин

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов,
Москва)

Наиболее чувствительными люминесцентными органическими реактивами на катионы являются те, механизм действия которых связан с устранением в их молекулах внутренних безызлучательных переходов при образовании внутрикомплексных соединений; поэтому при отыскании новых люминесцентных реактивов вопрос о причинах внутренних безызлучательных переходов приобретает первостепенное значение.

Для приближения к решению этого вопроса одним из нас предложено при построении моделей молекул на основе рентгеноструктурных данных обращать внимание не только на скелет, но особенно на сферы молекулы и зоны перекрытия в ней, так как это даст возможность суждения о копланарности молекулы, что находится в непосредственной связи с вопросом о ее люминесцентных свойствах.

Показано, что не флуоресцирующие в растворе молекулы (например, салицилальанилин, псевдонзоцанин, фенолфталин), не имеющие жесткой структуры и не включающие в свой состав гасящих флуоресценцию заместителей, имеют зоны перекрытия и не являются копланарными. Напротив, молекулы с жесткой структурой, флуоресцирующие в растворе (например, полены, фенилоксазолы), не имеют зон перекрытия и являются копланарными. Поэтому для создания люминесцентного реактива нужно иметь молекулы, включающие как жестко связанную систему сопряженных связей, имеющую зоны перекрытия, так и функциональные аналитические группы, приводящие молекулу в копланарное состояние после образования внутрикомплексного соединения с катионами.

Примерами таких люминесцентных реактивов являются са-

лицидаль-*o*-аминофенол, кислотный хром синне-черный, солохромовый черный и др.

На основе описанных представлений нами предсказаны люминесцентные свойства тридцати комплексных соединений алюминия и галлия с диоксипроизводными азометиповых и азосоединений, например, отсутствие люминесценции комплекса алюминия с салицидаль-2-окси-1-нафтиламином и ее возникновение с 2-оксинафтадь-*o*-аминофенолом.

Экспериментальная проверка полностью подтвердила высказанные здесь представления. Не найдено исключений при рассмотрении люминесцентных свойств солохромовых красителей и установлено ошибочное написание формулы солохромового черного в работе И. М. Ланденбауэр, Я. Коркши и Ф. Гехта.

Вторым фактором, изменяющим безызлучательные переходы возбужденной молекулы, являются заместители. На примере ряда азо- и азометиповых диоксисоединений, имеющих общий скелет молекулы и в разных положениях заместители (одинаковые или различные), было выявлено, что нитрогруппа, находясь в любом положении, гасит флуоресценцию водных растворов комплексов, хлор в *п*-положении к оксигруппе приводит к сдвигу флуоресценции в длинноволновую область и уменьшает ее интенсивность, а сульфогруппа в том же положении приводит к сдвигу спектра флуоресценции в коротковолновую область и увеличению интенсивности.

Кроме того, перемена местоположений заместителей сильно сказывается на люминесценции. Так, например, внутрикомплексное соединение алюминия с салицидаль-2-амино-4-сульфо-6-хлорфенолом не флуоресцирует, в то время как с салицидаль-2-амино-4-хлор-6-сульфофенолом обладает яркой зеленой флуоресценцией.

Карбональная группа в *o*-положении к оксигруппе может способствовать возникновению водородных связей, что в свою очередь приведет к копланарности молекулы и возникновению флуоресценции и в отсутствии катионов.

В других растворителях (например, изоамиловом спирте) указанные комплексы могут флуоресцировать даже при наличии в качестве заместителей нитрогруппы.

Изучение влияния планарности и заместителей на флуоресцентные свойства внутрикомплексных соединений дало возможность создать новые люминесцентные реактивы на галлий и алюминий, имеющие значительные преимущества перед существующими.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е. Я. Яровенко, Г. П. Кошелева

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов,
Москва)

Применение известных в литературе хемилюминесцентных индикаторов (люминола, люцингена, лофина) в качестве кислотно-основных при титровании основано на том, что в точке эквивалентности возникает яркое свечение, видимое в темном помещении или темной камере. Преимущество хемилюминесцентных индикаторов перед обычными кислотно-основными индикаторами заключается в возможности титрования при их помощи мутных и окрашенных растворов. Возможность работы без применения ртутной лампы является преимуществом хемилюминесцентных индикаторов перед флуоресцентными, которые также применяются для окрашенных и мутных растворов.

До настоящего времени известные в литературе хемилюминесцентные индикаторы, применяемые в качестве кислотно-основных, рекомендованы для титрования только в водных растворах.

Нами предлагается применение хемилюминесцентных индикаторов для титрования в неводных растворителях. Как известно, титрование в неводных растворителях дает возможность анализировать ряд веществ, которые в водных растворах определять невозможно. Сюда относятся: 1) вещества, нерастворимые в воде, 2) вещества, разлагаемые ею, и 3) слабые кислоты и слабые основания. Опыты по титрованию различных органических кислот в различных неводных растворителях дали положительные результаты.

Показана возможность определения кислотного числа нефтяных масел титрованием их в неводных растворителях с применением хемилюминесцентных индикаторов.

Проведено сравнение применимости хемилюминесцентных индикаторов (люминола, люцигенина, лофина) для титрования в различных неводных растворителях; сняты кривые зависимости люминесценции их во времени, установлены зависимости интенсивности люминесценции от концентрации индикатора.

Для титрования в неводных растворителях предлагается новый хемилюминесцентный индикатор 10,10'-диметил-9,9'-биакриден, для которого также сняты кривые зависимости интенсивности люминесценции во времени и от концентрации индикатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУПП ВАНАДИЯ И ХРОМА В ДАЛЬНЕЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧАМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. И. Харламов

*(Центральная научно-исследовательская лаборатория
Главного управления гос. материальных резервов, Москва)*

Исследовано светопоглощение растворов натриевых (калиевых) солей кислот — производных металлов в их высшей валентности: ванадат, ниобат, танталат, хромат, молибдат и вольфрамат. Результаты измерений оптической плотности растворов вышеуказанных солей в дальней ультрафиолетовой области спектра (215—300 м μ) показали, что имеет место закономерное изменение интенсивности светопоглощения в зависимости от места металла в периодической системе. Максимумы светопоглощения смещаются в сторону более коротких длин волн по мере увеличения атомного веса металла в подгруппе. Ванадий, ниобий, хром и молибден обладают характерными максимумами поглощения в исследованной области спектра. Молибдат натрия интенсивно поглощает свет при длине волны 230 м μ , ванадат натрия — при длине волны 265 м μ , гексаниобат калия — при длине волны 235 м μ . Вольфрамат калия, гексатанталат калия, а также силикат и карбонат калия незначительно поглощают свет при длинах волн от 230 м μ и более. Полученные данные имеют не только теоретический интерес, но и практическое значение.

Разработан спектрофотометрический метод определения ниобия в сплавах, содержащих вольфрам, кремний, титан и молибден. Ниобий выделяется обычной процедурой кислотного гидролиза. Осадок, содержащий ниобиевую, вольфрамовую и кремневую кислоты, после промывания и озонения сплавляют с карбонатом калия, плав выщелачивают водой и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при

235 м μ Содержание ниобия определяют по калибровочному графику, который строят по навескам стандартных образцов.

Метод проверен на многочисленных образцах сплавов на железной, никелевой, хромовой и кобальтовой основах, содержащих до 5% вольфрама, 3% молибдена, 1% кремния, 1,5% титана. Полученные результаты показали хорошую сходимость с результатами определения ниобия весовым и фотометрическими методами. Относительная ошибка определения колеблется в пределах $\pm 1-3\%$. Чувствительность метода — до 0,1 μ ниобия в 1 мл.

Предлагается новый метод определения молибдена в сплавах, содержащих вольфрам. Молибден отделяется от основных компонентов сплава щелочью, в фильтрате молибден определяется на спектрофотометре при длине волны 230 м μ . Вольфрам практически не мешает определению молибдена при этих условиях.

Используя возможность количественного отделения молибдена и ванадия на хроматографических колонках, можно значительно упростить определение этих металлов в различных объектах, устранив необходимость применения ряда реактивов.

ПРИМЕНЕНИЕ Zr^{95} И Hf^{181} К ИЗУЧЕНИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В СВЯЗИ С ИХ РАЗДЕЛЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д. И. Рябчиков, А. П. Ермаков,
В. К. Беляева, И. П. Маров

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

В связи с чрезвычайной близостью химических свойств циркония и гафния, обусловленной практически равными их ионными радиусами (0,77 Å), разделение этой пары элементов на основе обычных химических реакций не представляется возможным. Одним из перспективных в этом отношении является метод ионообменной хроматографии, дающий возможность использовать весьма малые различия в комплекссообразовании циркония и гафния.

С этой целью методом ионного обмена в статических условиях изучено комплекссообразование циркония и гафния с рядом органических кислот: лимонной, молочной, глутаминовой, триоксиглутаровой, глутаровой, янтарной, яблочной, винной, малоновой, мезоксалеовой.

Изучена сравнительная устойчивость указанных комплексов циркония и гафния как функция концентрации водородных ионов. Показано, что глутаминовая, глутаровая, янтарная и малоновая кислоты не образуют комплексов в 0,125–2 М растворах $HClO_4$; остальные кислоты образуют в этих условиях комплексы типа 1 : 1 и некоторые — 1 : 2.

Методом ионного обмена определены константы образования соответствующих комплексов.

Обсуждаются возможные пути разделения циркония и гафния на основе комплекссообразования.

В работе использовались отечественные ионообменные смолы — катионит КУ-2 и анионит ЭДЭ-10. Содержание циркония и гафния в растворе и в смоле определялось радиометрическими измерениями активности по β - и γ -излучениям (в качестве меченых атомов применялись радиохимически чистые изотопы — цирконий-95 и гафний-181)

**ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
КАК ОСНОВА ПРЕДСКАЗАНИЯ УСЛОВИЙ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ**

М. М. Сеявип, П. К. Галкина, А. М. Сорочан

*(Институт геохимии и аналитической химии им В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)*

Установленный Д. И. Менделеевым периодический закон охватывает все многообразие химических и физико-химических свойств элементов. Он значительно облегчает предсказание условий разделения смесей методом ионообменной хроматографии в аналитических целях.

Из закономерного уменьшения металлических свойств элементов главных подгрупп в периодах вытекает преимущественное использование катионитов для разделения смесей элементов I—IV групп и анионитов — для разделения смесей элементов V—VIII групп. Это же обстоятельство делает очевидной возможность простейшего разделения смесей элементов первых и последних групп как на катионитах, так и на анионитах. Переходные элементы в низших степенях окисления ведут себя как катионы, в высших — как анионы.

Хроматографическое разделение смесей более близких по свойствам ионов обуславливается различием их сорбируемости (способ простого вытеснения) или способности к комплексообразованию. В каждом из этих направлений периодическая система позволяет выявить полезные закономерности.

Литературные данные по сорбируемости широкого круга элементов во многом ограничиваются так называемыми «сорбиционными рядами». Более полные и точные выводы могут быть сделаны из данных по константам обмена, полученных нами из простых динамических опытов и охватывающих обмен на сорбентах с различными функциональными группами. Из найденных величин видна не только важнейшая роль заряда иона, но и при прочих равных условиях разница в сорби-

руемости элементов главных и побочных групп. В пределах данной группы в разбавленных растворах сорбируемость закономерно возрастает по мере увеличения атомного веса элемента, что объясняется гидратацией ионов. Знание констант обмена позволяет рассчитать момент появления элемента в хроматографическом фильтрате и, следовательно, подойти к предсказанию оптимальных условий разделения смесей ионов способом простого вытеснения. Последнее подтверждено экспериментально на примерах разделения смесей ионов разной величины заряда и смесей щелочных металлов.

Особое значение в ионообменной хроматографии имеют комплексные соединения, которые обеспечивают возможность разделения практически любых смесей на анионитах, упрощают в ряде случаев разделение за счет перевода одного или нескольких катионов в отрицательно-заряженный ион и сравнительно наиболее полно позволяют выявить различия свойств даже очень сходных элементов. Некоторые условия хроматографического разделения смесей вытекают из основных закономерностей комплексообразования в связи с положением элементов в периодической системе.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА К ИЗУЧЕНИЮ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ

Т. А. Белявская

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Метод ионного обмена дает возможность не только производить разделение элементов, концентрировать элементы из разбавленных растворов, синтезировать различные препараты и пр., он находит все большее применение для решения вопросов, связанных с изучением свойств соединений в растворах. В частности, он начал успешно применяться для определения состава и прочности комплексных соединений.

Ряд работ по изучению коэффициентов распределения ионов между ионообменными смолами и растворами комплексобразующих веществ позволил подобрать оптимальные условия для хроматографического разделения ионов редких элементов и решить вопрос об ионном состоянии некоторых веществ в растворах. Так, нами определены коэффициенты распределения титана, циркония, молибдена и других элементов между ионообменными сорбентами (катиониты СВС, СДВ, КУ-2, аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10) и растворами некоторых минеральных кислот, а также органических комплексобразующих веществ.

На основании данных по коэффициентам распределения разработан ряд методов разделения элементов (например разработаны методы разделения следующих пар элементов, взятых в различных количественных соотношениях: Ti—Zr, Ti—Cr, Ti—Fe, Ti—Mo и др.) и сделаны выводы о состоянии элементов в растворах. Определены коэффициенты распределения трехвалентного церия между катионообменной смолой КУ-2 и солянокислыми, а также серническими растворами и рассчитаны константы устойчивости хлоридных и сульфидных комплексных соединений трехвалентного церия.

НОВЫЙ МЕТОД РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННИВАЮЩИХ СМОЛ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. Г. Полянский

(Даугавпилсский педагогический институт)

Эффективность аналитического разделения различных смесей зависит не только от природы разделяемых элементов, присутствия или отсутствия комплексобразователей, но также и от свойств самого ионообменителя. Этим и определяется большое значение проблемы регулирования свойств ионообменивающих материалов для аналитической химии.

В течение последних лет советские и иностранные исследователи (И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, А. М. Самсонов, Гриссбах, Бойд и др.) успешно разрабатывали способы управления свойствами ионитов, основанные на варьировании содержания мостикообразующего компонента или же природы активных групп.

Предлагаемый нами способ основан на изменении структуры водородных форм сульфокатионитов в результате их нагревания на воздухе. Согласно ранее опубликованным данным автора, термическая обработка сульфокатионитов КУ-1 и КУ-2 ведет к сжатию их пространственной сетки. Уплотнение структуры ионита в свою очередь должно сказаться на скорости ионообменных реакций.

Изучено влияние предварительного нагревания водородных форм смол КУ-1 и КУ-2 на кинетику ионного обмена с 0,01 *N* растворами KCl и солянокислого хинина.

Показано, что: 1) с увеличением радиуса обменивающихся ионов раствора электролита скорость ионообменной реакции уменьшается; 2) смола КУ-2, имеющая высокую набухаемость и сравнительно рыхлую структуру, быстрее обменивает свои ионы с раствором электролита, чем катионит КУ-1; 3) после термической обработки смол наблюдается значительное понижение скорости ионного обмена. По-видимому, причиной за-

медления обмена является усиление стерических препятствий внутренней диффузии ионов вследствие сжатия пространственной сетки. Эти изменения, кроме того, приводят к понижению величины равновесного поглощения хинина смолой КУ-2. Катионит КУ-1, имеющий более плотную структуру, нацело утрачивает способность к обмену с растворами солянокислого хинина, но сохраняет эту способность по отношению к ионам K^+ .

На основании изложенного представляется возможным использовать метод термической обработки для получения «ионных сит». Такие препараты были действительно получены с помощью нагревания смолы КУ-1 при 185° и использованы для разделения смеси $0,01 N KCl + 0,0067 N$ хлоргидрата хинина методом фронтального анализа. Анализируемый раствор пропускаться через колонку высотой 17,5 см и диаметром 13 мм, заполненную фракцией смолы с размером зерен 1—2 мм.

Предварительными опытами было установлено, что при пропускании через колонку 250 мл $0,01 N$ раствора KCl ионы калия нацело поглощаются смолой. Вместе с тем ионы хинина практически не поглощаются колонкой из раствора хлоргидрата хинина той же концентрации.

При пропускании через колонку 250 мл раствора, содержащего $0,01$ г-экв./л KCl и $0,0067$ г-экв./л хлоргидрата хинина, смола нацело извлекает ионы калия; в фильтрате обнаруживается чистый алкалоид.

Если же колонку заполнить смолой КУ-1, не подвергавшейся термической обработке, то из раствора того же состава до наступления проскока количественно сорбируются и ионы калия и ионы хинина.

Таким образом, катионит КУ-1 приобретает способность к селективному извлечению ионов калия из раствора $KCl + C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot HCl$ только в результате термической обработки.

В выполнении экспериментальной части работы принимали участие Ю. М. Миж-Мишин и В. И. Вишнева.

О СОРБЦИИ ХРОМА И ВАНАДИЯ КАТИОНИТОМ СБС И ИХ РАЗДЕЛЕНИИ

А. С. Вернидуб, В. И. Петрашень

(Новосибирский политехнический институт им. С. Орджоникидзе)

С целью разработки метода разделения хрома и ванадия при помощи ионообменной хроматографии, нами изучено поведение ионов хрома и ванадия на катионите СБС. Для определения степени поглощения избран хроматографический динамический метод снятия выходных кривых и построения изоплан обмена. Изучено изменение потенциалов Cr^{VI}/Cr^{3+} и V^{V}/V^{VI} при восстановлении их катионитом СБС. Сняты кривые выхода ионов и изменения рН растворов хромата и ванадата в слабокислотной и слабощелочной среде. Установлен рН раствора начала восстановления хромата катионитом СБС и рН перехода ванадат-аниона в ванадил-катион. Изучена степень поглощения хрома в зависимости от концентрации кислоты в исходном растворе из растворов трехвалентного хрома на катионите СБС в натриевой и водородной форме. Изучены изопланы обмена и изменения рН слабокислотных растворов, содержащих одновременно хромат и ванадий.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Восстановление хромата катионитом СБС происходит при рН до 5,2; с повышением рН до 6 восстановление хромата почти не происходит, а при рН больше 6 хромат не восстанавливается.

2. Трехвалентный хром, как полученный в результате восстановления, так и взятый в виде катиона, наиболее полно удерживается сорбентом при рН от 5 до 5,2. При рН меньше 5 происходит частичная десорбция хрома.

3. Равновесие $VO_3^- + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + H_2O$ сдвигается вправо при значении рН не больше 4, при рН от 4 до 5 сорбируются лишь следы ванадия, при более высоком рН ванадий катионитом не сорбируется.

4. Количественное разделение хрома и ванадия на основе различия величин их окислительно-восстановительных потенциалов в зависимости от концентрации кислоты в растворе невозможно.

Нами разработан также метод отделения ванадия от хрома из растворов, содержащих роданид, на ионообменной колонке с катионитом СБС. В основе метода лежит следующее: трехвалентный хром в слабодиссоциированных растворах, содержащих избыток роданида, образует прочный комплексный анион; ванадий в тех же условиях восстанавливается до четырехвалентного и не образует достаточно прочного комплекса с роданидом. При прохождении через колонку ванадий сорбируется катионитом, хром проходит в фильтрат. Проведено определение ванадия в интервале от 0,02 до 33% при содержании хрома до 99%. Метод проверен на стандартных образцах стали. Максимальная относительная ошибка $\pm 5\%$.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ЖИДКОСТЯХ ОРГАНИЗМА

Ф. М. Шемякин, О. С. Лобахина, В. Н. Богданова

(Московский фармацевтический институт)

Изучены хроматографические варианты определения глюкозы, ацетона, мочевины, мочевой кислоты, белков, тирозина, уробилина в моче, мочевой кислоты, сахара, билирубина, гемоглобина и гемина в крови как на хроматографической бумаге, так и на колонках окиси алюминия и силикагеля. Исследованы возможности хроматографического варианта открытия сульфаниламидных препаратов в крови и моче собаки, изучены возможности применения ряда реакций на сульфаниламиды с «аш»-кислотой, бета-нафтолом, 8-оксихинолином, с нитратом серебра и реакция на лигнин. Препараты вводились через рот собаке и затем через определенные промежутки времени у собак отбирали пробы крови и мочи и проводили хроматографический анализ на сульфаниламидные препараты в жидкостях организма собаки. Для определения белого стрептоцида хорошие результаты дает реакция *o*-оксихинолина (карминово-красная полоса) и «аш»-кислоты (фиолетовая полоса). Также были изучены возможности хроматографического открытия альбуцида, дисульфана, норсульфазола, сульфадимезина и этазола. Наиболее перспективной является индофенольная реакция на сульфаниламидные препараты в хроматографическом варианте.

Индофенольной реакцией можно открывать альбуцид (светло-синяя и желто-розовая полосы) как на хроматографической бумаге, так и на колонках окиси алюминия. Альбуцид можно открывать как в смеси с белым стрептоцидом, так и в моче. Индофенольная реакция дает одинаково окрашенные желто-оранжевые полосы, с норсульфазолом, сульфидином и этазолом. Индофенольную реакцию можно проводить на бумаге или колонке с насыщенным раствором хлорной извести в

щелочной среде с тимолом или гваяколом, проявляя хлороформом.

Изучен также хроматографический вариант реакций Бурката на белый стрептоцид, сульфадимезин и норсульфазол с перекисью водорода, хлорным железом, а также с раствором иода в подне калня и со щелочным или аммиачным раствором сульфата меди. Получены характерные хроматографические полосы. Специфичность и чувствительность всех указанных реакций в хроматографическом варианте значительно повышается

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Ю. С. Ляликов, М. Б. Бардин, В. С. Темяко

(Киевский государственный университет)

Применяемый в полярографии проволоочный платиновый электрод обладает рядом ограничений и недостатков. Отсутствует достаточно точное уравнение, которое учитывало бы все факторы, влияющие на величину диффузионного тока.

Перспективным является дисковый электрод, для которого Левичем выведено и проверено рядом авторов уравнение, точно учитывающее многочисленные факторы, влияющие на величину диффузионного тока. Применявшийся в работах различных авторов дисковый электрод имел большие размеры и требовал применения больших объемов полярографируемого раствора, что делало этот электрод не удобным для практической аналитической работы.

Учитывая указанные недостатки, нами предложен и испытан новый тип дискового электрода с небольшой поверхностью (микродисковый электрод), конструкция которого отличается простотой, а сам электрод — рядом преимуществ перед проволоочным электродом.

На вращающемся микродисковом электроде были получены четкие волны кислорода, водорода, золота, платины и палладия. Сила тока устанавливается быстро и наблюдается вполне удовлетворительная воспроизводимость результатов при повторных съемках. При необходимости, очистку поверхности электрода легко осуществить механическим путем.

Применение микродискового электрода и использование уравнения Левича открывает возможность для расчетной полярографии с твердыми электродами. Полученные нами опытные данные для кислорода, водорода, золота, платины и палладия согласуются с предсказанной уравнением зависимостью диффузионного тока от скорости вращения электрода в степени $1/2$.

Вычисленные из экспериментальных данных величины коэффициентов диффузии ряда ионов согласуются с данными, полученными другими авторами из уравнения Ильковича. Уравнение Левича нами использовано и для расчета количества электронов, участвующих в электрохимической реакции восстановления иона $[PtCl_6]^{2-}$. Экспериментальные данные и расчет подтвердили для данного иона четырехэлектронный процесс.

Для всех исследованных ионов наблюдалась пропорциональность между диффузионным током и концентрацией в достаточно широком интервале от 10^{-3} до 10^{-5} М/л, что делает возможным применение микродискового электрода для количественных определений. Максимальная ошибка не превышала при определении золота — 3%, платины — 7%, палладия — 3%, водорода — 4%. Применение микродискового электрода и NaJ в качестве фона позволило разработать методику определения золота при содержании его в растворе от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ М/л. Двадцатикратный избыток серебра, палладия, платины и родия не мешает определению.

Микродисковый электрод был нами успешно применен и для амперометрического титрования золота при помощи некоторых органических реагентов.

Стационарный микродисковый электрод пригоден для полярографического анализа в текущей жидкости (при ламинарном режиме). Найдено, что величина диффузионного тока кислорода, водорода и вода прямо пропорциональна концентрации, а также скорости потока в степени $1/2$. Проведенные опыты показали также, что зависимость диффузионного тока от глубины погружения электрода в трубчатой ячейке воспроизводит характерную картину Пуазейлевского течения. Это открывает перспективы использования полярографии с твердыми электродами как косвенного метода полярографии с твердыми электродами как косвенного метода полярографии с твердыми скоростей потока от 0,2 до 40 см/мин.

Благодаря своим преимуществам микродисковый электрод может быть рекомендован для широкого применения в полярографической аналитической работе.

ПОЛЯРОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ (Cr, Mo, W, U)

С. И. Спякова

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва)

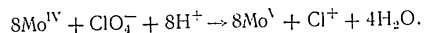
Полярографическое поведение металлов VI группы отличается некоторыми особенностями, связанными с их переменной валентностью. Полярограммы этих металлов обычно имеют сложный характер вследствие образования нескольких волн восстановления и окисления. Другая особенность металлов этой группы — образование при электрохимическом восстановлении (или окислении) ионов, способных подвергаться диспропорционированию (например, UO_2^{+}). Ступенчатый характер восстановления металлов VI группы приводит к образованию ионов с меньшим зарядом, способных реокисляться на поверхности электрода присутствующими в объеме раствора окислителями, благодаря чему происходит регенерация деполаризатора (реокисление Mo^{IV} в Mo и W^V в W^{VI} — в присутствии ионов перхлората, UO_2^{+} в UO_2^{2+} — в присутствии ионов ванадата).

В этом случае получающиеся предельные токи определяются скоростью химической реакции и они значительно больше, чем это соответствует диффузионным токам. Эти «кинетические» токи пропорциональны концентрации деполаризатора в растворе, что позволяет определять 10^{-5} — 10^{-6} % металла.

Исследовано полярографическое поведение Cr (VI), Cr (III) и Cr (II) на ртутном капельном электроде в различных средах, в том числе содержащих комплексообразующие вещества. Cr (VI) дает сложные полярограммы в нейтральных и кислых растворах. Наилучшим электролитом для аналитического определения хрома в виде Cr (VI) являются 1—2 М растворы щелочей. Для Cr (III) наилучшим фоном являются 0,5 М растворы лимонной или винной кислоты, в которых он дает одну волну. В растворах этих комплексообразующих веществ можно определять хром в присутствии титана и других металлов.

Более детально исследован процесс окисления двухвалентного хрома (Cr^{2+} получали восстановлением Cr^{3+} алюминиевой стружкой в солянокислых растворах при кипячении), который дает четкие волны окисления в растворах хлорида калия и кальция, роданида калия и некоторых органических кислот. Потенциалы полуволны и константы диффузионных токов хрома (II) зависят от природы и концентрации электролита, от наличия поверхностно-активных веществ и от ряда других факторов. Аналитическое применение волны окисления Cr^{2+} имеет ряд преимуществ перед волнами восстановления Cr^{6+} (VI) и (III) и может быть использовано для определения хрома в сталях.

Полярнографическое поведение молибдена изучено в присутствии ряда комплексонов. Найдено, что молибден образует четкую, пригодную для аналитических целей волну в присутствии комплексонов только в кислых растворах. Комплексоны III является наиболее пригодным для определения молибдена в присутствии ряда других элементов (W, Ni, Co, Zn, Pb, V и др.). Изучено поведение молибдена в растворах хлорной кислоты и впервые предложен механизм образования «кинетической» волны молибдена в этих растворах. Последний основан на реокислении образующегося на электроде молибдена (IV) посредством иона перхлората снова и молибден (V) по схеме



На основании полученных значений «каталитического» гока молибдена определены константа скорости и энергия активации этой реакции. Предложен новый метод определения молибдена в породах и других материалах при содержании его порядка 10^{-4} — $10^{-6}\%$.

Исследовано полярнографическое поведение вольфрама в различных средах. Особый интерес для аналитических целей представляет «кинетическая» волна вольфрама в концентрированных растворах хлорной кислоты. Изучены условия ее образования и влияние на высоту «кинетической» волны кислорода, поверхностно-активных веществ и других факторов.

Исследован механизм восстановления урана (VI), (V) и (IV) в различных средах и при наличии комплексообразующих веществ. Кулометрически определено число электронов, участвующих в суммарном процессе восстановления. В разбавленной соляной кислоте на фоне хлорида калия первая стадия восстановления UO_2^{2+} в U^{2+} протекает обратимо. При высокой концентрации ионов Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- наблюдается комплексообразование с UO_2^{2+} (сдвиг потенциалов полувол-

ны). Полярнографически изучены комплексы урана с лимонной, явелевой, сульфосалициловой кислотами и их солями и с другими комплексообразователями. Показано влияние концентрации комплексообразующего вещества, pH и других факторов на потенциалы полуволны и константу диффузионного тока урана. Определены константы неустойчивости некоторых комплексов урана. Исследовано влияние других элементов (Fe, Cu, Pb, Ti, V, Mo, W и др.) при определении урана в различных электролитах. Разработаны полярнографические методы определения урана в рудах и других материалах без отделения его от многих элементов (Fe, Cu, Mo, Ti, V и др.).

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНА ПЕРРЕНАТА

З. Б. Рождественская, Ш. А. Яровой

(Казахский государственный университет им. С. М. Кирова, Алма-Ата)

Семивалентный рений может восстанавливаться при электролизе до различных валентных состояний от +6 до —1. Степень восстановления зависит от состава раствора и его кислотности; кроме того, в зависимости от названных условий ионы рения могут иметь различный состав и заряд.

По литературным данным характер полярограмм перрената на различных фонах также различен.

Нами исследовано влияние состава и концентрации фона при полярографировании перрената с ртутным капельным катодом. Фоном при полярографировании служила серная кислота от 2 до 36 *N*. Наряду с этим был использован метод осциллографической полярографии Гейровского — Форейта, при помощи осциллографа ЭО-7 регистрировались кривые зависимости потенциала от времени: $E = f(t)$, а также их производные по времени как функция времени и потенциала

$$\frac{dE}{dt} = f(t) \frac{dE}{dt} = f(E).$$

В этих опытах кроме серной кислоты в качестве фона применялись одномолярные растворы следующих веществ: HCl, NH₄Cl, KCl, NH₄J, NH₄SCN, NH₄Ac, KSCN, KAc, (NH₄)₂CO₃, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃PO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄.

Опыты показали, что на полярограммах перрената в сернокислой среде наблюдается от одной до трех волн восстановления; число волн и их высота зависят от концентрации серной кислоты. Основная волна, обусловленная восстановлением собственно рениевых ионов, расположена при потенциалах от 0 до —0,5 *v* (в зависимости от концентрации кислоты). Максимальной высоты эта волна достигает при 4—8 *N* концентрации кислоты. В относительно концентрированных растворах кислоты (около 20 *N*) перренат окисляет металлическую ртуть

и на полярограммах возникает волна восстановления ионов ртути при потенциалах около +0,3—0 *v*. Наряду с этим наблюдается сдвиг потенциала разряда ионов водорода к положительным значениям и совместный разряд ионов водорода и рения.

При полярографировании перрената на фоне 0,5 *M* раствора хлорида аммония наблюдается только одна волна при потенциалах около —1,5 *v*.

При осциллографическом полярографировании получены данные о потенциалах восстановления перрената на перечисленных выше фонах.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ ПОЛЯРОГРАФ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. П. Гохштейн

(Институт геохимии и аналитической химии им В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

Сконструирована новая модель осциллографического полярографа. Прибор позволяет количественно определять вещества в исследуемом растворе и обеспечивает точность $\pm 1\%$ для концентраций 10^{-3} — 10^{-5} моль/л $\pm 3\%$ в пределах 10^{-6} — 10^{-7} моль/л. Схема предусматривает работу одновременно двух ячеек при однократной и периодической развертке с различными скоростями изменения потенциала и периодами задержки импульса. Возможно использование как твердых, так и капельных электродов.

На полярографическую ячейку одновременно подается как отрицательное постоянное напряжение, так и положительное пилообразное напряжение фиксированной амплитуды. Такой режим поляризации практически исключает искажение кривых «сила тока — потенциал» емкостным током, что очень важно при количественном определении нескольких ионов. Наличие на электролитической ячейке положительного пилообразного напряжения наряду с отрицательным постоянным напряжением повышает чувствительность метода, так как при отрицательном потенциале, превышающем потенциал восстановления интересующего нас вещества, происходит накопление последнего на электроде.

Предусмотрена также поляризация отрицательным пилообразным напряжением путем переключения полюсов электролитической ячейки.

Возможна одновременная работа прибора от двух электролитических ячеек, имеющих два совершенно одинаковых по площади платиновых цилиндрических электрода (количественное определение следов кадмия)

Получены анодные и катодные волны ниобия на капельном ртутном электроде в 23 N H₂SO₄. Возможно количественное его определение в тантало-ниобиевой жести, в металлическом цирконии, определение ниобия в присутствии больших количеств титана.

В 23 N H₂SO₄ ниобий восстанавливается на капельном ртутном электроде при потенциалах (φ) $-0,63$ и $-0,78$ в (относительно н. к. э.), образуя два хорошо выраженных пика. Между значениями максимального тока ниобия и его концентрацией наблюдается линейная зависимость. Тантал и цирконий в этой среде не восстанавливаются. Титан не мешает определению ниобия, так как он восстанавливается в 23 N H₂SO₄ при более положительных потенциалах.

Гвродий образует хорошо выраженную волну при $\varphi = 0,7$ в (относительно н. к. э.). Иттербий и самарий в этой же среде дают хорошо выраженные пики при φ от $1,15$ до $1,85$ в, но первый появляется только в момент появления капли, в то время как второй — к концу роста капли. Различие в механизмах восстановления и окисления самария и иттербия на капельном электроде создает условия для последовательного определения в одной пробе Eu, Sm и Yb.

Возможно количественное определение урана (в форме UO₂²⁺) в минералах без его предварительного отделения в азотнокислых и солянокислых растворах. Свинец, железо, медь количественному определению не мешают.

СОДЕРЖАНИЕ

И. В. Тананаев. Физико-химический анализ в аналитической химии. Гетерогенные процессы	3
И. М. Коренман. Исследование объемов осадков	5
Н. А. Руднев. Изучение механизма соосаждения катионов редких металлов с сульфидами	6
А. К. Бабко. Прочность галогенидных и роданидных комплексов металлов в связи с положением центральных атомов в периодической системе и применение их в анализе	8
З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, С. А. Гаврилова, Е. Н. Семеновская. Гетерополисоединения некоторых элементов и их применение в анализе	10
А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова. Гетерополихлориды в аналитической химии	13
В. Ф. Торопова. Двойственный характер реагирования некоторых соединений при комплексообразовании	14
К. Б. Яцмирский, Е. Ф. Нарышкина, Л. П. Райзман. Определение элементов на основе каталитических реакций с участием перекиси водорода	16
М. Л. Чепелевецкий. Химические основы быстрого разложения руд и минералов при их анализе	18
Ю. А. Клячко. Современные методы химико-аналитического контроля газов в металлах	21
М. О. Коршун. Метод пиролитического сожжения в элементарном органическом микроанализе	25
В. А. Климова, Е. Г. Березницкая, Е. Н. Меркулова. Одновременное определение элементов в кремний- и борорганических соединениях	27
Н. Э. Гельман, К. И. Глазова, Н. С. Шевелева, Н. И. Ларина. Элементарный микроанализ фторорганических соединений	29
Е. А. Бондаревская, М. О. Коршун. Одновременное микроопределение кислорода и галогенов из одной навески	31
П. Н. Федосеев, Л. С. Игнатенко, Т. Е. Чернышева. Микрометоды количественного определения углерода, водоро-	

да и азота в органических веществах в трубках уменьшенного размера под вакуумом	32
А. П. Крешков. Анализ органических и кремнийорганических соединений в неводных растворах	34
Э. С. Левин, Н. А. Осипова. Механизм полярографического восстановления ароматических сульфокислот и сульфонов	35
А. Г. Поздеева. Применение обычной и производной полярографии для анализа продуктов коксохимического производства	37
З. Х. Абидова, Г. Х. Ходжаев. Новая методика разделения смесей одно-, двух- и трехзамещенных ароматических кислот.	39
Л. Н. Петрова, Е. Н. Новикова, А. Б. Скворцова. Количественное определение альдегидов реакцией с аминами	40
Л. И. Киркина, Л. И. Беленький, М. Е. Казанская, А. А. Копьев. Оптические методы характеристики некоторых соединений, содержащих активный хлор	42
В. И. Кузнецов. Современные тенденции в развитии применения органических реагентов в неорганическом анализе	44
В. М. Пешкова, В. М. Бочкова. Влияние строения комплексных соединений оксиматов меди, кобальта и никеля на их устойчивость	47
А. И. Портнов. Применение ариларсоновых и арилфосфиновых кислот в неорганическом анализе	49
Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайнштейн, Н. М. Дятлова, В. Я. Течкина, И. Д. Колпакова. Новые комплексоны.	50
Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, К. И. Литвин. Определение щелочноземельных металлов методом возникающих реагентов	52
А. Т. Пилипенко. Применение селеноводорода и реактивов, содержащих селеновую (= C=Se) группу в анализе	54
А. И. Черкесов. Галохромометрия — новый метод количественного химического анализа	56
И. П. Алимарин, Г. Н. Билимович. Определение некоторых редких элементов методом изотопного разбавления	58
А. И. Бусев, М. И. Иванюти. Новые данные о диалкил- и диарилдифосфорных кислотах как аналитических реагентах	60
В. П. Живописцев. О возможности титриметрического определения малых количеств элементов при помощи красителей	62
Б. М. Добкина, Т. М. Мадютина. Определение тантала методом дифференциальной спектрофотометрии	64
В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк. Чувствительный и специфичный спектрофотометрический метод определения титана при помощи дисульфобензилфлуорона	66
Г. Г. Шитарева. Производные триоксифлуорона как реактивы на теллур	67

Л И Кононенко	Применение о-диоксихромоленов при фотометрическом определении некоторых элементов	68
Ю А Черников	Определение алюминия в редкоземельных металлах	69
В К Кузнецова, Н А Тананаев	Новая цветная реакция на галлий	70
В А Оболончик	Изучение взаимодействия рения и некоторых других элементов с метилфлюоридом и производными трифенилметана	71
Э Е Вайнштейн, Ю И Беляев, В В Королев	Применение радиоактивных изотопов для исследования пространственного распределения элементов в плазме различных источников при спектральном определении элементов	73
Н Ф Захария	К вопросу о роли и значении химических реакций при высоких температурах в эмиссионном спектральном анализе	75
А Г Карабаш, Ш И Пейзулаев, Л И Моисеев	Химическое концентрирование примесей при спектральном анализе чистых металлов	77
Н. С. Полуэктов	Образование химических соединений как причина влияния состава раствора на интенсивность излучения элементов в пламени	80
М. П. Никонова	Фотометрия пламени с интегрированием световых потоков	81
Г. А. Шейнина	Спектральное определение рубидия и цезия в воздушно-ацетиленовом пламени методом добавок	82
Ю. В. Морачевский, И. А. Столярова	Новые методы анализа, основанные на абсорбции света в ультрафиолетовой области	84
К П Столяров, Н Н Григорьев	Микрохимический метод открытия элементов, основанный на образовании люминесцирующих продуктов	86
Е. А. Божевольнов, А. М. Луккин	Влияние планарности и заместителей на свойства органических люминесцентных реактивов на катионы	87
Е Я Яровенко, Г Н Кошелева	Применение химилюминесцентных индикаторов для титрования в неводных растворах	89
И П Харламов	Исследование светопоглощения растворов солей металлов подгрупп ванадия и хрома в дальней ультрафиолетовой области спектра применительно к задачам аналитической химии	91
Д И Рябчиков, А Н Ермаков, В К Беляева, И Н Маров	Применение Zr ⁹⁵ и Hf ¹⁸¹ к изучению комплексообразования циркония и гафния в связи с их разделением хроматографическим методом	93

М. М. Сеявнин, Н. К. Галкина, А. М. Сорочан	Положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева как основа предсказания условий хроматографического разделения смесей	94
Т. А. Белявская	Применение ионного обмена к изучению состояния веществ в растворах	96
Н Г Полянский	Новый метод регулирования свойств ионообменивающих смол и его применение в аналитической химии	97
А С Вернидуб, В И Петрашень	О сорбции хрома и ванадия катионном СБС и их разделении	99
Ф М Шемякин, О. С. Лобахина, В. Н. Богданова	Хроматографическое открытие сульфаниламидных препаратов в жидкостях организма	101
Ю С Ляликов, М Б Бардин, В С Темьянко	Полярграфический анализ с применением микродискового электрода	103
С И Снякова	Полярграфия металлов VI группы (Cr, Mo, W, I)	105
З Б. Рождественская, И. А. Яровой	О полярграфическом восстановлении иона перената	108
Я П Гохштейн	Осциллографический полярграф и его применение для определения редких элементов	110

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. И. Мительман и Б. И. Холутов

Подп. к печати 4/XI 1958 г. Формат бум. 60×02 $\frac{1}{2}$.
Печ. л. 7,25. Уч. изд. л. 4,7. Тираж 3.000 экз.
Тип. зак. 1013, Т-11808

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-64, Подосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



VIII

**СЕКЦИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

*VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии*

*Рефераты докладов
и сообщений
№ 1*

СЕКЦИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1959

Ответственный редактор
академик П. П. ЧЕРНЯЕВ

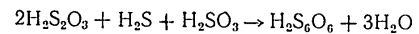
НОВЫЕ ДАННЫЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИТИОНАТОВ

И. В. Яницкий

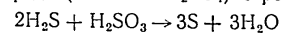
(Каунасский политехнический институт)

Наши исследования велись в двух направлениях: 1) получение и изучение высших политионов, т. е. содержащих более шести атомов серы в анионе, 2) изучение селенополнионатов, т. е. политионов, в которых сера частично заменена селеном.

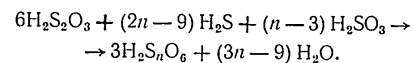
Путем комбинирования реакции образования гексатионовой кислоты по уравнению



в сильнокислой среде (HCl или H₂SO₄) с реакцией



найлены условия практически количественного образования высших политионовых кислот по общему уравнению



Таким образом, оказалось возможным получать растворы, содержащие высокие политионовые кислоты различной (в том числе очень высокой) степени осернения (с *n* до 20).

Высшие политионовые кислоты удается выделить в виде стойких кристаллических солей постоянного состава при помощи крупных органических катионов — нитрона или диметилфенилбензиламмония. Впервые получен ряд высших политионов диметилфенилбензиламмония от октатионата до тридекатоната, а также политионаты нитрона от тридекатоната до октадекатоната.

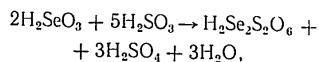
Таким образом, доказанное существование высокоосерненных политионовых кислот подтверждает представления Д. И. Менделеева об этих кислотах как производных много-

сернистых водородов, которые недавно получены (Ф. Ферер) с числом атомов в молекуле и выше шести.

Выделение высших политионатов простых неорганических катионатов не удается, так как эти кислоты под воздействием большой концентрации ионов металлов разлагаются с выделением аморфных коагулятов, состав которых соответствует политионатам с очень большим (до 40) числом атомов серы в молекуле. В маточном растворе остаются политионаты с $n \approx 7-8$. Разложение под воздействием неорганических катионов может быть объяснено поляризующим действием катионов малого радиуса. Крупные же органические катионы, образуя с высокомолекулярными политионатными анионами кристаллическую решетку, их стабилизируют.

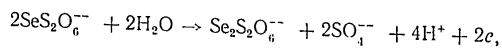
Из результатов изучения селенополитионатов следует упомянуть проведенный впервые синтез диселенотетратионата калия $K_2Se_2S_2O_6$ и триселенопентатионата нитрона (соль кислоты $H_2Se_3S_2O_6$). Этим доказано существование кислот, содержащих цепочку атомов селена, т. е. являющихся, согласно взглядам Д. И. Менделеева, производными до сих пор почти не изученных многоселенистых водородов.

Совсем недавно удалось осуществить реакцию, протекающую по уравнению



и разработать на основе этой реакции удобный новый способ синтеза диселенотетратионата калия. Осуществление этой реакции приводит к выводу, что известное восстановление селенистой кислоты сернистой кислотой, ведущее в конечном счете к выделению селена, протекает через диселенотетратионовую кислоту как промежуточное соединение.

Разработанная методика анализа смесей селенотионатов и сопутствующих соединений позволила приступить к изучению явлений, происходящих при электролизе растворов селенотионатов. Электролитическое окисление селенотионата, как показали наши опыты, ведет к образованию диселенотетратионата по уравнению



протекающему, вероятно, через радикалы (одновалентные ионы) $SeS_2O_6^{--}$ и $SeSO_3^{--}$.

РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ ДВУОКСИ ГАФНИЯ С ОКИСЛАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ДВУОКИСЬЮ ТИТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. А. Година

(Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград)

Реакции, протекающие при нагревании в смесях двуокиси гафния с другими тугоплавкими окислами, почти не изучены. Нами изучалось взаимодействие двуокиси гафния с окислами магния, кальция, стронция, бария и титана. Изучаемые смеси окислов прессовались в виде таблеток под давлением 500 кг/см^2 и прокаливались при температуре от 1000 до 1650°. В качестве методов исследования продуктов реакции применялся химический фазовый и рентгеноструктурный анализ.

При нагревании смесей HfO_2 с MgO до 1400° взаимодействия между ними не наблюдается, а при 1500—1600° образуется твердый раствор в области HfO_2 с ограниченной растворимостью MgO . Взаимодействие HfO_2 с $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ интенсивно протекает при 1000—1100° с образованием соединений общей формулы $MeHfO_3$. При нагревании смесей HfO_2 с $CaCO_3$ до 1400—1500° образуется твердый раствор в области HfO_2 с ограниченной растворимостью CaO , причем $CaHfO_3$ является промежуточной стадией реакции. Аналогичный ход образования твердых растворов мы наблюдали в системах $ZrO_2 - CaO$ и $SeO_2 - SrO$.

Изучен структурный тип твердых растворов HfO_2 с MgO и HfO_2 с CaO и показано, что они имеют решетку типа флюорита с дефектами в анионной части решетки.

При взаимодействии HfO_2 и TiO_2 при 1400—1500° образуется титанат гафния ($HfTiO_4$).

Выявлена полная аналогия условий образования и свойств изученных соединений гафния с соответствующими соединениями циркония.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСПЛАВАХ НИТРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

П. И. Проценко, Л. Н. Венеровская
(Ростовский-на-Дону гос университет)

Расплавленные нитриты щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой легкоподвижные, прозрачные

LiNO ₂								
Э	NaNO ₂							
ХС	Т	KNO ₂						
2ХС	Э	Т	RbNO ₂					
ХС	Э	Т	Т	CsNO ₂				
ХС	Э	ХС	ХС	ХС	Ca(NO ₂) ₂			
ХС	ХС	ХС	ХС	2ХС	Т	Sr(NO ₂) ₂		
ХС	Э	ХС	2ХС	2ХС	Т	Т	Ba(NO ₂) ₂	

Виды взаимодействия нитритов в двойных системах в расплавах:
Э — эвтектика; Т — твердые растворы, ХС — химические соединения

жидкости желтоватого цвета. Друг с другом они способны вступать в различные виды химического взаимодействия. Соли, близкие по совокупности физико-химических свойств или имеющие сходные кристаллографические характеристики и параметры элементарных ячеек, образуют твердые растворы. Так, твердые растворы получаются в двойных системах: нитрит натрия — нитрит калия; нитрит калия — нитрит рубидия; нитрит калия — нитрит цезия; нитрит кальция — нитрит стронция; нитрит кальция — нитрит бария и нитрит стронция — нитрит бария.

Нитриты щелочных и щелочноземельных металлов, имеющие сходные поляризационные и различные кристаллографические характеристики, образуют эвтектические смеси. Эвтектики установлены в двойных системах: нитрит лития — нитрит натрия и нитрит натрия с нитритами рубидия, цезия, кальция, бария.

В случаях различной поляризационной характеристики катионов нитриты щелочных и щелочноземельных металлов образуют химические соединения. Химические соединения получаются в двойных системах: нитрит лития с нитритами калия, рубидия (два соединения), цезия, кальция, стронция, бария, нитрит натрия — нитрит стронция; нитрит калия с нитритами кальция стронция, бария; нитрит рубидия с нитритами кальция, стронция, бария (два соединения); нитрит цезия с нитритами кальция, стронция (два соединения) и бария (два соединения).

В исследованных авторами 28 двойных нитритных системах по диаграммам плавкости установлено 20 химических соединений, не описанных в литературе (см. рисунок).

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И СКАНДИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Б. Н. Пванов-Эмин

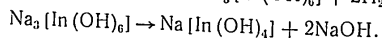
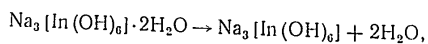
(Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина)

Исследовалась термическая устойчивость гидроксо соединений галлия, индия и скандия. Изучению подвергались гидроксогаллаты лития $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ga}(\text{OH})_4]$, натрия $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ и калия $\text{K}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$, гидроксоиндаты натрия и калия $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксоскандиат натрия $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соединения исследовались методом термоанализа в сочетании с изучением дегидратации и сравнительным сопоставлением дебаеграмм исходных веществ и продуктов их превращений при нагревании.

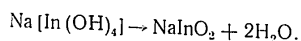
Исследование гидроксогаллатов показало возрастание температуры дегидратации с повышением порядкового номера катиона. Гидроксогаллат лития теряет воду при 106° , соединения натрия — при 118° и соединения калия — при 137° .

Закономерное повышение температуры дегидратации в ряду соединения лития — калия подтверждает правильность рассмотрения этих соединений как гидроксо соединений, а именно, увеличение ионного радиуса катиона приводит к повышению термической устойчивости гидроксоаниона.

Изучение гидроксоиндатов натрия и калия и гидроксоскандиата натрия показывает, что вначале при 120° удаляется кристаллизационная вода, а затем при 120 — 130° происходит разложение комплексного аниона:



Дальнейшее нагревание приводит к разложению тетрагидроксо соединения по схеме:



Температура распада гексагидроксоиндата калия с образованием тетрагидроксо соединения и едкого калия составляет 137 — 140° . Дегидратация тетрагидроксоиндата натрия происходит при 233° , соответствующего соединения калия — при 250° , а тетрагидроксо скандиат натрия дегидратируется при 256° .

Возможно предположить, что гидроксо соединения образуются комплексобразователями, гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства.

ГИДРООКСИ И ОСНОВНЫЕ ХЛОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. В. Аксельруд

(Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев)

Основные соли и гидроксиды редкоземельных элементов изучены недостаточно. Состав и свойства основных солей, полученных осаждением их из растворов, почти не изучались. Между тем, знание условий осаждения, состава и свойств основных солей и гидроксидов РЗЭ крайне важно для разработки методов их разделения.

Потенциометрическим методом были изучены условия гетерогенного равновесия при осаждении основных хлоридов и гидроксидов редкоземельных металлов.

В результате этих исследований найдены условия осаждения основных хлоридов и гидроксидов с оптимальным различием в свойствах, что позволяет наметить рациональную схему разделения РЗЭ.

В качестве осадителя применяются труднорастворимые гидроксиды и основные соли металлов, являющиеся одновременно носителями и элементами-разделителями.

В качестве реагента, позволяющего тонко регулировать рН равновесных систем и применять одну гидроксид (основную соль) для разделения РЗЭ, использован раствор хлористого натрия. Изменение концентрации хлористого натрия влияет на активность ионов в растворе, что вызывает соответствующее изменение равновесного значения рН

О СОЕДИНЕНИЯХ ВКЛЮЧЕНИЯ ОКСИАЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ

А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, А. И. Григорьев

(Московский гос университет им. М. В. Ломоносова)

Среди соединений бериллия особое место занимают так называемые оксисоли состава $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$, по свойствам своим приближающиеся к типичным органическим веществам с низкими температурами плавления и кипения, с высокой упругостью пара, с хорошей растворимостью в органических жидкостях и нерастворимые в воде. Оксисоли бериллия в растворе и в расплавах являются неэлектролитами. За последнее время они нашли применение в технологии при получении соединений бериллия высокой чистоты.

Основу молекулы оксисолей бериллия типа $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ составляет комбинация четырех BeO_4 -тетраэдров с одной общей вершиной — атомом кислорода, не входящим в состав какой-либо из кислотных групп. Молекулярная структура такого рода характеризуется наличием четырех впадин или «рюмок», могущих явиться центрами для «включения» посторонних молекул и образования сравнительно неустойчивых соединений.

В отличие от изученных нами ранее соединений оксиацетата бериллия с аммиаком и различными аминами, в которых взаимодействие активных аминных пар с молекулой $\text{Be}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6$ в значительной степени искажает последнюю, двойные соединения оксиацетата бериллия с двуокисью азота и сернистым газом оказались по свойствам чрезвычайно близкими к так называемым соединениям включения, характеризующимся, в частности, малой теплотой образования и близостью кристаллической решетки к кристаллической решетке исходного каркасного вещества.

Изучение зависимости упругости диссоциации от состава при различных температурах в системах $\text{Be}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6 - \text{SO}_2$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 - \text{NO}_2$, произведенное при помощи тензи-

эвлюметра по Хюттнгу, позволило установить, что образующиеся нестойкие соединения диссоциируют с образованием ряда фаз переменного состава. Энергия связи между компонентами в соединениях оксиацетата бериллия с сернистым газом и двуокисью азота составляет около 10 ккал/моль.

Рентгеноструктурные определения показали, что кристаллические решетки рассматриваемых двойных соединений действительно весьма близки к кристаллической решетке исходного оксиацетата бериллия, кристаллизующегося по алмазному типу с периодом идентичности $a = 15,74 \text{ \AA}$.

Соединение включения с сернистым газом обладает кубической алмазного типа решеткой с периодом идентичности $a = 17,1 \text{ \AA}$. Соединение включения с двуокисью азота кристаллизуется ромбоэдрически с периодом идентичности $a = 12,42$ и углом $\alpha = 81^\circ$. Искажение решетки во втором случае более значительное, возможно, за счет взаимодействия между собой включенных молекул NO_2 по схеме $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. О наличии подобного взаимодействия свидетельствует отсутствие окраски и электронного парамагнитного резонанса в кристаллах соединения оксиацетата бериллия с двуокисью азота.

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ФЕРРОЦИАНИДОВ

В. Г. Кузнецов, Э. В. Попова

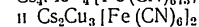
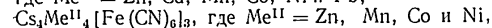
(Институт общей и неорганической химии им Н С Курнакова
АН СССР, Москва)

Рентгенографическим методом порошка на железном излучении изучены смешанные ферроцианиды цезия с рядом двухвалентных и трехвалентных металлов в обезвоженном и гидратированном состояниях. Для сравнения исследованы также простые ферроцианиды указанных металлов.

В результате установлено, что соединения:



где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Pb ;



изоструктурны и образуют изоморфный ряд со структурой типа $\text{Cs}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Решетка простая кубическая. Соединения $\text{Cs}_4\text{Me}^{\text{II}}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ правильнее называть дефектными твердыми растворами вычитания атомов цезия из решетки $\text{Cs}_2\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которые получаются путем замещения двух атомов цезия одним атомом двухвалентного металла.

Второй изоморфный ряд образуют изоструктурные соединения: $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cs}_{12}\text{Mg}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$, $\text{Cs}_4\text{Mg}_1[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и $\text{Cs}_3\text{Cd}_1[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Решетка кубическая, гранецентрированная, типа $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Простые ферроцианиды $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}$ и Cu , изоструктурны и образуют свой изоморфный ряд. Решетка кубическая, гранецентрированная. Ферроцианиды других двухвалентных металлов $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Pb}$, не изоструктурны.

Смешанные ферроцианиды цезия с трехвалентными металлами (железом, индием, лантаном и церием) имеют разные рентгенограммы, а следовательно, и различные структуры.

Простые ферроцианиды трехвалентных металлов $\text{Me}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{In}, \text{Ce}$, также не изоструктурны.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ХЛОРНОГО АНГИДРИДА

В. Я. Росоловский

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Хлорный ангидрид удобно получать путем взаимодействия паров концентрированной хлорной кислоты с фосфорным ангидридом при -40° . Отгонка образующегося хлорного ангидрида производится при -34° и остаточном давлении в системе 1,5 мм. После однократной перегонки получается бесцветный, свободный от низших окислов хлора продукт.

Определена структура молекул хлорного ангидрида методом газовой электронографии (работа выполнена в Лаборатории электронографии МГУ под руководством П. А. Акишина совместно с Л. В. Вилковым). Установлено, что хлорный ангидрид в парах мономерен и что молекула Cl_2O_7 имеет вид двух тригональных пирамид с атомами хлора в вершине и атомами кислорода по углам основания, соединенных вершинами с центральным атомом кислорода O' . Угол $\text{Cl}-\text{O}'-\text{Cl}$ $115^\circ \pm 5^\circ$, угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ $97^\circ \pm 3^\circ$. Расстояние $\text{O}-\text{Cl}$ $1,73 \pm 0,03$ А, расстояние $\text{Cl}-\text{O}$ $1,43 \pm 0,02$ А. Найденная структура находится в согласии с химическими свойствами хлорного ангидрида.

О РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

К. Ф. Карлышева, П. А. Шека, Ц. В. Певзнер

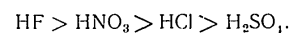
(Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев)

Растворимость гидроокисей циркония и гафния исследована в 1—20 *N* растворах NaOH при 25° . Определения проведены весовым методом и с использованием изотопа гафния Hf^{181} .

Установлено, что растворимость гидроокиси гафния выше растворимости гидроокиси циркония. С повышением концентрации от 0 до 12 *N* NaOH растворимость возрастает; при 12—13 *N* NaOH наблюдается четко выраженный максимум и затем, в пределах концентраций 13—20 *N* NaOH , растворимость падает. При малых концентрациях щелочи в растворе осадок представляет собой гидроокись гафния. В концентрированных растворах (15 *N* и выше) выпадает гидроксогафниат натрия $\text{Na}_2\text{Hf}(\text{OH})_4$. Падение кривой связано с возрастанием устойчивости гидроксогафниатных ионов и уменьшением растворимости образующегося соединения.

Растворимость гидроокиси циркония увеличивается с повышением концентрации NaOH от 0 до 20 *N*. Отсутствие максимума растворимости в этой системе, очевидно, связано с меньшей прочностью гидроксоцирконатных ионов в изученной области концентрации по сравнению с гидроксогафниатными.

Растворимость купфероната гафния в азотной, серной, соляной и фтористоводородной кислотах выше растворимости циркония, зависит от природы кислоты и изменяется в следующем порядке:



ГАЛЛОКАРБОНАТ НАТРИЯ

Т. В. Пермякова, Н. С. Лилеев

(Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград)

Промышленное получение галлия связано, в основном, с производством глинозема, так как производство алюминия ведется в очень больших масштабах, а галлий обычно сопровождает алюминий в природе. Настоящая работа была поставлена с целью выяснить характер поведения галлия, содержащегося в растворах алюмината натрия при процессе карбонизации последних. При изучении процесса карбонизации растворов галлата натрия оказалось, что при 90° в осадок выделяется только гидрат окиси галлия, в то время как при 20° в осадке, наряду с гидратом окиси галлия, образуется соединение, имеющее в своем составе Na_2O , Ga_2O_3 , CO_2 и H_2O , т. е. аналогичное алюмокарбонату натрия.

Чистый галлокарбонат натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется при взаимодействии растворов галлата натрия и бикарбоната натрия при 20° в интервале рН 9,3—10. Он представляет собой белый мелкокристаллический порошок, обладает слабым двупреломлением, средний показатель преломления 1,531—1,540. Ионизационная рентгенограмма показала кристаллическое строение галлокарбоната натрия. Галлокарбонат натрия хорошо растворяется в разбавленных кислотах и щелочах.

Изучение отношения галлокарбоната к действию воды показало, что он подвергается гидролизу с образованием галлата окиси галлия. При нагревании галлокарбоната натрия происходит его разложение, причем к 400° удаляется вся углекислота, а к 500° удаляются остатки воды и образуется галлат натрия. Это подтверждается данными химического и рентгеновского анализов.

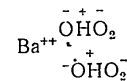
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ И ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

И. А. Казарновский

(Научно-исследовательский

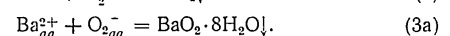
физико-химический институт им Л. Я. Карпова, Москва)

При помощи меченого кислорода был исследован механизм окисления окиси бария в перекись бария и предложена теория активирования кислорода, объясняющая каталитическое действие воды при этой реакции, идущей через гидрат окиси бария по схеме дегидрирования. Активирование кислорода в неустойчивом промежуточном комплексе



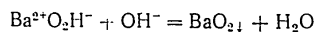
обусловлено переходом электрона с образованием ионов O_2^- и разрывом ковалентных связей $\text{O} : \text{H}$. В атомах кислорода гидроксильных групп при этом возникают свободные валентности, взаимное насыщение которых приводит к образованию пероксидного иона и распаду промежуточного комплекса.

Иным путем образуется BaO_2 или $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при действии перекиси водорода на водные растворы солей бария. Данные А. И. Бродского и Н. А. Высоцкой приводят к механизму, аналогичному образованию нерастворимой соли



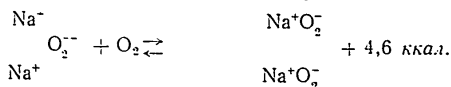
Важным аргументом в пользу этой схемы является тот факт, что образование BaO_2 наблюдается в щелочных растворах, в

которых перекись водорода сильно диссоциирована по реакции (1) Константа диссоциации по второй ступени неизвестна. Возможно, что отрыв протона от иона HO_2^- происходит в ионной паре



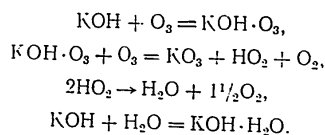
вследствие электростатического отталкивания протона ионом бария.

При синтезе супероксида натрия из перекиси натрия действием кислорода под высоким давлением основной элементарный акт заключается в переходе электрона от иона O_2^{--} к молекуле кислорода с образованием двух ионов O^- и последующей перестройкой кристаллической решетки.



Этот переход облегчается вследствие того, что отрыв электрона от свободного иона O_2^- связан с большим выигрышем энергии, а присоединение электрона в молекуле кислорода идет также с выделением ~ 22 ккал./моль. Лимитирующим актом является здесь внутренняя диффузия кислорода.

Образование озонидов щелочных металлов при действии озона на безводные щелочи идет через неустойчивый комплекс типа K^+OHO_3^- с дальнейшей реакцией с озоном

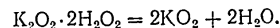


Одновременно большое количество озона превращается в кислород. По Швабу (1956 г.) этот распад, так же как и образование KO_3 , идет через комплекс $\text{KOH} \cdot \text{O}_3$.

Общий элементарный акт при образовании озонидов, супероксидов и пероксидов заключается в переходе электрона к молекуле озона или кислорода. Движущей силой является сродство этих молекул к электрону, составляющее у озона $\sim +67$ ккал./моль — в три раза больше, чем у кислорода.

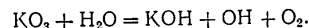
Концепция Габера и Вильштеттера о свободных гидроксильных радикалах в качестве носителей окислительного действия перекиси водорода получила, как известно, широкое подтверждение. Дальнейшие работы показали, что переход электрона

к перекиси водорода с разрывом связи $\text{O}-\text{O}$ возможен не только от катионов, но и от анионов. Нами была с применением магнитного метода исследована реакция самопроизвольного распада твердого пергидрата $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (реакция Шёне), протекающая в определенных условиях по брутто уравнению



По найденному механизму эта реакция идет с переходом электрона от иона O_2^- к перекиси водорода и промежуточным образованием радикалов OH и HO_2 . Полученные результаты дали также новый подход к механизму каталитического распада перекиси водорода в щелочных растворах.

Исследование реакции озонида калия с тяжелой водой показало, что носителем мощного окислительного действия озонидов являются свободные гидроксильные радикалы, образующиеся согласно



У всех трех классов перекисей носителем окислительного действия являются, следовательно, свободные гидроксильные радикалы. Огромные различия в интенсивности этого действия обусловлены главным образом различными концентрациями гидроксильных радикалов, которые в случае озонидов на несколько порядков больше, чем у реактива Фентона.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРООКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ I И II ГРУПП С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

С. З. Макаров

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Исследование процесса взаимодействия гидроокисей элементов с перекисью водорода является основой для выявления закономерностей образования и устойчивости возникающих пергидратов перекисей.

Проведенные в Лаборатории перекисных соединений Института общей и неорганической химии АН СССР исследования методами физико-химического анализа систем $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ для элементов I и II групп позволили установить существование ряда не известных ранее соединений: $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и т. п. и уточнить описанные в литературе соединения.

Установлен ряд закономерностей в отношении способности образования перекисных, пергидратных и гидроперекисных форм при взаимодействии гидроокисей с растворами H_2O_2 до концентрации 99% H_2O_2 в жидкой фазе.

Полученные данные положены в основу синтеза, реализованного при производстве перекисей лития, магния, кальция, стронция, бария и цинка.

Результаты изучения пергидратных форм перекисей металлов I и II групп периодической системы позволяют сделать утверждение о принадлежности пергидратов перекисей элементов побочных подгрупп (а также лития и магния) к гидроперекисным формам. Установлена также способность пергидратов перекисей металлов I группы при их дегидратации образовывать соответствующие надперекиси.

О ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕДИ

Т. И. Арнольд

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Попытки получения перекисных соединений меди предпринимались неоднократно. Однако достаточно убедительных данных получено не было.

Нами проведено систематическое изучение изотерм растворимости системы $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 20, 0, -20 и -31°.

Применение метода остатков Шрейнемакера, данных химических и термических исследований, кривых выделения активного кислорода из твердых фаз отчетливо устанавливает наличие двух твердых фаз, содержащих активный кислород: $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Фаза $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ формируется в широком интервале концентраций H_2O_2 при 0° и областях средних концентраций H_2O_2 при -20 и -36°. Фаза $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ устойчива лишь при -20 и -36° и только при высоких концентрациях H_2O_2 . Обе формы перекисных соединений меди характеризуются высокой активностью, резко выраженным экзотермическим эффектом распада при 87,5° и эндотермическим, связанным с дегидратацией, примерно, при 100°.

ОБРАЗОВАНИЕ СУПЕРОКСИДОВ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРОКСИГИДРАТОВ ПЕРЕКИСЕИ

И. И. Вольнов

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Обычные способы синтеза супероксидов щелочных металлов не оправдываются при переходе к синтезу супероксидов кальция, стронция и бария. В литературе имеются сведения о наличии в перекисных препаратах кальция, стронция и бария, полученных взаимодействием $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с H_2O_2 примесей соответственно $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ порядка 13 вес. %. Нам установлено, что примесь $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ и $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ в указанных препаратах образуется не непосредственно при взаимодействии октогидратов перекисей кальция, стронция и бария с перекисью водорода, а в процессе распада соединений $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, возникающих в системах $\text{Me}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Разработаны условия воспроизводимого получения перекисных препаратов кальция, стронция и бария, содержащих соответственно ~40 вес. % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, ~30 вес. % $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ и ~11 вес. % $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$, исходя из дигидропероксидов перекисей.

Препараты с повышенным содержанием $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ получены впервые. Они парамагнитны и более реакционноспособны по отношению к влаге и CO_2 , нежели соответствующие перекиси.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВЫСШИХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЦЕРИЯ

Л. В. Ладейнова

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Проведенное нами систематическое изучение изотерм растворимости системы $\text{Ce}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и -21° (до 97,2% H_2O_2 в жидкой фазе) позволило выявить серию новых соединений церия с высоким содержанием активного кислорода. Состав кристаллических фаз церия перекисного типа (кроме известного в литературе CeO_3) соответствует определенным химическим соединениям с отношением $\text{Ce} : \text{O} = 1 : (4-9)$.

Фазы предельного по кислороду состава — отчетливо образованные кристаллы черного цвета, устойчивые при низких температурах, при комнатной температуре разлагаются с выделением кислорода и разрушением кристаллов. Цвет при этом меняется: от черного до оранжево-желтого, соответствующего составу CeO_3 . Полученные перекисные соединения церия в настоящее время исследуются методами термического и рентгенофазового анализов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСИ И НАДПЕРЕКИСИ НАТРИЯ С КАРБОНАТОМ И ГИДРООКИСЬЮ НАТРИЯ

Т. В. Роде, Г. К. Гришенкова, А. В. Зачатская
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Методами физико-химического анализа (термографическим, термогазоволюметрическим, рентгеновским и химическим) изучены процессы, протекающие при взаимодействии перекиси и надперекиси натрия с карбонатом и гидроокисью натрия, являющимися, с одной стороны, почти неизменными их примесями, а с другой, — продуктами их взаимодействия с влагой и углекислым газом воздуха. Изучено также их взаимодействие с гидратами гидроокиси натрия. В результате исследования найдено, что в случае полной изоляции от влияния влаги и углекислого газа воздуха как перекись, так и надперекись натрия не реагируют при нагревании с совершенно сухим карбонатом натрия. Термическое разложение перекисных соединений идет в этих условиях независимо от присутствия любых количеств карбоната.

В указанных условиях надперекись натрия не реагирует также с совершенно безводной гидроокисью натрия и разлагается термически до перекиси натрия независимо от ее присутствия.

Взаимодействие перекиси натрия с безводной гидроокисью натрия начинается при температуре плавления гидроокиси (около 300—310°). Расплав гидроокиси, взаимодействуя с перекисью натрия, выделяет кислород и растворяет до 15 мол. % образовавшейся окиси натрия, давая в результате реакции гомогенную фазу, которая отвечает твердым растворам окиси натрия в гидроокиси натрия. Избыточная перекись разлагается с выделением кислорода при дальнейшем повышении температуры.

При наличии в смеси моногидрата или полугидрата гидроокиси натрия, а также при проведении опытов без достаточной изоляции от влияния влаги воздуха наблюдается разложение как перекиси, так и надперекиси натрия с выделением соответствующего количества кислорода при температуре плавления моногидрата гидроокиси (около 60°) и при температуре дегидратации полугидрата гидроокиси натрия (около 170°). Наличие карбоната в смеси влияния не оказывает, и реакция идет, как указано выше, независимо от его присутствия.

**О НОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ШКОЛЫ КУРНАКОВА
В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ И ВОДНОСОЛЕВЫХ
РАВНОВЕСИЙ**

И. Н. Лепешков

*(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)*

В последнее время значительное внимание было уделено физико-химической характеристике новых соляных месторождений Южного Приуралья, Красноярского края, Белоруссии и других районов страны. Продолжалось также изучение гидрхимического режима крупнейшего в мире соляного бассейна Кара-Богаз-Гола и процессов кристаллизации солей из его рассолов. Установлено зональное распределение солевых отложений и рассолов в заливе и определен порядок выделения солей из рапы залива при ее испарении.

Получены новые данные по физико-химической характеристике соляных озер Прибалхашья, Хакассии, Перекопских озер. Изучен процесс тенардитизации мирабилита и получения безводного сульфата натрия на базе рассолов некоторых соляных озер Западной Сибири.

Получены новые данные о содержании в природных рассолах и солях лития, бора и других элементов, имеющих значение для новой техники.

Изучен при различных температурах ряд водносолевых систем, включающих соли натрия, калия, магния, кальция, лития, рубидия и других металлов.

В результате этих исследований определены области кристаллизации различных солей, кристаллогидратов и твердых растворов, образующихся в системах. Впервые были получены некоторые двойные, тройные соли и кристаллогидраты. Данные по растворимости солей в системах из солей морского типа были использованы для обоснования схемы комплексной переработки рассолов Карабогазского залива.

Дальнейшее развитие получили работы по изучению фазовых равновесий при высоких температурах (до 650°) и давлениях водяного пара (до 350 атм). В последнее время исследовалась растворимость солей в системах из фосфатов, хлоридов и гидроокиси натрия, сульфатов и фосфатов натрия, сульфатов лития и магния в воде. Получены интересные данные, имеющие значение для познания процессов минералообразования и получения монокристаллов.

Исследования в отмеченных выше направлениях проводились Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Западно-Сибирским филиалом АН СССР, химическими институтами и лабораториями Академий наук Белорусской, Казахской, Киргизской, Туркменской, Узбекской и Украинской ССР, кафедрами химии Воронежского и Сталинского мединституты, Ярославского пединститута, отраслевыми институтами Министерства химической промышленности СССР (ВНИИГ, Крымской химической лабораторией ГИПХ) и другими научными учреждениями.

Наряду с лабораторными работами проводились также и экспедиционные исследования с осуществлением укрупненных опытов в бассейнах.

В дальнейших исследованиях значительное внимание будет уделено: 1) выявлению в соляных отложениях и природных рассолах лития, бора, рубидия, цезия и других редких элементов и разработке методов их извлечения; 2) изучению солевых равновесий в водносолевых системах, включающих редкие и рассеянные элементы; 3) научному обоснованию методов комплексной переработки рассолов и природных солей крупнейших месторождений страны (залив Кара-Богаз-Гол, полигалитовые отложения Южного Приуралья, сульфатно-содовые озера Западной Сибири, калийные соли Белоруссии, сульфатные залежи Киргизии и др.).

Развитие исследований в указанных направлениях будет способствовать осуществлению мероприятий по ускоренному развитию химической промышленности.

Будет уделено значительное внимание развитию установившихся научных связей с химическими институтами и лабораториями Китайской Народной Республики, Германской Демократической Республики и других стран народной демократии в направлении обмена опытом и проведения совместных научно-исследовательских работ в области физико-химического анализа солей.

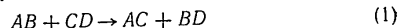
**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
В ПРИМЕНЕНИИ К РЕАКЦИЯМ СИНТЕЗА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ**

В. И. Михеева

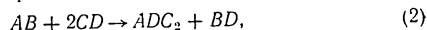
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Метод построения кривых состав — выход химической реакции может быть применен для определения направления реакций в сложных гетерогенных процессах со многими направлениями реагирования, которые представляют особенные затруднения при препаративном методе работы.

Химическая диаграмма реакции



рассматривается параллельно с диаграммой состав — выход соединения AC в отношении исходных веществ AB и CD . В зависимости от того, является ли реакция (1) необратимой, обратимой или сопровождается еще другой побочной реакцией

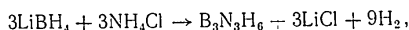


кривые выхода соединения AC по AB и CD приобретают характерную форму (рис. а, б и в).

Появление нового направления реагирования уменьшает выход реакции (1) в отношении обоих исходных компонентов (рис. в). Закономерность эта особенно облегчает изучение сложных гетерогенных реакций с участием твердой фазы, где появление нового направления реагирования выявляется более отчетливо.

Изучены реакции:

а) синтеза боразола из борогидрида лития и хлористого аммония

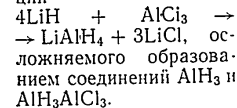


где избыток хлористого аммония снижает выход по бору за счет образования соединения $B_3N_3H_3Cl_3$;

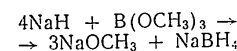
б) получения диборана реакцией трехфтористого бора с гидридидом лития в среде эфира $6LiH + 2BF_3 \rightarrow B_2H_6 + 6LiF$. По

данным Е. М. Федневой выход диборана в отношении обоих исходных веществ снижается при избытке каждого из них за счет параллельного течения реакций образования $LiBH_4$ и $LiBF_4$;

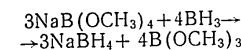
в) синтеза алюмогидрида лития по реакции



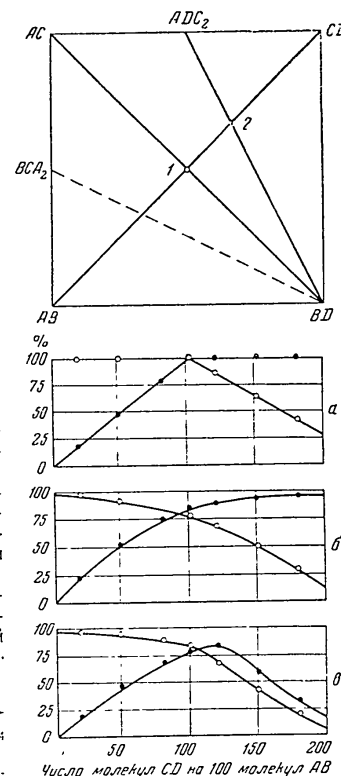
Анализ синтеза борогидрида натрия, с одной стороны, реакцией гидрида натрия с борнометиловым эфиром



и, с другой стороны, тетраметоксибората натрия с дибораном



по данным Т. И. Дымовой показывает, что в первом случае избыток гидрида натрия достигается повышение выхода борогидрида натрия, во втором — избыток диборана ведет к поте-



Выход соединения AC в отношении AB (○) и CD (○) по реакции (1) в случае ее обратимости (а), необратимости (б) и одновременного протекания реакции (2) — (в)

рям бора за счет побочных реакций образования соединений $\text{BH}(\text{OCH}_3)_2$ и $\text{BH}_2(\text{OCH}_3)$.

Для всех этих реакций последовательный анализ химической диаграммы параллельно с диаграммами состав—выход позволяет выявить как направление основной реакции, так и возможность побочных реакций.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ТЕРМОГРАФИИ

Л. Г. Берг

(Казанский филиал АН СССР)

К новым областям применения термографии, позволяющим еще более расширить разнообразие автоматических методов исследования, можно отнести синхронную с обычными термическими кривыми запись электросопротивлений, объемных изменений при помощи дифференциального dilatометра (дилатогрaфия) и вязкости исследуемых жидкостей (вискозиграфия).

Запись электросопротивлений осуществляется по очень простой схеме, где через исследуемую соль проходит переменный ток напряжением 6 в. При помощи делителя напряжений и германиевых выпрямителей на гальванометр пирометра подается часть тока, проходящего через образец. Показано, что появление в образце жидкой фазы отражается резким уменьшением электросопротивления образца. Этим методом было доказано, что в подавляющем большинстве случаев начало так называемых «твердофазных» реакций наблюдается на термограммах только при появлении жидкой фазы.

Сущность дифференциального регистрирующего dilatометра заключается в сравнении степени расширения индифферентной жидкости в двух одинаковых специальных сосудах (типа сосуда Степанова). В одно из них вводится исследуемое вещество. Запись оформлена по схеме неуравновешенного моста и осуществляется одновременно с записью температур.

Вискозиграфия основана на ротационном методе определения вязкости, т. е. на автоматической регистрации степени закручивания шара или конуса. Это осуществляется при помощи специального флажка, укрепленного на оси с шаром. При постепенном увеличении закручивания шара флажок входит в индукционную катушку, вызывая изменение степени генерации лампового генератора. Это позволяет осуществлять плавное отклонение зеркальца гальванометра и, следовательно,

проводить непрерывную запись изменения вязкости с изменением температуры или во времени.

Разработанные схемы установок и результаты опытов позволяют считать возможным применение новых методов исследования новых свойств с одновременной автоматической записью температур одного и того же образца.

ИЗОБРАЖЕНИЕ ПОЛИТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ ПО МЕТОДУ ОПТИМАЛЬНЫХ ПРОЕКЦИИ

Ф. М. Перельман

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

В химической технологии и в научных исследованиях часто встречаются процессы политермической кристаллизации из растворов, включающих большое число компонентов. В простейших случаях кристаллизация протекает в системах типа $ABC\|MN + H_2O$.

Для построения политермы растворимости подобной системы пригодна особая четырехмерная фигура — призматический гептаэдронид. К сожалению, однако, ни одна из ее проекций на координатные плоскости не может дать наглядного изображения равновесных состояний системы, так как среди них нет проекций оптимального типа. Но можно получить оптимальную проекцию призматического гептаэдроида на одно из координатных пространств и при ее помощи построить наглядную модель политермы растворимости системы $ABC\|MN + H_2O$, которая допускала бы количественные расчеты.

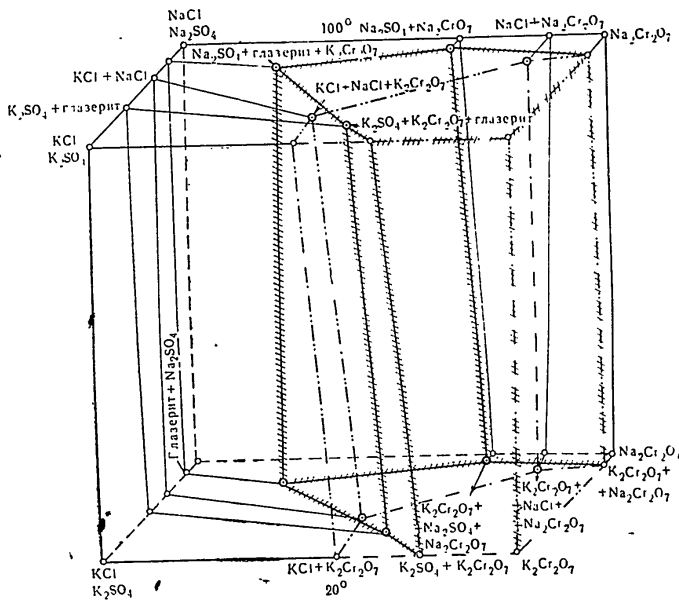
Такая «объемная» проекция представляет собой куб. Шесть квадратных граней этого куба, попарно параллельных между собой, отвечают следующим системам:

первая и вторая — изотермам растворимости пятикомпонентной взаимной системы $ABC\|MN + H_2O$ при низшей и высшей из исследованных температур,

третья и четвертая — политермам растворимости простых четверных систем $ABC\|M + H_2O$ и $ABC\|N + H_2O$;

пятая и шестая соответственно — политерме растворимости одной из тройных систем, например $A\|MN + H_2O$ (или $B\|MN + H_2O$, или $C\|MN + H_2O$) и политерме растворимости одной из четвертных взаимных систем, например $BC\|MN + H_2O$ (или $AC\|MN + H_2O$, или $AB\|MN + H_2O$).

При этом только политерма тройной системы находит непосредственное отображение на грани куба. Политерма четверной взаимной системы изображается в виде одной из проекций четырехгранной призмы, а остальные системы — в виде оптимальных проекций трехгранных призм.



Политерма растворимости системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ в области кристаллизации бихромата калия.

На модели могут найти отражение изотермы пятерной взаимной системы при любых промежуточных температурах: им отвечают различные сечения куба, проведенные плоскостями, параллельными первой и второй граням.

Чтобы построить оптимальную модель политермы исследуемой системы, необходимо изобразить на гранях и сечениях куба, в указанном порядке, соответствующие системы, после

чего соединить между собой кратные точки таким образом, чтобы разграничить во внутреннем объеме куба области кристаллизации твердых фаз, образующихся в исходной пятерной взаимной системе. При этом на полученной модели представлены наглядно лишь области кристаллизации отдельных твердых фаз системы и для полного ее изображения требуется построить не менее трех моделей указанного типа.

На фигуре дано схематическое изображение оптимальной модели, представляющей политерму растворимости системы $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ в интервале $20-100^\circ$. На ней видны границы области политермической кристаллизации бихромата калия. На этой же модели можно выделить область политермической кристаллизации бихромата натрия.

Для изображения областей кристаллизации других солей системы в данном температурном интервале необходимо построить еще две аналогичные модели: одну — для хлорида натрия и хлорида калия; другую — для сульфата калия, глазерита и сульфатов натрия.

К ВОПРОСУ ТЕОРИИ НАСЫЩЕННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

А. И. Агаев

(Азербайджанский гос. университет, Баку)

Изучены системы $\text{Na, K||Br, I+H}_2\text{O Na, Mg||Br, SO}_4 + \text{H}_2\text{O; K, Mg||Br, SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и частично другие.

Указанные системы изучены визуально-политермическим, а также изотермическим методами от замерзания растворов до $+40^\circ$, а изотермически — до 100° .

Были установлены области кристаллизации всех стабильных фаз указанных систем, а также древо-кристаллизации.

Данные по изучению взаимного высаливания солей с общим ионом указывают, что последнее усиливается при большой гидратации одного из компонентов. Полученные кривые внутреннего трения нагляднее всего отображают протекающие в растворах взаимодействия. Эти данные указывают на значительную сложность структуры растворов сульфатов и на образование в растворах сложных гидратированных комплексов.

О ПРИЛОЖИМОСТИ ЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ТИПА $N_{\text{H}_2\text{O}} = K[A]^n[B]^{1-n} + C$ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ В ВОДНОСОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Н. И. Тимохина

(Среднеазиатский гос. университет им. В. И. Ленина, Ташкент)

Советскими учеными А. Б. Здановским и Бабтизманским, а также учеными зарубежных стран (Акерлэф, С. С. Чин и др.) были предложены различные эмпирические уравнения для характеристики растворимости солей в системах с общим ионом — вода. Е. И. Познером были предложены эмпирические уравнения для предвычисления растворимости солей в системах четырех- и пятикомпонентных, а также уравнения, характерные для систем с сложным составом донной фазы (двойные соли, смешанные кристаллы).

При обработке данных, полученных различными исследователями по сложным системам морского типа ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$), нами были найдены эмпирические уравнения поля и объемов кристаллизации различных солей. Так, например, для соли типа AB в системе любой компонентности молярная доля воды может быть охарактеризована:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = K[A]^n[B]^{1-n} + C.$$

Параметры K , n и C зависят от плотности зарядов ионов A' и B' , от природы и концентрации посторонних ионов. Так как для поля или объема кристаллизации соли в одной и той же системе параметры K , n и C закономерно изменяются с температурой, то это дает возможность с удовлетворительной точностью строить диаграммы для температур, еще не изученных.

О ПОВЫШЕНИИ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Э. Б. Штернина, Е. В. Фролова

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Изучалось влияние концентрации на растворимость мало-растворимых солей в водных растворах электролитов, определена активность и коэффициент активности малорастворимой соли.

Растворимость рассматривалась как произведение коэффициента растворимости и активности. Установлено, что коэффициент растворимости зависит от ионной силы раствора и объемной концентрации воды.

Малорастворимые соли в некоторых случаях являются нежелательной примесью руд, например карбонаты кальция и магния, содержащиеся в фосфоритных, вольфрамовых и оловянных рудах.

Установлено также, что повышение растворимости мало-растворимых солей может служить методом химического обогащения руды.

Разработан способ извлечения карбонатов кальция и магния, содержащихся в фосфоритах Кара-гау.

Проводилось растворение карбонатов действием водного раствора углекислого газа и определялось влияние температуры и парциального давления CO_2 . Изучалось также растворение карбонатов солевыми растворами в присутствии CO_2 .

Предложенный метод позволяет извлечь полностью карбонаты водным раствором сульфата натрия в присутствии CO_2 с последующей регенерацией сульфата натрия.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ — ХЛОРИД — ГИДРООКИСЬ НАТРИЯ — ВОДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. И. Равич, Ф. Е. Боровая

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Фазовые равновесия (растворимость и давление пара насыщенного раствора) в четверной системе сульфат — хлорид — гидроокись натрия — вода изучены в температурном интервале $350-550^\circ\text{C}$. Результаты представлены в виде изотерм растворимости и изотерм давлений пара ($350, 400, 450, 500$ и 550°C), а также изобар-политерм ($50, 75, 100, 125, 150, 175$ кг/см²), насыщенных растворов данной четверной системы.

Полученные диаграммы позволили произвести расчеты кристаллизации различных смесей сульфата, хлорида и гидроокиси натрия в присутствии водяного пара, параметры которого изменяются в широких пределах.

Эти расчеты указали на общие закономерности кристаллизации смесей сульфата, хлорида и гидроокиси натрия при изменении параметров водяного пара и выявили некоторые особенности поведения сульфата и хлорида натрия, отнюдь не вытекающие из результатов исследования фазовых равновесий в простейших двойных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Эти особенности обусловлены тем, что высококонцентрированные водные растворы хорошо растворимых солей и едких щелочей при высоких температурах являются растворителями, которые могут очень сильно отличаться от чистой воды.

Так, сульфат натрия, растворимость которого в чистой воде с повышением температуры уменьшается, доходя при приближении к критической температуре воды до весьма незначительных величин, хорошо растворим при этих и при более высоких температурах в концентрированных водных растворах хлорида и гидроокиси натрия, причем с повышением температуры рас-

творимость сульфата натрия в этих растворах уже не уменьшается (как в чистой воде), а увеличивается (переменил знак температурного коэффициента растворимости).

Этот факт указывает на целесообразность систематического изучения при высоких температурах высококонцентрированных водных растворов хорошо растворимых солей и едких щелочей как своеобразных растворителей, являющихся переходной ступенью от обычных водных растворов к безводным расплавам.

Полученные результаты, выявившие большое взаимное влияние солей и щелочей на их растворимость и условия существования в твердом состоянии в присутствии водяного пара, с очевидностью указали на необходимость изучения фазовых равновесий при высоких температурах не только в простейших двойных системах соль — вода, но и в соответствующих многокомпонентных системах.

О НОВЫХ ФАЗАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ МЕЖДУ СУЛЬФАТОМ, КАРБОНАТОМ, ХЛОРИДОМ И ГИДРООКИСЬЮ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЕДКОГО НАТРА

Л. С. Иткина, В. Ф. Кохова

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Изучена растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 25—150°.

Показано изменение под влиянием едкого натра знака температурного коэффициента растворимости сульфата и карбоната натрия, что связано с изменением условий гидратации солей при достижении определенной концентрации едкого натра в растворе.

Установлено, что при повышении температуры и увеличении концентрации едкого натра упрощается фазовый состав системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ за счет исчезновения гидратных форм сульфата и карбоната натрия. При этом расширяется область кристаллизации беркента $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и его твердых растворов.

Выявлено образование в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 150° тройной фазы, включающей сульфат натрия, хлорид натрия и едкий натр. Фаза идентифицирована различными методами физико-химического анализа.

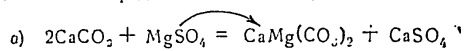
Проведенное исследование дает физико-химическое обоснование процессам, связанным с концентрированием щелочных растворов, содержащих сульфат, карбонат и хлорид натрия, в частности, процессу кристаллизации солей при выпаривании электролитических щелоков хлорного производства.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ
И МАГНИЯ С СОЛЯМИ МОРСКОЙ ВОДЫ**

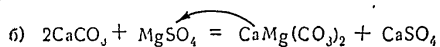
О. К. Янатьева

(Институт общей и неорганической химии им Н С Курнакова
АН СССР, Москва)

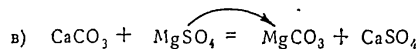
Результаты проведенного нами ранее систематического исследования реакции взаимодействия карбонатов кальция и магния с сульфатами тех же металлов позволяют определить направление этой реакции в зависимости от парциального давления углекислого газа p_{CO_2} и концентрации сульфатов c , что схематически представляется в следующем виде:



(при высоком p_{CO_2} и низкой c_{MgSO_4})



(при низком p_{CO_2})



(при высокой c_{MgSO_4})

Все характерные особенности, присущие этой системе, сохраняются и в присутствии сульфата натрия, но наблюдаются и отличия, обусловленные действием дополнительного компонента в системе. Под действием сульфата натрия растворимость карбонатов кальция и магния возрастает с образованием ряда двойных соединений (глауберита, астраханита и др.); при опре-

деленных (весьма высоких) концентрациях в растворе Na_2SO_4 происходит полный распад двойной соли — доломита.

Влияние хлористого натрия на растворимость карбонатов несколько отлично от влияния сернокислого натрия. Кривые растворимости доломита, кальцита и магнезита в присутствии $NaCl$ имеют максимумы, причем доломит является устойчивым при действии любых концентраций $NaCl$. При взаимодействии карбонатов с солями натрия происходит накопление соды, которая постепенно высаливает кальций и магний из растворов.

Физико-химический анализ результатов исследования позволяет осветить ряд процессов, наблюдаемых в природных условиях: процессы доломитизации и дедоломитизации карбонатов под влиянием солей морской воды, образования содовых растворов и др.

Эти же результаты определяют условия синтеза доломита. Опыты, проводимые по искусственному получению доломита, исходя из полученных диаграмм растворимости, подтверждают высказывания Д. И. Менделеева об изоморфизме карбонатов кальция и магния.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ НИТРАТ ЛИТИЯ — ДИОКСАН — ВОДА

И. Г. Григорьев

(Куйбышевский индустриальный институт им. В. В. Куйбышева)

Изучение химического взаимодействия нитрата лития в водно-диоксидных смесях проводилось методами электропроводности и вязкости, позволившими с наибольшей чувствительностью определять появление новых и исчезновение ранее существовавших фаз и устанавливать зависимость этих превращений от величины диэлектрической постоянной растворов.

Особое внимание уделено изучению расщепления и механизму электролитической проводимости в отдельных слоях системы. Метод электропроводности позволил точно установить начало и конец расщепления в системе.

Теоретические положения иллюстрируются экспериментальными данными, полученными при изучении системы нитрат лития — диоксан — вода.

В тройной системе нитрат лития — диоксан — вода констатируется существование ряда прочных в жидкой фазе гидратов: $\text{LiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiNO}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiNO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; комплексных соединений: $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]\text{NO}_3$; $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$. Большинство этих соединений не имеют по составу аналогов среди солей щелочных металлов. Это обстоятельство не дает возможности подтвердить их методом аналогии. Выделение их в твердом виде весьма затруднено ввиду их малой стойкости.

С другой стороны, диаграмма состав — свойство дает возможность выяснить условия существования обнаруженных химических соединений, установить их физико-химические характеристики (характер диссоциации комплексных соединений, прочность комплексной группы, механизм проводимости, вязкого торможения и др.), температурный и концентрационный интервал их существования.

ЧЕТВЕРНАЯ СИСТЕМА $\text{PbO} - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ КАК ОСНОВА СВИНЦОВО-СЕГНЕТОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН СВИНЦЕВАНИЯ

Е. С. Бруйле

(Научно-исследовательский институт химического машиностроения, Москва)

При использовании свинцово-сегнетовых электролитов, в процессе электролитического свинцевания наблюдалось выпадение осадков, нарушавших требуемые концентрации свинца в электролите.

Исследование четверной системы $\text{PbO} - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ позволило выяснить природу и состав твердых фаз, насыщающих растворы, определить область ненасыщенных растворов на диаграмме системы и тем самым указать пути приготовления стабильного электролита свинцевания.

При исследовании системы, кроме определения растворимости при 25° и состава твердых фаз по методу «остатков» Шрейнемакера, были применены термографический и кристаллооптический методы, рентгеноструктурный анализ, рефрактометрия и вискозиметрия. Исследовалась также микроструктура твердых фаз.

При изучении растворимости при 25° в тройной системе $\text{PbO} - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$ обнаружено существование соединения $5\text{PbO} \cdot 3\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

В тройной системе $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при добавлении NaOH выявлена дегидратация четырехводной сегнетовой соли: $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} = \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При концентрации 13,2 вес. % NaOH в системе образуется соединение $2\text{NaOH} \cdot 3\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

В тройной системе $\text{PbO} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ отмечена ветвь растворимости, соответствующая метастабильному соединению $\text{NaOH} \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В четверной системе $\text{PbO} - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ установлено образование соединения $\text{PbO} - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, занимающего обширное поле на треугольнике состава.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРНЫЙ АНГИДРИД — ВОДА В ОБЛАСТИ, БОГАТОЙ ХЛОРНЫМ АНГИДРИДОМ

А. А. Зиновьев, В. Я. Росоловский

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

В системе $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ определены температуры начала кристаллизации, температуры плавления эвтектик и температу-

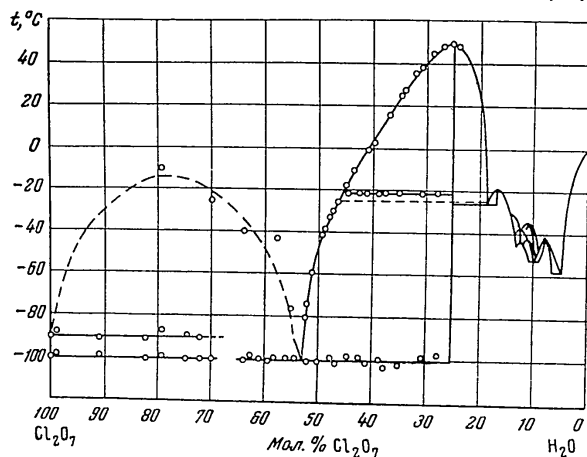


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы хлорный ангидрид — вода.

ры превращений в твердых фазах. Показано, что на диаграмме плавкости отсутствует линия кристаллизации хлорной кислоты.

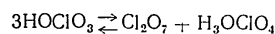
46

Эвтектика перхлората оксония с хлорным ангидридом имеет состав 53 мол. % Cl_2O_7 и 47 мол. % H_2O и температуру -100° . На диаграмме показано наличие области расслоения при составах смесей от 55 до 100 мол. % Cl_2O_7 (рис. 1).

Обнаружено полиморфное превращение у перхлората оксония при $-24,9^\circ$. Дилатометрически установлено, что при температуре перехода высокотемпературная модификация имеет более высокую плотность (2,095), чем низкотемпературная (2,040).

Методом снятия изотерм плотности показано, что плотность изученных смесей линейно растет от хлорной кислоты к хлорному ангидриду. Составу HClO_4 на изотермах плотности соответствует минимум, острота которого уменьшается с понижением температуры (рис. 2).

Обнаруженные явления объясняются тем, что имеющиеся в концентрированной хлорной кислоте равновесие



сдвигается вправо при понижении температуры.

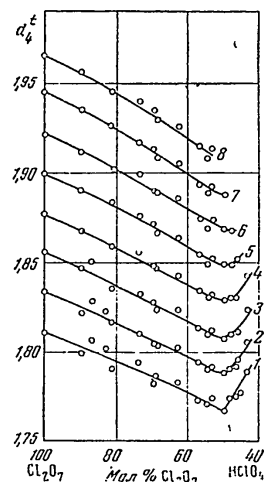


Рис. 2. Изотермы плотности в системе хлорный ангидрид — вода.

Графики 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 соответствуют температурам $+20, +10, 0, -10, -20, -30, -40, -50^\circ$.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ С АММИАКОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. М. Домбровский, М. С. Иванова
(Черновицкий гос. университет)

Ряд авторов показал, что при превращении мета- и полифосфатов в кислых и щелочных средах образуются промежуточные продукты. Некоторые из них имеют большое промышленное значение. Тем не менее до настоящего времени не изучено взаимодействие конденсированных фосфатов с аммиаком в водных растворах.

Нами проведено исследование взаимодействия триметафосфата натрия с аммиаком в водных растворах. Показано, что триметафосфатное кольцо, состоящее из трех тетраэдров PO_4 , в аммиачных растворах неустойчиво и в результате взаимодействия с аммиаком разрывается с образованием полифосфата, имеющего цепеобразное строение.

Скорость взаимодействия аммиака с триметафосфатом натрия в водном растворе зависит от концентрации аммиака и температуры. С повышением концентрации аммиака от 1 до 20% скорость реакции возрастает в несколько раз. Аналогично с повышением температуры от 20 до 80° скорость взаимодействия аммиака с триметафосфатом резко возрастает.

Образовавшийся натрийаммонийполифосфат со временем превращается в эквимолекулярную смесь производных орто- и пиро-фосфатной кислот и в конечном итоге до солей орто-фосфорной кислоты.

Полифосфат, образованный путем взаимодействия триметафосфата натрия с аммиаком, имеет свойство образовывать комплексы с ионами кальция и магния, вследствие чего может применяться для умягчения воды.

Метод взаимодействия аммиака с триметафосфатом натрия в водных растворах может быть использован в промышленности для получения полифосфата — производного трифосфорной кислоты.

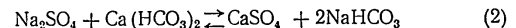
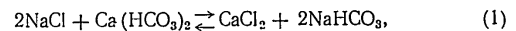
К ВОПРОСУ СОДООБРАЗОВАНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Д. И. Эрстави

(Грузинский политехнический институт им. С. М. Кирова, Тбилиси)

Гидрохимическое изучение минеральных вод показало широкое распространение содовых вод на территории Грузинской ССР (Боржоми, Уцера, Авадхара, Саирме и т. д.). Это обстоятельство побудило нас приступить к детальному изучению поглотительной способности пород (кварцов) и их значения в формировании содовых вод.

В обратимых реакциях, которые могут иметь место в природных условиях:



за счет адсорбции коллоидами почвы хлорида кальция и сульфата кальция реакции сдвигаются слева направо в сторону образования соды.

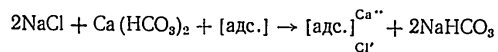
Нами изучены указанные выше обе реакции с моделированием искусственной воды в лабораторных условиях. В качестве искусственной воды бралась смесь растворов NaCl и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, а также Na_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в концентрациях, отвечающих содержанию этих солей в природных водах.

Изучение адсорбции растворов CaCl_2 и CaSO_4 показало, что в природных условиях существует возможность для адсорбции этих солей породами боржомского района.

Для изучения реакции содообразования к адсорбенту приливали определенный объем искусственной воды с известным содержанием в ней ионов Ca^{++} , HCO_3^- , Na^+ , Cl^- (в первой реакции) и Ca^{++} , HCO_3^- , Na^+ , SO_4^{--} (во второй реакции).

Анализ показал, что в присутствии твердой фазы происходит, с одной стороны, убыль CaCl_2 и CaSO_4 , а с другой стороны, увеличение концентрации NaHCO_3 .

Известно, что содовый тип воды преобладает на определенных территориях, отличающихся присущими только данному типу характерными чертами геологического строения. Исходя из геологической обстановки в формировании боржомской минеральной воды, более вероятным следует считать реакцию:



В работе принимали участие Е. К. Салуквадзе и С. И. Качухавили.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЗЕРА БАЛХАШ И СУЛЬФАТНЫХ ОЗЕР ПРИБАЛХАШЬЯ

Б. А. Беремжанов

(Казахский гос. университет, Алма-Ата)

Балхаш и солевые озера Прибалхашья ранее с физико-химической точки зрения не исследовались. Общая минерализация Балхаша неоднородна и увеличивается постепенно с запада на восток, переходя из класса пресной в слабо-минерализованную ($\sigma < 0,1$ до 0,4%) воду, концентрация солей за 20 лет (1931—1951 гг.) заметно возросла. Изучением изменения хлорных коэффициентов установлена садка кальцита повсеместно, магнетита или доломита и гипса — в восточной части озера. По классификации Н. С. Курнакова этот состав относится к сульфатному типу, сульфатно-натриевому подтипу с характерным коэффициентом метаморфизации $M_m = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgSO}_4}$, равном в среднем 2,39. По классификации О. А. Алекина он также относится к сульфатному и хлоридному классу, натривой группе и второму типу — S; Cl[№].

Химический состав балхашской воды имеет ряд отличительных положительных особенностей, например: CaSO_4 в ней нет, MgSO_4 и NaCl в 2 раза меньше, а SO_4'/Cl' почти в 2 раза больше, чем в каспийской и аральской воде.

Исследование соляных озер Прибалхашья, особенно наиболее крупных и перспективных, расположенных на западном побережье — Кашкан-тениз, Терис-аккан, Кок-домбак; на северном берегу — Май-камыс, Тек-турмас, Булай; на юго-востоке — Кара-шыган-1, Кара-шыган-2, Алаяк и на юге — Карасуат, Кошкарбай-коль, Тарангылы, Бабаш, Аулие-кум и другие показали, что они действительно содержат миллионы тонн сульфата, в значительной части в виде тенардита, и представляют промышленный интерес.

На основании изучения солевых отложений и рапы сульфатных озер сделаны рекомендации по эксплуатации тенардитовых и тенардито-мираболитовых озер.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД
РАВНИННОЙ ЧАСТИ СЕВЕРНОЙ БУКОВИНЫ**

Ф. В. Лапшин

(Черновицкий медицинский институт)

На территории равнинной части Северной Буковины нами с 1951 по 1957 г. выявлен и изучен ряд ценных лечебных минеральных вод, формирование которых происходит в верхнемеловых и третичных отложениях. По содержанию главного ионного состава минеральные воды относятся к следующим типам вод: гидрокарбонатные, хлоридные, сульфатные и сложного ионного состава.

Гидрокарбонатные воды изучены в 8 источниках (Будинец, Михальча и др.). По общей минерализации они делятся на две группы: слабуминерализованные (менее 1 г/л растворенных твердых веществ) и минерализованные (1,3—2,1 г/л).

Хлоридные воды с концентрацией хлористого натрия до 256 г/л (13 источников) вскрыты неглубокими колодцами (3,5—20 м) в юго-западной части Предкарпатья Черновицкой области (Черешенка, Красноильск и др.).

Сульфатные воды с минерализацией 1,7—2,0 г/л имеют естественный выход на дневную поверхность из ангидритогипсовых отложений в долине р. Днестр (Заставнянский район).

В долине р. Прут сульфатные воды на дневную поверхность не выходят; они обнаружены только в буровых скважинах, на глубине до 150 м, причем наряду с сульфатно-кальциевыми встречаются и метаморфизованные сульфатно-натриевые (Черновцы), сероводородные (Щербинцы) воды и источники с повышенной концентрацией двухвалентного железа (Черлена, Романово).

Воды сложного ионного состава (гидрокарбонатно-сульфатные) с минерализацией 1—2 г/л распространены преимущественно в северо-восточных районах области: в Хотинском, Кельменецком и Секирянском.

Содержание микроэлементов в исследованных водах незначительно (мышьяка — менее 0,05 мг/л, брома и иода — менее 1 мг/л), кроме хлоридных источников (Мигово, Красноильск) с содержанием брома до 60 мг/л. Радиоактивность (радон) в исследованных минеральных водах колеблется в пределах от 0,6 до 3,6 ед. Махэ.

Минеральные источники равнинной части Северной Буковины представляют практический интерес. На базе сероводородного источника в с. Щербинцы выстроен и открыт в 1957 г. первый на Буковине межколхозный санаторий. Заключается строительство водолечебницы на базе сульфатно-натриевого источника в г. Черновцы. Проектируется строительство завода по разливу минеральных вод в с. Заставна.

О ИДОПЕНТАММИНАХ ПЛАТИНЫ

И. И. Черняев, Л. А. Назарова, В. С. Орлова
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

При истолковании природы трансвляния почти всегда обходят молчаньем явления, происходящие при замещении аддендов в соединениях Pt (IV). Причина этого лежит в особенностях ряда трансвляния, характеризующего химию комплексных соединений четырехвалентной платины. Было доказано, что нитрогруппа, находящаяся во внутренней сфере соединений Pt (IV), имеет очень малое трансвляние. В противоположность этому в комплексных соединениях Pt (IV) и Pt (II) галогены сохраняют один и тот же порядок трансвляния, возрастающий от хлора к иоду. Однако для соединений Pt (IV) этот порядок, установленный преимущественно на диаминах, был доказан не очень строго. Вопрос о трансвлянии галогенов, особенно иода, у пентамминов платины до сих пор не был исследован. Не было получено ни одного представителя класса идопентамминов $[Pt(NH_3)_5]X_3$. Причиной отсутствия идопентамминов могли быть слабая связь иода с атомом Pt (IV) или полная обратимость реакций присоединения аммиака в транс-положении к иоду. На опыте было обнаружено осуществление второй возможности. Исследуя взаимодействие аммиака с транс-идоидрохлоротетрааммином Pt (IV), мы обнаружили легко протекающую реакцию замещения гидроксогруппы аммиаком и выделили сульфаты, нитраты и карбонаты идопентаммина. Свойства этих солей оказались очень сходными со свойствами хлоро- и бромопентамминов.

Идопентаммины платины настолько легко переходят в транс-хлоро- или бромодотетрааммины, что не удается изолировать галондных солей пентамминов.

Однако при избытке аммиака и в присутствии галогенов идопентаммины могут существовать. Так, иодобромотетраамминплатебромид $[(NH_3)_4PtIBr]Br_2$ при обработке аммиаком пе-

реходит в амидотетрааммин, имеющий во внешней сфере бром и гидроксил. Это соединение при подкислении практически моментально переходит в иодобромотетраамминплатебромид.

Очевидно, обратимость реакции присоединения аммиака в транс-положении к иоду и была причиной неудачных попыток синтезировать идопентаммины. Нам удалось получить эти соединения, используя отсутствие в растворе галоген-ионов, легко входящих во внутреннюю сферу Pt (IV).

Все факты, наблюдавшиеся нами, легко объясняются допущением большого трансвляния иода.

Реакция вытеснения галогенами аммиака из идопентаммина подчиняется по своей стереохимии принципу трансвляния, так как при этом получают исходные транс-тетрааммины.

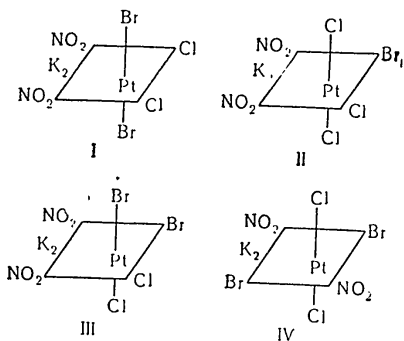
НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМЕРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ ТИПА ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ

Н. Н. Ушакова, А. В. Бабаева

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Из пяти предсказываемых координационной теорией геометрических изомеров для соединения $K_2[PtCl_2Br_2(NO_2)_2]$ синтезированы четыре при помощи реакций окисления ацидо-комплексных соединений двухвалентной платины и реакций замещения во внутренней сфере ацидокомплексных соединений четырехвалентной платины.

Избранные пути синтеза обеспечивали получение соединений только заданной конфигурации:



Соединения охарактеризованы рядом физико-химических свойств.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСВЛИЯНИЯ ГИДРОКСОГРУППЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Н. Н. Красовская, В. А. Цингистер

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Показано, что гидроксогруппа в соединениях четырехвалентной платины обладает повышенной величиной трансвлияния, следствием чего является инертность аддендов, находящихся в транс-положении к гидроксогруппе. Так, группы OH на координате $OH - Pt - OH$ в $(NH_3Br)_2(OH)_2Pt$ не замещаются на Cl' или NO_2' при действии KCl или $NaNO_2$ и т. п.

Наличие в молекуле геометрически изомерных $Pt(NH_3)_2 \cdot Br_2(OH)_2$ трех различных заместителей позволяет проследить, как изменяются свойства гидроксогруппы в зависимости от природы транс-адденда. Пассивность группы OH на координате $NH_3 - Pt - OH$ можно объяснить, учитывая пониженное трансвлияние аммиака. Исследование взаимодействия $(NH_3)_2 \cdot (BrOH)_2Pt$ с NH_3 и $(NH_3Cl)_2BrOHPt$ с NH_3 и $NaNO_2$ показало, что гидроксогруппы, находящиеся в транс-положении к сильно трансвлияющим аддендам, характеризуются достаточно выраженной подвижностью.

Сравнительное изучение свойств групп OH на координатах $OH - Pt - OH$ и $NH_3 - Pt - OH$ дает возможность сделать вывод, что гидроксогруппа обладает несколько большей величиной трансвлияния, чем аммиак.

Измерение молекулярной электропроводности и pH растворов изомерных соединений состава $Pt(NH_3)_2Br_2(OH)_2$ и раствора $(NH_3Cl)_2BrOHPt$ подтвердило сделанный на основании изучения реакций внутрисферного замещения вывод о характере трансвлияния гидроксогруппы.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Л. М. Волштейн

(Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского)

Наряду с ранее описанными нами случаями изомерии соединений Pt(II) с аминокислотами, в последнее время синтезированы изомерные внутрикомплексные соли состава $[Pt(AspH)_2]$, где AspH — отрицательные ионы аспарагиновой кислоты $AspH_2$.

Цис-изомер $[Pt(AspH)_2]$ синтезирован омылением внутрисферного аспарагина внутрикомплексной соли Pt(II) с аспарагином, имеющей цис-конфигурацию (полученной взаимодействием хлороплатинита калия с аспарагином). Транс-изомер $[Pt(AspH)_2]$ синтезирован непосредственно из $AspH_2$ и хлороплатинита калия.

Накопленные экспериментальные данные дают возможность рассмотреть вероятный механизм возникновения цис- и транс-изомеров платосоединений с аминокислотами. Рассматриваются все возможные варианты протекания реакций при взаимодействии хлороплатинита калия с аминокислотами как в кислой, так и в щелочной среде. В том и другом случае теоретически возможным является образование соединений обоих изомерных рядов. Однако фактически в большинстве случаев образуются исключительно или преимущественно соединения транс-рядов. Установлено, что избыток аминокислот способствует получению транс-изомеров, возникающих из первоначально образующихся тетрааминокислотных комплексов типа $[Pt(RH)_4]^{2+}$ или $[PtR_4]^{2-}$ (RH и R, соответственно, координированные молекулы и отрицательные ионы аминокислот). Однако из соединений типа $[Pt(RH)_2R_2]$ легко образуются цис-изомеры внутрикомплексных солей $[PtR_2]$. Рассматривается влияние различных факторов на возникновение транс- и цис-изомеров $[PtR_2]$.

Сравнение свойств аналогичных нециклических соединений (например, типа $[Pt(RH)_2(NH_3)_2Cl_2]$), образованных α -, β -

γ - и ϵ -аминокислотами, показало, что от производных α -аминокислот к производным ϵ -аминокислот значительно возрастает трудность отрыва (замещения другими аддендами) координированных молекул аминокислот от платины.

Экспериментальная часть исследования выполнена совместно с сотрудниками: Л. С. Аноховой, И. О. Володиной, Н. С. Великановской и М. Ф. Могилёвкиной.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АММИАКА, КООРДИНИРОВАННОГО В СФЕРЕ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Ю. Н. Кукушкин

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

В недавней работе при изучении взаимодействия хлора с триаммином $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ был сделан вывод, что аммиак, находящийся во внутренней сфере четырехвалентной платины, сохраняет способность к образованию хлораминов. В настоящее время исследования в этом направлении распространены на широкий круг комплексов.

Представляют интерес данные, полученные в результате хлорирования аммиачно-пиридиновых комплексных соединений типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4-n(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Установлено, что характер продукта зависит не только от состава исходных комплексов, но и от их пространственного строения.

Работа выполнена под руководством А. А. Гринберга.

СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ДИЭТАНОЛАМИНОМ

Х. И. Гильденгершель

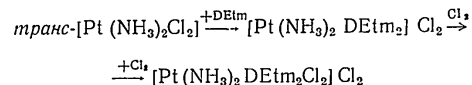
(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Исследование предпринято с целью расширения выводов, сделанных на основании изучения моноэтанолamines, а также установления различий, возникающих в связи с увеличением числа спиртовых групп в амине.

Физико-химическое исследование полученных соединений транс- $[\text{PtDEtm}_2*\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{DEtm}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, а также $[\text{PtDEtm}_2(\text{OH})_2]$ (в растворе) показало, что цис-эффект, растворимость и кислотные свойства у диэтаноламиновых соединений выражены сильнее, чем у аналогично построенных соединений с моноэтаноламином во внутренней сфере.

Соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{DEtm}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ оказалась двухосновной кислотой, у которой первая константа отсутствует (сильная кислота), а вторая константа несколько больше, чем K_1 для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Etm}_2*\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Установлено, что соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{DEtm}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ может быть получена по схеме



и не может быть получена, если в качестве исходного вещества берется транс- $[\text{PtDEtm}_2\text{Cl}_2]$.

То же относится к аналогу соли Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{DEtm}_2] \cdot [\text{PtCl}_4]$, который легко может быть синтезирован из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и не может быть получен из $[\text{PtDEtm}_2\text{Cl}_2]$.

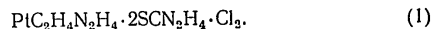
* DEtm — диэтаноламин.
** Etm — моноэтаноламин.

ДИТИОМОЧЕВИННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ ЦИС-КОНФИГУРАЦИИ

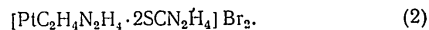
С. П. Дерендяев

(Удмуртский гос педагогический институт
им. 10-летия Удмуртской автономной области, Ижевск)

Дитиомочевинные соединения цис-конфигурации можно получить, когда в состав внутренней сферы входит этилендиамин. Дихлорэтилендиаминплатина с рассчитанным количеством тиомочевины дает соединение состава



При избытке тиомочевины получается тетратиомочевинноплатохлорид, что находится в полном согласии с данными Н. С. Курнакова. По легкости реакций двойного обмена и электропроводности раствора хлориду (1) следует придать координационную формулу $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$. Из хлорида (1) при действии бромистоводородной кислоты получен соответствующий бромид состава



С подкислым калием хлорид (1) реагирует по двум направлениям: в начальной стадии реакции выделяется небольшое количество иодида состава $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{SCN}_2\text{H}_4]\text{I}_2$, а из филтраты выделяется незлектролит $[\text{Pt}2\text{SCN}_2\text{H}_4\text{J}_2]$.

В солянокислой среде аналогичное вытеснение этилендиамина из хлорида (1) на холоду не наблюдается.

В ряду трансактивности комплексных соединений двухвалентной платины тиомочевину следует поставить за тиоэфирами, так как для соединений, которые их содержат, реакции, подобные описанным выше, неосуществимы.

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

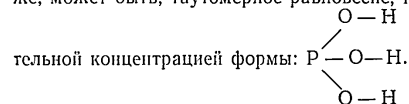
А. Д. Троицкая

(Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)

Ранее был получен ряд комплексных соединений Pt (II) с диалкилфосфитами. Очевидно, Pt (II) более склонна давать комплексы с фосфоросодержащими аддендами, чем с одновалентной меди. При помощи соединений Pt (II) возможно обнаружить способный к комплексообразованию фосфоросодержащий адденд при малой концентрации.

Так как диалкилфосфиты и фосфористая кислота получают из треххлористого фосфора, следовало ожидать аналогичную способность их к комплексообразованию с Pt (II). Исследовано взаимодействие платинита калия с фосфористой кислотой в расплаве и в водном растворе. При нагревании с избытком фосфористой кислоты образуются соединения, содержащие во внутренней сфере фосфористую кислоту. Структура полученных соединений отвечает структуре соединений с диалкилфосфитами.

Изучено взаимодействие платинита калия с фосфорноватистой кислотой в водном растворе. Комплексообразование происходит почти в три раза быстрее, чем с фосфористой, что объясняется, очевидно, сдвигом таутомерного равновесия. При комплексообразовании же с фосфористой кислотой имеет место, по-видимому, внутримолекулярная перегруппировка или же, может быть, таутомерное равновесие, но с весьма незначи-



ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ

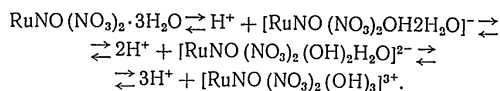
О. Е. Звягинцев, А. Курбанов, С. М. Старостин

*(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)*

Нами изучена связь рутения с нитрозогруппой в нитрозо-соединениях. Для этого мы восстановили соединение $\text{H}[\text{Ru} \cdot \text{NOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ цинком с соляной кислотой с целью перевода группы NO в группу NH_2 (реакция Н. Н. Зинина). При этом выпадал коричневый осадок, не растворимый в воде, но легко растворимый в минеральных кислотах. Его состав соответствует формуле $\text{RuNH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, показано, что нитрозо-группа связана с центральным атомом комплекса рутением через азот.

Другим вопросом, который нам удалось решить, была физико-химическая природа нитрозодинитрата рутения $\text{RuNO} \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При измерении рН раствора нитрозодинитрата эта величина оказалась равной 2,2. Такая высокая кислотность не могла быть объяснена гидролизом, протекающим медленно; ее следует отнести за счет протонной диссоциации, которая, как было показано, протекает ступенчато:



Изучены также светопоглощение и электропроводность изоляционной серии $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$. На кривой светопоглощения и на кривой электропроводности системы имеются в первом случае перегиб, во втором — минимум в точке, соответствующей соотношению 25% $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 75% NaOH .

Изучены диссоциация раствора нитрозонитрата во времени и изменение электропроводности с разбавлением.

О ПРИРОДЕ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СЕРНОЙ, ФОСФОРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТАХ

С. И. Гинзбург, Н. К. Пшеницын, Л. Г. Сальская

*(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)*

Изучен химизм реакций, вызывающих окраску растворов, получающихся при выпаривании соединений иридия с хлорной кислотой, а также серной и фосфорной кислотами различных концентраций в присутствии ряда окислителей: сульфата четырехвалентного церия, висмутата натрия, хромовокислого калия, азотной и хлорной кислот. Для изучения окрашенных растворов применяли два метода: потенциометрическое титрование восстановителем и изучение спектров поглощения. Установлено, что в концентрированной серной и фосфорной кислотах всегда, независимо от примененного окислителя, образуются синие растворы (максимум поглощения при 564—570 *мкм*). В разбавленных растворах этих кислот, а также в хлорной кислоте образуются красные соединения (максимум поглощения при 500 *мкм*). Синие вещества поглощаются анионитом, красные — катионитом. В красном соединении иридий входит в состав комплексного гидратированного катиона. При увеличении концентрации серной или фосфорной кислоты красные комплексные катионы переходят в синие комплексные анионы. Синие соединения удалось выделить в твердую фазу. Изучение их состава и свойств показало, что в сернокислых растворах образуются комплексные сульфаты $\text{Ir}(\text{IV})$, а в фосфорнокислых растворах — комплексные фосфаты $\text{Ir}(\text{IV})$.

Потенциометрическим титрованием установлено, что формальная валентность иридия в красных и синих соединениях равна 4. При образовании этих окрашенных соединений иридия происходит каталитическое разложение избытка окислителя. В разбавленных растворах кислот промежуточные продукты каталитической реакции достаточно устойчивы и обнаруживаются при потенциометрическом титровании.

ФОРМИАТЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО РОДИЯ

Е. В. Шендерецкая, Н. И. Черняев

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Родий во всех его соединениях обычно трехвалентен. При взаимодействии хлорородиновой кислоты Rh (III) с муравьиной кислотой мы получили зеленый раствор, из которого (при охлаждении) кристаллизуется соединение темно-зеленого цвета очень простое по составу, в котором родий является одновалентным. Данные анализа соединения и изучение некоторых его свойств дают возможность приписать ему состав $H[Rh(HCOO)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$. При пропускании его раствора через анионит происходит полное поглощение аниона $[Rh(HCOO)_2]$. С пиридином кислота дает соль состава $PuH[Rh(HCOO)_2]$, которая представляет собой кристаллы розового цвета ромбической формы, практически не растворимые в воде, но легко растворимые в муравьиной кислоте с образованием исходной кислоты $H[Rh(HCOO)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$. С аммиаком кислота дает соль $(NH_4) \cdot [Rh(HCOO)_2]$ — кристаллы темно-бордового цвета (форма плоских квадратов), практически не растворимые в воде, хорошо растворяющиеся в муравьиной кислоте с образованием $H[Rh(HCOO)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Все перечисленные соединения при нагревании с водным аммиаком разлагаются, образуя на стенках сосуда металлическое зеркало. На воздухе они не изменяются. Диамагнетизм соединений подтверждает одновалентность родия.

О ПРИМЕНЕНИИ ГАЗОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Г. Тронев

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Для выяснения механизма сложных гидрометаллургических процессов и изыскания новых путей применения газов под давлением при извлечении металлов из руд и концентратов необходимо изучение состава, строения и свойств образующихся при этих процессах неорганических соединений, различных элементов в зависимости от давления, температуры и среды (растворителя). Особое внимание следовало обратить при этом на изучение поведения менее изученных редких элементов и их соединений в условиях повышенного давления газов, в частности селена и теллура, обычно встречающихся в природных и промышленных материалах вместе с серой и сульфидами металлов.

В данном сообщении приводятся результаты проведенных совместно с В. Н. Чулковым, А. Л. Хреновой, С. М. Бондиным и И. М. Беляковым опытов окисления кислородом под давлением серы, селена, теллура и некоторых их соединений в водных растворах и в безводном жидком аммиаке с выделением, по возможности, индивидуальных продуктов этих реакций и определением их состава и свойств.

Термодинамически возможное окисление серы, селена и теллура, а также их соединений с металлами в водноаммиачных и щелочных растворах под давлением кислорода от 10 до 100 атм при комнатной температуре практически не имеет места, что объясняется высоким значением энергетического барьера для этих реакций. Только при повышении температуры до 100° и выше эти реакции протекают с измеримой скоростью с образованием соответственно сульфатов, селенитов и теллуридов, причем не наблюдается возможных продуктов неполного окисления серы, в частности, сульфитов, тиосульфатов,

политионов, а также сульфаматов, вероятно, легко гидролизующихся или далее окисляющихся с образованием сульфатионов. В целях выделения промежуточных продуктов окисления серы, селена и теллура кислородом под давлением, были поставлены опыты в безводном жидком аммиаке в предположении, что взаимодействие этих элементов с аммиаком может снизить энергетический барьер за счет образования свободных радикалов, которые могут реагировать с молекулярным кислородом по цепному механизму при более низкой температуре.

Опыты показали, что характер реакции серы с кислородом под давлением в безводном жидком аммиаке и водных растворах резко различается. Оказалось, что в безводном аммиаке окисление кислородом под давлением 5—10 атм начинается при 0°, протекает с большой скоростью и имеет взрывной характер. При этом получается хорошо растворимое в воде (свыше 100 г на 100 г H₂O) сульфазотистое соединение, содержащее 21% азота, как в сульфате аммония, но отличающееся от последнего по строению и свойствам.

По предварительным данным новое сульфазотистое соединение отличается также от известных продуктов взаимодействия окислов серы с аммиаком.

Опыты по окислению селена и теллура в безводном жидком аммиаке под давлением кислорода показали, что эти реакции практически не идут при комнатной температуре и протекают с заметной скоростью только при температуре около 100°, причем образуются соответствующие селен- или теллуразотистые соединения, загрязненные исходными элементарными селеном или теллуrom, а также содержащие примеси нитрата аммония, вероятно, получающегося в этих условиях в результате частичного окисления аммиака.

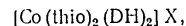
Приведенные примеры, а также ранее опубликованные работы указывают на далеко неисчерпанные возможности осуществления синтеза новых неорганических соединений с использованием газов при повышенных давлении и температуре

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ АДДЕНДАМИ

А. В. А б л о в, Н. М. С а м у с ь

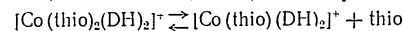
(Кишиневский гос. университет)

Соединения Co (III), содержащие во внутренней координационной сфере молекулы тиомочевины, до сих пор не были описаны. Нам удалось ввести этот адденд во внутреннюю сферу соединений Co (III), содержащих два остатка диметилглиоксима. Получены соединения коричнево-красного цвета общей формулы



где X = Cl, Br, J, NO₂, NO₃. Все они растворяются в воде и при этом легко переходят в труднорастворимые соединения состава [Co(thio)(DH)₂X].

Обращает на себя внимание неодинаковая связь двух молекул тиомочевины в комплексе [Co(thio)₂(DH)₂]⁺. Одна молекула тиомочевины отщепляется и вновь присоединяется исключительно легко, она очень подвижна, так что реакция



приближается к равновесной.

Несомненно, что в растворе эта реакция протекает через образование аквакатиона [Co(thio)H₂O(DH)₂]⁺.

Вторую молекулу тиомочевины не удается удалить в нейтральной среде, даже действуя большим избытком соли MeX, X = Cl, Br, NO₂J. Однако с избытком роданида металла образуется анион [Co(DH)₂(NCS)₂]⁻. Приведенные факты объясняются повышенным трансвлиянием тиомочевины, большим чем у хлора, брома и нитрогруппы. По трансактивности тиомочевина близка к роданогруппе.

Были получены также диоксимины кобальта с α-нафтил-тиомочевинной и тиосемикарбазидом, по своим свойствам похожие на соединения тиомочевины.

Молекулы этих серосодержащих веществ связаны с кобальтом через атом серы, как это имеет место и у тиомочевинных соединений Pt (II), Cd.

Способность кобальта давать устойчивые диоксимины с серосодержащими аддендами проявляется в существовании тиосульфатных соединений $Me_3[Co(DH)_2(S_2O_3)_2]$.

ОКИСЛЕНИЕ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

И. Б. Барановский, А. В. Бабаева
(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Показано, что хлор не окисляет ди- и тетрапиридиновые соединения кобальта в неводной среде, а переводит их в $PuH[CoCl_4]$.

Дихлоротетрапиридинкобальт окисляется в транс-дихлоротетрапиридинкобальтихлорид. Реакция идет через промежуточную двухкомплексную соль $[CoPu_4Cl_2][CoPuCl_3]$. Этого типа соль получена нами и при взаимодействии дихлородипиридин- и динитродипиридинкобальта с транс-дихлоротетрапиридинкобальтихлоридом.

Окисление бромом ди- и тетрапиридиновых соединений кобальта приводит к образованию полибромидов $[CoPu_4X_2]Br \cdot Br_2$, где $X = Cl, Br$.

Получен полииодид $[CoPu_4J_2]J \cdot J_2$. При восстановлении как дихлоротетрапиридинкобальтихлорида, так и полибромидов выделены моноамины $PuH[CoPuX_3]$, где $X = Cl, Br$. При помощи реакции обмена синтезирован также моноамин $PuH[CoPuJ_3]$

Показано, что указанные выше соединения в щелочной среде не могут быть получены. В этих условиях гидразин полностью вытесняет из комплекса этилендиамина и восстанавливает кобальт до двухвалентного состояния; получают гидразинаты кобальта типа $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2$.

ЭТИЛЕНДИАМИНГИДРАЗИНОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили

(Институт химии АН ГрузССР, Тбилиси)

Изучена реакция взаимодействия этилендиаминовых комплексных соединений трехвалентного кобальта с гидразинхлоридом и гидратом. Предполагая, что вытеснение этилендиамина из его соединений гидразином (по сравнению с аммиаком) будет, по крайней мере, ослаблено, было изучено взаимодействие *транс*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и гидразинхлорида в кислой среде; в результате получается сложное соединение $\{[\text{Coen}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3\}_2\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которое при нагревании в термостате при 75° или перекристаллизации в спирто-эфирном растворе теряет HCl и, частично, воду; получается соединение $[\text{Coen}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что соединение $[\text{Coen}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3$ получается также взаимодействием $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ и этилендиамина; при этом показано, что в указанных условиях кобальт окисляется до трехвалентного состояния. При действии избыточного этилендиамина на $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ происходит полное вытеснение гидразина и образование Coen_2Cl_3 . Обратное действие гидразинхлорида в кислой среде на Coen_2Cl_3 приводит к замещению одной молекулы этилендиамина двумя молекулами гидразина, т. е. опять к образованию соединения $[\text{Coen}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3$.

Показано, что молекулы гидразина в $[\text{Coen}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_3$ занимают по одному координационному месту и соединение имеет *транс*-конфигурацию.

Синтезировано соединение $[\text{Coen}_2\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и показано, что гидразин в этом соединении занимает два координационных места и замыкает трехчленный цикл.

Высказано соображение относительно строения впервые нами полученных этилендиамингидразиновых комплексных соединений кобальта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЗЕЛЕННОГО БРОМИДА ХРОМА

Ю. П. Назаренко

(Институт органической химии АН УССР, Киев)

Состав и строение зеленых модификаций солей Cr^{3+} можно определять аналитически, контролируя состав внутренней координационной сферы комплексов. В случае бромидов такой контроль затруднен малой устойчивостью комплекса. Весовое определение Br^- в виде AgBr неприменимо. Довольно хорошие результаты дает потенциметрическое титрование раствором AgNO_3 при -10° в присутствии HNO_3 . Были испытаны другие осадители брома. Наилучшие результаты получены при помощи солей Tl^+ , особенно методом потенциметрического титрования раствором TlNO_3 при учете кинетики процесса. Результаты определения практически соответствуют дибромтетраоксхромбромиду — 65% брома во внутренней координационной сфере комплекса.

Графическая обработка данных о скорости выхода брома из внутренней координационной сферы хрома — кривая зависимости логарифма содержания брома во внутренней сфере от времени выдерживания раствора — указывает на сложный характер процесса (две консективных реакции). На основании данных о скоростях процессов рассчитаны энергии активации. Для первой реакции перехода дибромтетраоксхромбромид в бромпентаквохромбромид энергия активации равна 15 ккал. Для перехода бромпентаквохромбромид в гексаквохромбромид — 25 ккал.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Е. Я. Роде

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва)

Гипотезы строения гетерополисоединений (за исключением рентгеноструктурной теории) основываются, главным образом, на изучении поведения этих соединений в растворенном состоянии. Однако поведение их осложнено здесь явлениями гидролиза. Для создания рациональной теории строения наряду с изучением поведения гетерополисоединений в растворах необходимо изучение их свойств в кристаллическом состоянии.

Вопрос об основности гетерополиокислот непосредственно связан с вопросом о природе и прочности ее связи. Было проведено изучение ряда гетерополисоединений в твердом состоянии термографическим, термогравиметрическим, тензиметрическим и рентгеновским методами и изучением диаграмм состав — температура.

Были изучены фосфорно-, кремне- и германиево-вольфрамовые и фосфорно-, кремне- и германиево-либденовые гетерополиокислоты и некоторые соли щелочных металлов этих кислот.

Установлено наличие двух основных типов воды, кристаллизационной и конституционной. Удаление первой из них идет в случае вольфрамсодержащих гетерополиокислот при постепенном нагревании до $200-250^\circ$ с образованием определенных гидратов и фаз переменного состава. Процесс этот обратим и не ведет к разложению гетерополиокислоты.

Нагревание тех же гетерополиокислот при 250° ведет к образованию соединений с определенным содержанием остаточной, более трудно удаляемой воды. Количество последней соответствует тому, что три атома водорода в расчете на один атом комплексообразователя в случае фосфорсодержащих гетерополиокислот (общий состав $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MeO}_3$) и четыре в случае кремний- и германийсодержащих (общий состав

$2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{RO}_2 \cdot 12\text{MeO}_3$) находятся в соединениях в особом положении. Число таких атомов отвечает основности этих кислот, определяемой рентгеноструктурной теорией строения. Указанные соединения общей формулы



где R — комплексобразователь (фосфор, кремний, германий и др.), Me — металл (вольфрам, молибден и др.), m — валентность комплексобразователя, устойчивы вплоть до 400° .

Нагревание при более высокой температуре, например при 450° , ведет к их эндотермическому разложению. Имеющиеся на термограммах при более высоких температурах экзотермические эффекты отвечают кристаллизации аморфных трехокисей металла (вольфрама или молибдена), получающихся в итоге полного разложения соединений.

Данные, полученные при исследовании гетерополикислот, подтверждаются физико-химическим изучением солей щелочных металлов этих кислот различной степени замещения. Максимальная степень замещения с образованием средних солей отвечала $8-m$ — основности гетерополикислот, определяемой рентгеноструктурной теорией строения. Кислые соли наряду с кристаллизационной содержат и конституционную воду, количество которой определяется разностью между основностью и степенью замещения кислоты.

КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ И ВАЖНЕЙШИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Е. А. Никитина, Е. В. Прыткова, О. Н. Соколова

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов,
Москва)

Основным вопросом строения гетерополикислот является их основность и вопрос о связи воды в этих соединениях. Вторым вопросом касается строения внутренней сферы гетерополисоединений.

Координационная теория строения гетерополисоединений получила достаточное количество новых подтверждений.

Изучены равновесия в системах из насыщенных гетерополикислот и спиртов. Выделены различные гидратоалкоголяты.

Установлено, что растворимость гетерополикислот в спиртах выше, чем в воде. Растворимость зависит от природы спирта и уменьшается с возрастанием числа атомов углерода в молекуле спирта.

Изучена электропроводность водных и спиртовых растворов важнейших насыщенных гетерополикислот и подтверждена высокая основность гетерополикислот, отвечающая координационным представлениям.

Изучена вязкость в системах фосфорновольфрамовая и фосфорномолибденовая кислоты — этиловый спирт и лютеофосфорномолибденовая кислота — вода.

Вязкость двух последних систем особенно велика, изотермы вязкости обращены выпуклостью к оси состава.

Изучена упругость диссоциации кристаллогидратов гетерополисоединений статическим методом.

МНОГОКАМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В. А. Каргин, Р. П. Ластовский, Т. А. Матвеева

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов,
Москва)*

Метод получения высокочистых веществ заключается в том, что неорганические соединения или коллоидные системы подвергаются очистке в 5-камерном электродиализаторе с применением «потока ионов», одновременным выделением и концентрированием примесей. Очистка проводится при большой разности градиентов потенциала.

Использованный в качестве контроля процесса радиометрический метод исследования показал возможность получения электродиализом высокочистых веществ. Так, например, двуокись олова, пяти- и трехокись сурьмы и окись индия получены с содержанием примесей порядка $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Применение «потока ионов» наиболее эффективно в том случае, когда из нерастворимых соединений удаляются нерастворимые примеси. В процессе исследования установлено, что в данном случае степень очистки возрастает при увеличении разности потенциалов и при уменьшении скорости выноса ионов вещества растворителя. Это положение иллюстрируется на примере удаления примеси из двуокиси титана и целлюлозы до содержания $3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Разделение веществ в многокамерном электродиализаторе объясняется тем, что при достижении равновесия, обусловленного процессом переноса ионов и процессом обратной диффузии образующихся кислот и щелочей, можно достигнуть непрерывного изменения значений pH в сколь угодно тонких пределах.

Пользуясь описанным ранее прибором многокамерного электродиализа, можно применить это тонкое распределение pH по различным камерам для последующего разделения окис-

лов металлов даже в тех случаях, когда отличия растворимости очень малы. Исследования показали возможность разделения при одновременном присутствии следующих элементов: лантана, церия, кобальта, никеля, кадмия, свинца, железа, меди, цинка, олова и циркония.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОЙ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Ю. В. Широков

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов
Москва)

Метод получения высококачественной двуокиси кремния содержит следующие стадии:

Предварительная очистка исходного продукта — этилового эфира *o*-кремневой кислоты при помощи сорбентов (обеззоленные активированный уголь и силикагель) и частичного гидролиза.

Гидролиз этилового эфира *o*-кремневой кислоты в присутствии соляной кислоты.

Очистка полученного геля двуокиси кремния методом высоковольтного электролиза в 5-тикамерном приборе с «потоком ионов».

Полученная двуокись кремния содержит примеси в сумме порядка $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Работа проводилась под руководством В. А. Каргина.

ТИПОВОЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. Н. Ангелов, С. И. Ханисон, Е. А. Риф, Г. Т. Даниэлова

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов,
Москва)

Разработан типовой метод очистки хлористых, азотнокислых и сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов от примесей элементов группы сероводорода и сернистого аммония.

Метод основан на переводе элементов примесей в комплексные соединения в виде карбаматов с помощью диэтилдитиокарбамата натрия.

Растворимые карбаматы вместе с избытком комплексобразователя извлекаются из растворов сорбцией активированным углем или сажой. Определены условия, обеспечивающие получение указанных солей высокой степени чистоты. Так, например, при наличии в исходных солях примесей марганца, железа, кобальта, никеля, меди, олова, цинка и серебра $1 \cdot 10^{-3}\%$ каждой, в результате очистки содержание железа, никеля, марганца и кобальта снижается до $1 \cdot 10^{-5}\%$, меди — до $1 \cdot 10^{-6}\%$, а цинка, олова и серебра — до спектральной чистоты.

Метод очистки диэтилдитиокарбаматом натрия впервые применяется для технологических целей.

Разработанный метод позволяет получать вещества высокой степени чистоты для изготовления светосоставов, полупроводников, монокристаллов для оптических целей и др. В настоящее время данный метод широко применяется на заводах химических реактивов.

О ПОЛУЧЕНИИ ЧИСТОГО ЛИТИЯ

Т. Ф. Федоров, Ф. И. Шамрай

(Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, Москва)

Предъявляемое техникой требование чистого и чистейшего лития поставило в порядок дня вопрос о разработке новых методов получения и очистки металла. Как правило, литий, полученный электролизом расплавленных солей, имеет чистоту 98—99%. Основными примесями являются натрий, калий, магний и кальций. Всегда присутствуют также железо, кремний и алюминий. Поэтому все больший интерес вызывают различные способы получения лития методами вакуумной металлургии, позволяющие получить более чистый металл.

В целях выяснения теории процесса нами предпринято исследование равновесия силикотермического восстановления окиси лития как таковой и в присутствии окиси кальция. На основе наших данных получены ранее не опубликованные значения энтропии и энтальпии и зависимости изобарного потенциала соответствующих реакций от температуры.

Металл, полученный электролизом или вакуумной металлургией, нуждается в очистке. Наиболее эффективным методом очистки является использование различной летучести лития и примесей. Однако применение простой отгонки примесей в вакууме дало низкие выходы и низкую степень очистки. Фракционная вакуумная дистилляция при температурах в зоне испарения 700—800° и в зоне конденсации 300—400° позволила снизить в электролитическом литии содержание натрия и калия ниже 0,01%. Количество магния и кальция при этом уменьшается незначительно. Однако последние отделяются вместе с алюминием, железом и кремнием зонной плавкой.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО БОРА

В. И. Вальщиков, В. В. Ефрекин

(Уральский научно-исследовательский химический институт, Свердловск)

Ранне разработанный способ получения аморфного бора путем восстановления борной кислоты магнием в открытой печи имеет существенные недостатки: очень малая производительность печи для восстановления борной кислоты магнием (20—25 кг аморфного бора в месяц), разовая загрузка шихты в печь 1 кг и низкая степень использования сырья (борной кислоты — 40%, магния — 57%).

Разработан новый способ восстановления борной кислоты магнием, который дает возможность увеличить производительность аппарата до 80 кг аморфного бора в месяц (при работе одной печи) и уменьшить расход сырья: борной кислоты — с 12,3 до 9—10 кг (без возврата борной кислоты из фильтрата) и магния — с 5,7 до 3,7—3,9 кг (на 1 кг — 92,5% бора). Способ заключается в следующем: исходная брикетированная шихта загружается в герметическую стальную реторту, через которую при температуре 400° продувается воздух для интенсификации сушки борной кислоты; затем в реторте постепенно создается вакуум (остаточное давление — 5 мм рт. ст.) для окончательного удаления влаги и адсорбированных газов; при этом температура в печи постепенно повышается до 600°. После этого реторта заполняется аргоном и шихта зажигается дугой (напряжение 60 в), создаваемой угольным электродом, вмонтированным в крышку реторты через сальниковое уплотнение, и шихтой. В результате ряда проведенных опытов получен аморфный бор с содержанием бора — элементарный 94—95% с выходом по борной кислоте 50—52% и магнию 84—85%.

Предложена конструкция печи и реторты производительностью около 3 кг аморфного бора в сутки, которая в настоя-

щее время находится в стадии внедрения на опытном заводе. Первые опыты с загрузкой шихты 25 кг дали положительные результаты. Рекомендована конструкция печи и реторты для цеха получения аморфного бора производительностью одной реторты, примерно, около 5 т в год.

Разработанный способ восстановления борной кислоты магнем в герметичной печи может быть применен и для других металлотермических реакций, сопровождающихся протеканием побочных реакций, снижающих качество продукта и степень использования сырья.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРИОКСИГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

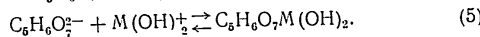
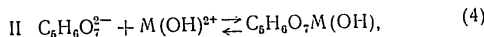
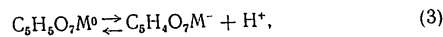
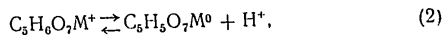
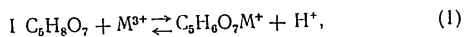
Я. А. Фналков, Н. К. Давиденко

(Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев)

Изучено взаимодействие триоксиглутаровой кислоты с Al, Ga, In и La, Ce, Nd, Sm, Y. Были использованы измерения электропроводности, потенциометрическое титрование с изменением pH, полярографический метод, перенос ионов при электролизе, а также препаративно-аналитический метод. Найдено, что трехвалентные катионы всех указанных элементов взаимодействуют с триоксиглутаровой кислотой в кислой, нейтральной и щелочной средах, образуя соединения с соотношением 1:1. В зависимости от pH строение этих соединений изменяется и образуются катионные, электронейтральные и анионные комплексы. Соединения Al, Ga и In отличаются по своим свойствам от соединений PЗЭ. Катионы PЗЭ в кислых растворах (pH 3) образуют катионные комплексы состава $LnC_5H_6O_7^+$ для Al, Ga и In; при pH 3,0—3,5 доминирующими являются хорошо растворимые электронейтральные триоксиглутараты состава $MeC_5H_5O_7$ (Me = Al, Ga, In). Соединения аналогичного состава для PЗЭ труднорастворимы и образуются лишь при pH 5—6. В щелочной среде PЗЭ образуют однозарядные комплексные анионы состава $LnC_5H_4O_7^-$; Al, In и Ga образуют комплексные анионы уже в слабокислой среде. Области существования этих соединений для каждого элемента перекрываются. Прочность триоксиглутаратных катионных комплексов изученных PЗЭ (La, Ce, Nd и Sm) примерно одинакова: K_{11} , вычисленные по данным потенциометрического титрования, равны $\sim 10^{-4}$, K_{11} катионного комплекса индия (по полярографическим данным) равна $\sim 10^{-7}$. Прочность электронейтральных соединений повышается в ряду $La < Ce < Nd < Sm < Y < Al < In < Ga$. Электронейтральные соединения и натриевые соли комплексных анионов выделены из раствора в твердом виде. Соединений,

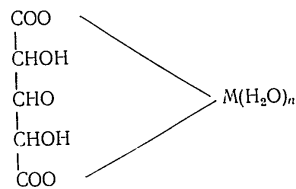
содержащих комплексный катион, выделить не удалось. В случае РЗЭ из спирто-водной среды выделяются нормальные триоксиглутараты.

На основании полученных данных взаимодействие между трехвалентными катионами и триоксиглутаровой кислотой может быть выражено следующими двумя рядами реакций:

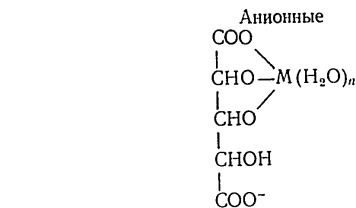
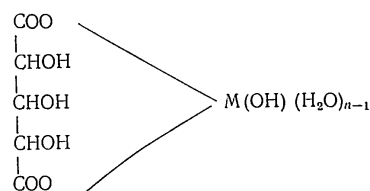


В первом случае предполагается участие в комплексообразовании спиртовых групп оксикислоты, во втором — образование комплексных соединений связывается с гидролизом комплексообразующих катионов. Точно так же двойным образом может быть представлено строение этих соединений.

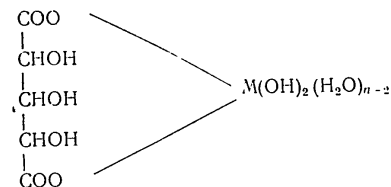
Электронейтральные



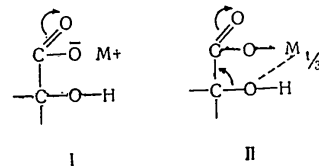
или



или



Среди исследователей существует разногласие по вопросу строения соединений такого типа. Большинство обоснованно указывает на возможность лабильности водородов спиртовых групп оксикислот в присутствии катионов тяжелых металлов, но не объясняет ее причины, механизма этого процесса. Нам кажется, что этот процесс следует объяснить смещением электронов в молекуле оксикислоты к связи C=O карбоксильной группы. В солях с сильнополяризованной связью (соли щелочных металлов) это смещение идет по схеме I и в нем не принимает участия связь OH спиртовой группы. В случае солей с малополярной связью O—M (соли тяжелых металлов) смещение электронов идет по схеме II, что усиливает электронодонорные свойства кислорода группы O—H, стабилизирует координационную связь этого кислорода с металлом и лабильзует его связь с водородом:



Известен ряд фактов, подтверждающих такую точку зрения.

ОБ ОКСАЛАТАХ ИНДИЯ

Э. Н. Дейчман

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Изучены состав и свойства оксалатов индия и его соединений с оксалатами щелочных металлов. Системы, включающие соль индия и оксалаты аммония, калия, цезия и щавелевую кислоту, исследовались методом растворимости, измерения э.д.с. и электропроводности. Установлено образование простых и комплексных соединений, состав которых главным образом зависит от соотношения исходных концентраций индия и оксалата и pH. Установлено, что в растворе взаимодействие между ионами In^{3+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протекает ступенчато, с образованием $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ионов. Вычислена константа диссоциации $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

Выделены и изучены соединения индия, приведенные ниже:

Состав твердых фаз, образованных в системах	с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	с $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$	с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{InCl}_3 - \text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{InOHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4 \cdot [\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{InOHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Фазы переменного состава: $x\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в InOHC_2O_4 ; $x < 1$ $\text{K}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{InOHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Основной оксалат InOHC_2O_4 образуется при $\text{pH} \sim 3,4$, комплексные оксалаты $\text{Me}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ — при $\text{pH} \sim 4,4$. Повышение

кислотности среды смещает равновесие в сторону образования нормального оксалата $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ при $\text{pH} \sim 0,44$, не растворимого в избытке щавелевой кислоты. Все комплексные оксалаты индия растворимы в избытке осадителя (проведены кристаллооптический, рентгенографический и термографический анализы всех выделенных соединений). Полученные при изучении различных оксалатов индия результаты позволяют высказать предположение, что картина взаимодействия во всех системах типа $\text{InCl}_3 - \text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ будет аналогичной.

КОМПЛЕКСНЫЕ ЦИАНИДЫ ВАНАДИЯ И ИХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

К. Н. Михалевич, В. В. Кобзев
(Львовский политехнический институт)

Циановые комплексы ванадия отвечают общей формуле $Me_n[V^{(6-n)}(CN)_6]$, где $n = 4, 3, 2$. Эти соединения стали известны благодаря работам Петерсена (1904 г.), Локка и Эдвардса (1898 г.), Якимаша (1930 г.). В монографии Бейлара (1956 г.) указано, что окислительно-восстановительные свойства цианованадатов не изучены. Наши изыскания, направленные на восполнение этого пробела, привели к следующим результатам:

Гексацианованадат калия $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ является сильным восстановителем; $\epsilon^H = -0,61$ в; восстанавливает свинец из пломбитов до металла. Установлены приближенные значения переходных потенциалов: $\epsilon_{[V(CN)_6]^{4-} \rightarrow [V(CN)_6]^{3-}}^H = -0,53$ в;

$$\epsilon_{[V(CN)_6]^{3-} \rightarrow [V(CN)_6]^{2-}}^H = -0,51 \text{ в.}$$

Гексацианованадиат калия $K_3[V(CN)_6]$ также обладает сильными восстановительными свойствами; $\epsilon^H = -0,50$ в; восстанавливает висмут из гидрата окиси до металла. Измерено приближенное значение переходного потенциала: $\epsilon_{[V(CN)_6]^{3-} \rightarrow [V(CN)_6]^{2-}}^H = -0,49$ в.

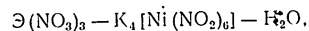
Гексацианованадеат калия $K_2[V(CN)_6]$ проявляет ограниченные восстановительные способности; $\epsilon^H = -0,36$ в; восстанавливает ртуть из реактива Несслера до металла.

Во избежание окисления соединений измерения производились в атмосфере азота. Были также приняты меры предохранения изучаемых комплексов от реакций гидролитического распада.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ ГЕКСАНИТРОНИКЕЛЕАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

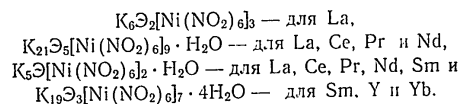
М. Д. Лютая, И. В. Тананаев
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Авторы исследовали растворимость в системах типа



где Ξ — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Yb. Равновесные растворы анализировались на содержание никеля, редкоземельного металла, нитрита и калия. Полному анализу подвергались также все твердые фазы изученных систем. В результате установлено, что растворимость и состав смешанных гексанитроникелеатов редкоземельных металлов колеблется в широких пределах и зависит от избытка $K_4[Ni(NO_2)_6]$. Полученные данные изображались в виде диаграмм, показывающих зависимость молярной доли NO_2 (или Ni): редкоземельный элемент в осадке в зависимости от соотношения тех же компонентов в исходной смеси. Линии состава осадков при этом образовывали горизонтальные площадки, каждая из которых отвечала составу смещенной соли.

Были найдены следующие типы составов:



Исследование термической устойчивости указанных солей показало, что все они разлагаются тем легче, чем меньше ионный радиус редкоземельного металла. Данные по растворимости тех же солей в растворах KNO_3 показали принципиальную возможность разделения редкоземельных металлов на черную и иттриевую группы и, возможно, на более узкие подгруппы.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ И СОСТОЯНИЙ

Н. Н. Сирота

(Физико-технический институт АН БССР, Минск)

В процессе гетерогенных химических реакций при кристаллизации из жидкости и при перекристаллизации в твердом состоянии при наличии известных условий могут возникать неравновесные (метастабильные) фазы или неравновесные состояния.

Автором показано, что правило ступеней Оствальда в его общей формулировке является неправильным. Более точным является утверждение, основанное на рассмотрении механизма и кинетики процесса выделения новой фазы, которое может быть кратко сформулировано следующим образом. При малых термодинамических пересыщениях всегда в первую очередь возникают наиболее стабильные в термодинамическом смысле фазы; при больших пересыщениях в первую очередь возникают фазы, наименее равновесные из возможных; при некоторых средних пересыщениях в первую очередь могут возникать как стабильные, так и метастабильные фазы в зависимости от условий, облегчающих появление зародышей фаз и их рост. В частности, в промежуточной области при наличии затравок метастабильных фаз в первую очередь могут появляться кристаллы метастабильных фаз.

Факторами, облегчающими появление метастабильных фаз, являются большая по сравнению с другими возможными фазами близость составов исходной и возникающей фаз (большая вероятность флуктуации концентрации), большее кристаллографическое сходство исходной и возникающей фаз или наличие затравок метастабильной фазы, меньшее различие в энтропии возникающей фазы, благоприятный стерический фактор молекул исходной фазы или исходных веществ по отношению к возникающей фазе или возникающим веществам.

Рассмотрены условия образования метастабильных фаз и состояний в тройных и многокомпонентных системах, условия

образования метастабильных фаз при высоких и сверхвысоких давлениях, а также, наряду с перечисленными выше факторами, роль стерического фактора молекул.

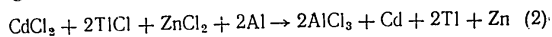
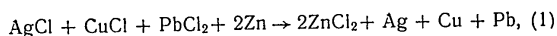
В качестве примеров при этом рассматриваются условия образования фаз в солнечной и лабораторной системах морской воды, условия кристаллизации алмаза и условия протекания гомогенных реакций стабильным и метастабильным путями и др.

О РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ С МЕТАЛЛАМИ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

А. П. Палкин

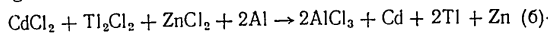
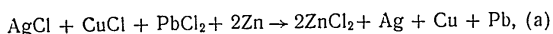
(Воронежский гос. университет)

На конкретном экспериментальном материале исследуемых пятерных взаимных систем вытеснения:



показаны существенные характерные особенности реакций солей с металлами.

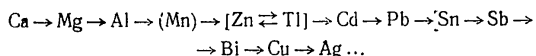
Химико-геометрический анализ политопов состава систем



исследуемых пятерных взаимных систем вытеснения указывает на сложный комплекс взаимосвязанных и взаимозависимых простых систем — двойных, тройных, четверных (солевых, металлических, смешанных), а также тройных, четверных взаимных систем вытеснения.

Таким образом, реакции взаимодействия солей с металлами обуславливают необходимость исследования солевых систем с металлическими системами как единое целое.

По опытным данным дается следующий примерный ряд вытеснения:



Все эти реакции должны быть охарактеризованы как реакции, идущие преимущественно в одном направлении. Причем обращает внимание общая черта, — слабая (иногда практически полная) взаимная нерастворимость солевой и металлической частей систем. Взаимная нерастворимость их особенно отмечается для продуктов реакций (стабильных элементов диаграмм). Это обстоятельство обычно способствует одностороннему направлению реакции.

Качественная сторона изучаемых реакций хорошо выявляется термографическим методом. Количественная оценка производилась путем химического и спектрального анализов. В отдельных случаях применялся металлографический метод.

Термограммы дают указания на термический эффект реакции, а также на температурный интервал реакции. Реакция обычно начинается и идет при расплавлении одного из реагирующих веществ ($\text{TlCl} + \text{Al}$, $\text{CdCl}_2 + \text{Al}$ и др.). Иногда реакция начинается и идет в твердофазном состоянии.

Высокой активности реакции достигают при расплавлении всех реагирующих веществ. В этом случае реакция часто имеет характер взрывного процесса.

Следует отметить влияние и роль химических соединений в солевых и металлических составляющих системах на протекание реакций во взаимных системах вытеснения, например, система $2\text{TlCl} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + 2\text{Tl}$. Химический и спектральный анализы в большинстве случаев показывают, что при недостатке в эквивалентном отношении вытесняющего металла получающийся металлический корольек является спектрально чистым от вытесняющего металла.

Большой интерес представляют случаи, когда мы имеем четырехную взаимную систему вытеснения, в которой реакция идет по типу $\text{MeX} + \text{Me}'\text{X} + 2\text{Me}'' \rightarrow 2\text{Me}''\text{X} + \text{Me} + \text{Me}'$. В данном случае возникает вопрос о ступенчатом ходе реакции. Такой вопрос встает и в случае собственно пятерной системы, где в реакции участвуют три соли и вытесняющий металл. На примере наших систем имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что при определенных сочетаниях состава солей и вытесняющего металла реакция идет ступенчато. В случае наших систем реакция подчинена ряду вытеснения. При этом необходимо отметить, что наличие в смеси двух-трех солей обуславливает снижение температуры плавления солевой смеси, а это в свою очередь способствует активности реакции и в ряде случаев снижает ее температуру. Возникает ряд особенностей, отражающихся на частных характеристиках ступенчатого хода реакций вытеснения.

В заключение необходимо отметить, что:

1) в тройных взаимных системах вытеснения реакция идет в направлении продуктов, имеющих суммарно наибольшую величину энергии кристаллической решетки;

2) в четверных и пятерных взаимных системах вытеснения реакция идет ступенчато, причем вытесняется последовательно сначала тот металл, который в ряду вытеснения стоит ниже.

ПОРОГОВЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, Н. И. Яковлев
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

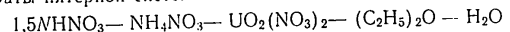
Изучение гетерогенных равновесий, охватывающих экстракционные процессы, приводит к многокомпонентным (обычно пятикомпонентным) системам. В настоящее время изучены главнейшие системы типа:

а) экстрагируемое вещество — высаливатель — вода и

б) экстрагируемое вещество — вода — экстрагент.

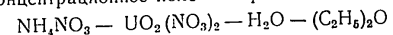
Отсутствуют четверные и особенно пятерные системы.

Недавно закончено изучение первой четверной и изоконцентрации пятерной системы:



(А. В. Николаев и А. Г. Курнакова). Полученные результаты частично оказались неожиданными (поддержание насыщения высаливателя при экстракции, наличие нижнего порога концентрации при экстракции и др.)

Все концентрационное поле четверной системы



разбивается на три части:

а) область малого извлечения (у начала координат),

б) область нормального извлечения (большой участок составов растворов, прилегающих к ветвям насыщения экстрагируемой солью и двойной солью),

в) область максимального извлечения, охватывающая малые концентрации урана и большие высаливатели (насыщение не обязательно).

Две последние области соединяются с областью малого извлечения участком крутоподнимающихся значений K_r (нижний порог концентрации при экстракции). Интересно, что область

мало извлечения сохраняется до довольно значительных концентраций высаливателя (5 М), экстрагируемого вещества (1,2 М), а также их обоих (в сумме 3,25 М).

Характерный разрез по изоконцентрате уранила, высаливателя или их суммы представляет для Кр две прямых, соединенных крутоподнимающимся участком (порог).

При экстракции фигуративная точка состава водной фазы движется по прямым лучам экстракции. Для лучей, идущих вдоль ветвей насыщения высаливателем и двойной солью, имеет максимальное значение для Кр и вне ветви насыщения. Экстракция, протекающая по лучам, идущим от ветви насыщения экстрагируемой солью и проходящим выше участка пороговых концентраций, дает полное извлечение урана. Исходным водным раствором, обеспечивающим полное извлечение при минимальном объеме органической фазы и минимальном числе ступеней, является раствор, прилегающий к точке насыщения двойной солью и уранилнитратом (эвтоника системы).

Простое разделение экстракцией возможно при нахождении Кр веществ на разных прямых изоконцентраты (см. выше). Можно оценить максимальную степень разделения.

В пятерной системе (изоконцентрата по HNO_3 —1,5 N) область мало извлечения и пороговых концентраций исчезают, а значения Кр растут, что определяет действие кислоты (улучшение извлечения и ухудшение разделения).

Специально предпринятые аспирантом И. И. Яковлевым поиски пороговых областей увенчались успехом во всех изученных случаях:

- 1) ТБФ — уранилнитрат — вода;
- 2) ТБФ — нитрат тория — вода;
- 3) н.-амиловый спирт — нитрат тория — вода — азотнокислый алюминий;
- 4) та же система, но с изоамиловым спиртом;
- 5) хлорекс — уранилнитрат — нитрат цинка — вода.

Наличие нижнего порога концентраций при распределении одного вещества в двух несмешивающихся жидкостях свидетельствует о том, что выше него извлекается иная форма. Принимаем, что в области мало извлечения распределяется гидратная форма (распределение по Нернсту), а выше порога — в водной фазе — остается гидратная форма, а сольватированная форма переходит в органическую фазу. Распределение разных форм и приводит к возникновению нижнего порога.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРИДОВ ЦИРКОНИЯ ОТ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ

Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт

(Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва)

В современной литературе реакции образования и распада нитрида циркония описываются уравнениями, в которых нитриду циркония приписывается стехиометрическая формула ZrN , а в процессе распада последний сразу диссоциирует на Zr и N_2 . Такая интерпретация этих процессов неверна. Нитрид циркония является фазой переменного состава.

Как было нами показано ранее, область гомогенности фазы простирается от Zr , N до $\text{ZrN}_{0,56}$, при этом энтальпия образования из простых веществ изменяется от 90,7 до 57,5 ккал/моль, а свободная энтальпия образования — от 81,1 до 53,2 ккал/моль.

Представляет интерес, что при изменении состава в области гомогенности фазы период идентичности изменяется в очень малой мере в пределах $\pm 0,0015$ кХ. Из этого примера вытекает незаконность распространенного в литературе подхода к описанию фазы как фазы постоянного состава лишь на том основании, что период идентичности фазы не меняется.

Нами разработана методика исследования системы $\text{Zr}-\text{N}$ манометрическим методом при температурах от 2000 до 2700° К, при этом установлена изменчивость составов ZrN в широком интервале T и p . Показано, что вопреки данным американских исследователей при распаде нитрида циркония получается металлический Zr не сразу, а лишь как конечный продукт разложения нитрида с постепенным образованием нитридов более бедных азотом.

Изучены электрофизические свойства нитрида циркония, например, электропроводность, тэда и др. Установлена их зависимость от температуры и состава фазы.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ХЛОРИДАМИ ТИТАНА И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. Ф. Марков, Р. В. Чернов

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Путем приложения уравнения Шредера — Ле-Шателье к результатам термического анализа бинарных систем, образованных хлоридами титана (двух- и трехвалентного) и щелочных металлов, получены вероятные структурные модели расплавов и комплексов, из которых титан фигурирует как комплексобразователь.

Трехвалентный титан в таких расплавах присутствует в виде комплексных анионов с координационными числами титана шесть и четыре, а двухвалентный титан образует анионные комплексы с координационными числами четыре и три.

Прочность анионных комплексов титана возрастает при последовательной замене хлорида калия на хлорид рубидия и цезия.

Здесь наблюдается та же закономерность, которая наблюдалась ранее в ряду хлорид магния (цинка, марганца, олова) — хлорид щелочного металла. В расплавах, в которых не образуются комплексные соединения, низшие хлориды титана скорее всего находятся в виде удвоенных молекул.

РАСЛАИВАНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

И. Н. Беляев

(Ростовский-на-Дону гос. университет)

Известно около 140 неорганических систем с раслаиванием (без металлических) в жидком состоянии, в том числе более 60 систем изучено автором с сотрудниками. По характеру компонентов системы делятся на: $AX - BY$; $AX - BX$ и $AX - AY$.

Компоненты систем $AX - BY$ связаны между собой реакциями обмена $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ и поэтому являются элементами тройных взаимных систем. Всего таких систем известно около 82. Интересным и важным является то, что примерно 70 из них — стабильные диагональные сечения тройных взаимных систем, составленных парами соединений, одно из которых, например AX , обязательно простое малополярное соединение — хлорид, бромид, иодид, сульфид, оксид и т. п. металлов (Ag, Tl, Pb, Cd) или ангидрид кислоты (B_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2), другой компонент BY — типичная соль — галогенид, нитрат, сульфат, карбонат и т. д. щелочного или щелочноземельного металлов.

Около десяти других систем $AX - BY$ с раслаиванием составлены компонентами, представляющими собой или оба кислородосодержащие соли, или один компонент — простая соль типа галогенида щелочного металла, другой компонент — соль кислородосодержащей кислоты. Эти системы — элементы тройных взаимных систем, представляющих собой нестабильные сечения более сложных систем. Поэтому раслаивание в них есть результат более сложного взаимодействия, чем просто взаимная нерастворимость компонентов AX и BY .

В системах $AX - BX$ не должно быть раслаивания, так как компоненты системы имеют одинаковые анионы. Однако раслаивание имеет место более чем в 37 системах. Важным является то, что и здесь, как и в системах $AX - BY$ с раслаиванием, один из компонентов (BX) малополярное простое соединение — хлорид, бромид алюминия или ангидрид кислоты (B_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5), другой компонент — хлорид, бромид одно-

и двухвалентных металлов или окислы двухвалентных металлов. Анализ этих систем показал, что расщавление в них возникает не вследствие взаимной нерастворимости компонентов, а в результате взаимной нерастворимости малополярного компонента и комплексного соединения $A_n[B_mX_{n+m}]$, образующегося при взаимодействии компонентов AX и BX. Среди систем AX — BX с расщавлением имеется много таких, в которых комплексные соединения $A_n[B_mX_{n+m}]$ при плавлении разлагаются на компонент BX и менее сложный комплекс, взаимно нерастворимые друг в друге в жидком состоянии.

Известно 17 систем AX — AY с расщавлением. Это системы H_2O — HГал. и системы, составленные, с одной стороны, титанатами, силикатами, тетраборатами натрия и калия и, с другой стороны, хлоридами, сульфатами, хроматами, молибдатами и т. п. тех же металлов. В системах H_2O — HГал. расщавление возникает по тем же причинам, что и в системах AX — BX. Не исключена возможность того, что и в других системах AX — AY расщавление возникает по тем же причинам или за счет резкого различия в природе пар анионов. Однако исследованиями автора с сотрудниками показано, что многие из этих систем представляют собой подчиненные сечения более сложных систем и поэтому расщавление в них возникает вследствие взаимной нерастворимости в жидком состоянии одного компонента с продуктом разложения другого компонента.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $CaO - P_2O_5 - SiO_2$

Н. Н. Евсеева, Н. П. Лужная, И. П. Верещетина,
Л. И. Антонова, Е. И. Жарковский, К. С. Крапчевич
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Исследована диаграмма состояния тройной системы $CaO - P_2O_5 - SiO_2$ от 900 до 2000°. Определена поверхность ликвидуса и границы существования фаз в твердом состоянии. Подтверждено образование сложных силикофосфатов (силикокарнотита и нагельшмидтита) и твердых растворов на их основе и на основе трикальцийфосфата и ортосиликата кальция. Определена граница полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ трикальцийфосфата в тройной системе. Исследование проведено методами оптического (показатели преломления) и рентгенофазового анализов на образцах, изготовленных многократным спеканием или плавлением в вакуумной печи. Полученные данные сопоставлены с имеющимися в литературе противоречивыми сведениями.

Определена растворимость твердых фаз, подвергнутых различной термической обработке в 2%-ной лимонной кислоте. Установлены области оптимальной растворимости.

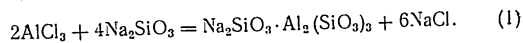
Полученные данные могут быть рекомендованы для уточнения технологии переработки фосфоритов термическим методом (получение термофосфатов спеканием или сплавлением их с песком и известью при высоких температурах).

О ПРИРОДЕ И СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТА НАТРИЯ С СОЛЯМИ АЛЮМИНИЯ

Л. А. Булыгин, П. Т. Данильченко

(Крымский гос педагогический институт,
Крымский медицинский институт, Симферополь)

Согласно рефрактометрическому исследованию реакции (1) по методу изомолярных концентраций, взаимодействие хлористого алюминия с силикатом натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ сопровождается образованием двойной соли состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ по реакции:



При прибавлении к избытку раствора солей алюминия силиката натрия с молекулярным отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ от 1 до 2,8 выпадают осадки гидроалюмосиликатов различного состава. Этим осадкам на тройной диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ отвечает прямая линия, пересекающая вертикальную сторону прямоугольного треугольника в точке состава кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Как показало исследование этих осадков по методу засечек в сочетании с методом третьего компонента, дающему возможность определить химически (стехиометрически) связанную воду, полученные осадки представляют собой смесь метакремниевой кислоты и гидросиликата алюминия $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При обработке избытка раствора хлористого алюминия смесью силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и едкого натрия с молярным отношением $\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{NaOH}} = 1$ при pH 4,0—6,8 получают осадки, состав которых может быть выражен формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Осадки рентгеноаморфны. После 15-часового нагревания при 310° в бомбе в присутствии жидкой воды они окристаллизуются и дают рентгенограмму с четкими линиями.

На термограмме, снятой с тетрагидрата, наиболее резко выражено два эффекта: один из них экзотермический — лежит при 180°, другой экзотермический — наблюдается при 960°.

Согласно кривой дегидратации, тетрагидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при нагревании в пределах температур 100—600° непрерывно отдает воду. При этом содержание воды уменьшается до 0,5—1,0%.

Осадок состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был нагрет при различных температурах, а затем регидратирован путем нагревания с водой при 100°. Продукт регидратации представляет собой дигидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Состав его не зависит от температуры в пределах 80—600°, при которой нагревался тетрагидрат перед его регидратацией. После нагревания свыше 600° продукт дегидратации тетрагидрата $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ присоединяет воду в количестве 1,25 моля на моль $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, что, по-видимому, связано с дальнейшими, термографически не улавливаемыми изменениями тетрагидрата при нагревании выше 600°. Тетрагидрат, будучи нагрет в течение часа при 800° и выше, переходит в неактивное состояние и при последующем нагревании в кипящей воде не присоединяет воду.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТАЛЛИЯ В РАСПЛАВАХ

Е. К. Акопов

(Кубанский сельскохозяйственный институт, Краснодар)

Подробно исследовано взаимоотношение сульфатов основных щелочных металлов — лития, натрия и калия, которые вместе с хлоридами этих элементов в расплавах образуют четкую взаимную систему $Li, Na, K \parallel Cl, SO_4$.

Исследование системы $Li, Na, K \parallel Cl, SO_4$ подтвердило ранее установленные нами двойные и тройные сульфатные соединения; кроме того, дополнительно выявлено четыре внутренних фазы, отвечающие более сложным соединениям.

В системе выявлено 386 невариантных и моновариантных тройных точек, на основании которых построена проекция системы в двух вариантах — на боковую сторону призмы $Li, Na \parallel Cl, SO_4$ и на ее основание. При помощи этих проекций в данной сложной системе выявлено 49 четверных невариантных точек, 144 моновариантных кривых совместной кристаллизации и 27 объемов кристаллизации.

Изучено взаимоотношение сульфатов лития, натрия, калия и таллия в системе $Li, Na, K, Tl \parallel SO_4$.

Исследование показало довольно сложное взаимоотношение указанных сульфатов. Особенно выделяется по своей сложности тройная система $Na, K, Tl \parallel SO_4$, где установлено образование двойных и тройных соединений.

Во всех исследованиях тройных, двойных, четверной и четверной взаимной систем, в которые входят в качестве двойной системы $Na_2SO_4 - K_2SO_4$, установлено внутри этих систем распад твердых растворов сульфатов натрия и калия на три самостоятельные фазы, являющиеся двойными соединениями сульфатов указанных элементов.

Разработаны вопросы топологии диаграмм тройных систем с комплексобразованием и с твердыми растворами.

Выявленные типы диаграмм иллюстрированы конкретными примерами, частично исследованными нами и описанными в литературе.

Рассмотренные вопросы дополняют некоторые стороны топологии тройных систем, ранее не подвергавшихся разбору.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРИСТЫЙ ХРОМИЛ — ХРОМОВЫЙ АНГИДРИД И ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ХРОМИЛА

А. А. Вахрушев

(Удмуртский гос. педагогический институт, Ижевск)

Диаграмма двойной системы хлористый хромил — хромовый ангидрид, полученная по методу растворимости, показывает, что в широком интервале температур от -72 до 180° имеются только две ветви растворимости, соответствующие двум фазам системы.

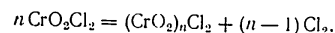
В условиях необходимого для достижения равновесия времени продуктов химического взаимодействия между хлористым хромилем и хромовым ангидридом не обнаружено. Величина предельной растворимости хромового ангидрида для эвтектического состава сравнительно незначительна, и поэтому основную часть диаграммы занимает ветвь кристаллизации хромового ангидрида.

Наличие такой ветви, характеризующей способность хромового ангидрида кристаллизоваться из раствора в хлористом хромиле в широком температурном и концентрационном интервале, дало возможность поставить и решить вопрос о перекристаллизации технического хромового ангидрида для получения хромового ангидрида высшей чистоты принципиально новым методом. Хромовый ангидрид высокой чистоты и свободный от следов влаги будет более эффективным окислителем и воспламенителем по сравнению с обычными техническими препаратами.

Изучено направление и течение процесса термического разложения хлористого хромилла при длительном изотермическом выдерживании его в запаянных ампулах (до 19 суток непрерывно) при различных температурах.

Впервые подвергнуты систематическому анализу газообразные и твердые продукты термического разложения хлористого хромилла и установлено, что процесс термического разложения

хлористого хромилла в условиях наших опытов идет в направлении выделения хлора в газовую фазу и с образованием таких твердых продуктов, которые можно назвать полихромилдихлоридами, т. е. реакция идет в основном по уравнению



Достоверными представителями таких продуктов можно считать три- и тетрахромилдихлориды. Соединения с числом хромильных групп выше четырех возможны, но нами не были подвергнуты систематическому исследованию, и это должно явиться предметом самостоятельного исследования.

Отмеченный нами продукт дальнейшего разложения CrO_2 отвечает соединению Cr_3O_6 , неоднократно указываемому в литературе.

Представляет научный интерес развитие дальнейших работ в направлении получения высших полихромилдихлоридов с их детальной физико-химической характеристикой. Большого внимания заслуживает исследование химического взаимодействия монохромилдихлорида с хлором и заполнения области в химической диаграмме $\text{Cr} - \text{Cl}_2 \cdots \text{O}_2$ в интервале $\text{Cl}_2 - \text{CrO}_2 - \text{Cl}_2$.

ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СВЕТЕ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

К. Б. Яцимирский

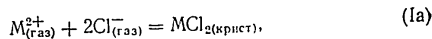
(Ивановский химико-технологический институт)

Ряд особенностей термодинамики соединений, образованных переходными металлами, может быть объяснен, по нашему мнению, на основе использования теории кристаллических полей, до сих пор успешно применявшейся к объяснению спектров поглощения этих соединений.

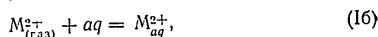
Можно выделить три основных типа «кристаллических полей», действующих на катионы переходных металлов: поля, созданные анионами в кристалле, молекулами растворителя в растворе, ионами или молекулами аддендов в комплексных соединениях. В связи с этим целесообразно подразделить реакции, при которых проявляется эффект кристаллического поля, на две основные группы:

I. Реакции, при которых возникают кристаллические поля;

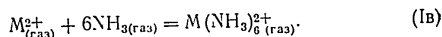
а) образование кристалла из газообразных ионов, например:



б) сольватация газообразных ионов, например:



в) образование газообразных комплексных ионов, например:



II. Реакции, при которых происходит замена одного кристаллического поля другим, а именно:

растворение кристаллических соединений в воде, например:

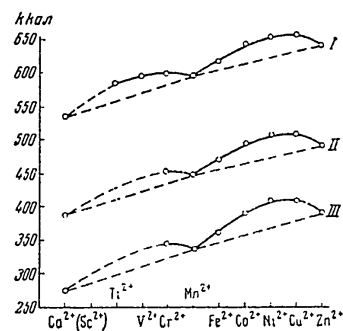
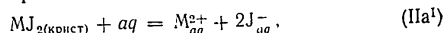


Рис. 1 Изменение энергии при реакциях первой группы:

I — энергии решеток соединений типа MCl_2 ; II — теплота гидратации ионов M^{2+} ; III — энергия присоединения $6N_3$ к M^{2+} .

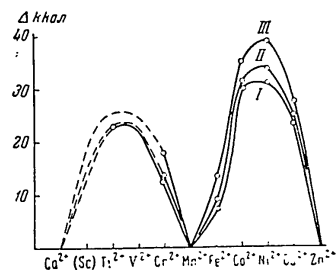
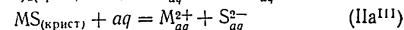
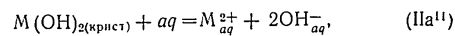
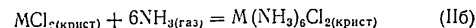


Рис. 2. Δ для реакций первой группы:

— для реакции (Ia); II — для реакции (Iб), III — для реакции (Iв).



образование кристаллических комплексных соединений например:



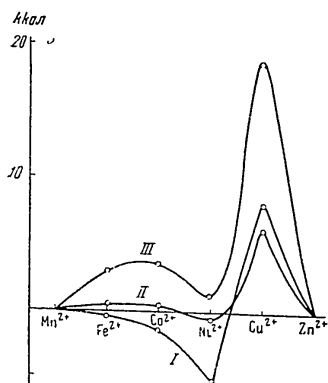


Рис. 3. Δ для теплот растворения:
I — M₂; II — M(OH)₂; III — MС.

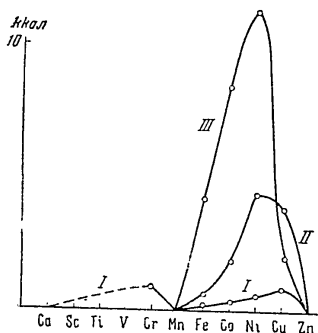
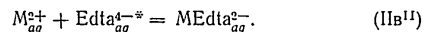
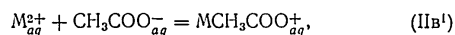


Рис. 4. Δ для реакций (IIб) и для свободной энергии реакции (IIв¹) и (IIв¹¹).

и образование комплексных соединений в растворе, например:



Для элементов середины четвертого периода системы Д. И. Менделеева приведены (см. рис. 1) значения энергии решетки хлоридов типа MCl_2 [реакция (Iа)], теплоты гидратации ионов M^{2+} [реакция (Iб)] и энергии присоединения шести молекул газообразного аммиака к двухзарядным ионам [реакция (Iв)]. В изменении трех указанных величин имеется далеко идущая аналогия.

На рис. 2 приведен выигрыш энергии (энергия стабилизации) при тех же реакциях (Iа, Iб и Iв) за счет действия кристаллического поля Δ. Эти величины Δ вычислялись как разности между опытными значениями и найденными путем линейной интерполяции.

Ход отклонений теплот растворения гидроксидов, гидроокисей и сульфидов от вычисленных путем линейной интерполяции (см. рис. 3) свидетельствует о том, что сила поля изменяется в следующем порядке: $J^- < OII^- < S^{2-}$. Исключительное положение соединений меди объясняется низкой симметрией их кристаллических решеток (эффект Яна—Теллера). Аналогично изменяются свободные энергии растворения, пропорциональные логарифмам произведений растворимости.

На рис. 4 приведены отклонения теплот и свободных энергий образования комплексных соединений от значений, вычисленных путем линейной интерполяции. Положение максимумов на кривых определяется геометрической конфигурацией комплекса: в случае тетраэдрических комплексов максимум локализуется на Co^{2+} , для октаэдрических — на Ni^{2+} и для тетрагонально деформированных — на Cu^{2+} .

Выявленные здесь закономерности распространяются также на соединения металлов с другими степенями окисления (например, + 3), соединения элементов середины пятого и шестого периодов и соединения лантанондов.

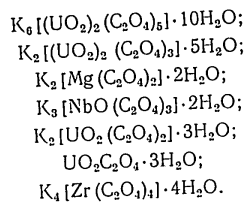
* $Edta^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат.

КОМПЛЕКСНЫЕ ОКСАЛАТЫ УРАНИЛА, МАГНИЯ, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ

Б. В. Птицын, Л. И. Виноградова, Е. Н. Текстер,
Л. Н. Шерофов

(Ленинградский технологический институт пищевой промышленности;
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Были изучены соединения:

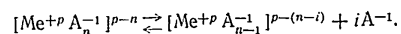


Целью работы являлось определение полных и последовательных констант нестойкости этих соединений методом изучения взаимодействия комплекса с ионами H^+ и Ag^+ в водном растворе.

Глубокая аналогия между поведением комплексных соединений многоосновных кислот и многоатомных оснований позволила распространить графический метод определения последовательных констант диссоциации кислот по величине A_n , как функции количества прибавленной щелочи и на комплексные соединения. В процессе потенциметрического титрования комплекса кислотой или солью серебра определяется равновесная активность адденда, и при помощи уравнения, связывающего эту величину с количеством прибавленной кислоты или соли серебра и исходной концентрации комплекса, графически определяются последовательные константы нестойкости.

Кроме того, константы нестойкости могут быть рассчитаны по отдельным точкам кривой титрования и, в частности, по эквивалентной точке.

Для последовательных констант нестойкости комплекса, т. е. констант его диссоциации, мы придерживаемся той же нумерации, которая принята для последовательных констант диссоциации кислот, т. е. мы называем i -той константой нестойкости константу, отвечающую процессу:



Путем потенциметрического титрования комплекса кислотой определены последовательные константы нестойкости $[Zr (C_2O_4)_4]^{4-}$, $[NbO (C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mg (C_2O_4)_2]^{2-}$. Взаимодействие комплексов уранила с ионами Ag^+ изучалось путем потенциметрического титрования комплекса солью Ag^+ методом отдельных проб и путем образования комплекса в процессе растворения $Ag_2C_2O_4$ в растворах $UO_2(NO_3)_2$, $UO_2C_2O_4$ и $K_2[(UO_2)_2 (C_2O_4)_3]$. В обоих случаях были определены последовательные константы нестойкости $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ и $[(UO_2)_2 (C_2O_4)_3]^{3-}$.

Произведена сравнительная оценка описанного метода и метода определения констант нестойкости при помощи оксалатно-серебряного электрода, основанного на теории этого электрода.

Согласно М. И. Усановичу, кислотно-основные и окислительно-восстановительные процессы по сути дела идентичны. Это заключение можно сопоставить с тем, что, с одной стороны, между кислотами и основаниями и комплексными соединениями существует глубокая аналогия, с другой же стороны, процесс комплексообразования является, несомненно, окислительно-восстановительным процессом, при котором, однако, полный переход электронов от восстановителя к окислителю отнюдь не является обязательным.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДА $H_2/H_2O/La(OH)_3/La^{3+}$ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. И. Ермоленко, Я. А. Филалков

(Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев)

Электрод $H_2/H_2O/La(OH)_3/La^{3+}$, предложенный В. Б. Спиваковским совместно с одним из авторов, является электродом третьего рода, позволяющим определять активность катионов РЗЭ измерением рН растворов, так как активность La^{3+} в равновесии с осадком его гидроокиси зависит от активности ионов OH^- .

В выдержанной до равновесия системе $La(OH)_3 - NaSal - NaOH - H_2O$ определялась $a_{zn^{2+}}$ (измерением рН) и концентрация комплекса (измерением концентрации РЗЭ). В логарифмическом масштабе наносится зависимость концентрации комплекса от концентрации адденда при постоянной активности РЗЭ, т. е. при постоянном рН. По наклону прямой определяется состав комплекса и затем рассчитывается его константа нестойкости.

В области концентраций до 0,6 мол. по салицилату натрия наклон прямой равен двум, что соответствует комплексному соединению $Na[LaSal_2]'$, при концентрации салицилата натрия выше 0,6 мол. наклон прямой равен трем, что соответствует комплексному соединению $Na_2[LaSal_2''Sal]'$. Ниже приведены полученные нами для ряда комплексов константы нестойкости.

Комплекс	$K = \frac{[La^{3+}][Sal']^2}{[LaSal_2]'}$	Комплекс	$K = \frac{[La^{3+}][Sal']^2[Sal']}{[LaSal_2''Sal]'}$
$[LaSal_2]'$	$1 \cdot 10^{-15}$	$[LaSal_2''Sal]'$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
$[NdSal_2]'$	$2 \cdot 10^{-16}$	$[NdSal_2''Sal]'$	$3,0 \cdot 10^{-16}$

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЭТАНОЛАМИНОВ С ДВУХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

П. К. Мигаль, А. Н. Пушняк

(Кишиневский гос. университет)

Определены состав и константы нестойкости комплексных соединений кадмия, свинца, цинка и меди с этаноламинами полярографическим методом.

Из зависимости потенциал полувольты — логарифм концентрации адденда выяснен характер комплексообразования.

У кадмия с моно-, ди-, триэтаноламином наблюдается ступенчатый характер комплексообразования. В моноэтаноламине наблюдаются комплексные соединения кадмия с координационными числами 1, 2, 3, 4 и 5. В диэтаноламине и в триэтаноламине координационные числа 1, 2 и 3.

Эпольные группы — «—ОН», в случае образования комплексов кадмия с этаноламинами, не оказывают существенного влияния на процесс комплексообразования.

Свинец дает с моноэтаноламином комплексное соединение с координационным числом 2, с диэтаноламином — координационное число 4. В триэтаноламине, где наблюдается ступенчатый характер комплексообразования, найдены комплексные соединения с координационными числами 1, 2, 3, 4, 5 и 6. Для всех трех аминов определена устойчивость комплексов свинца.

Комплексообразование для цинка исследовалось в моноэтаноламине и диэтаноламине. Координационные числа цинка в этих аминах равны 4 и устойчивость их одинакова. Исследование комплексов цинка с триэтаноламином полярографическим методом представляет трудность, так как полярографическая волна триэтаноламина накладывается на полярографическую волну цинка.

Комплексы меди исследовались также со всеми тремя аминами. В моноэтаноламине преобладает один комплекс с координационным числом 4. Определена его устойчивость. Из-за необратимости процесса в диэтаноламине и триэтаноламине

можно лишь приблизительно судить о составе комплексов меди и степени устойчивости.
 В процессе комплексообразования кадмия и цинка с этаноламинами решающая роль принадлежит аминогруппе.
 При комплексообразовании свинца и меди с этаноламинами, заметное влияние оказывает и изолиная группа <оа>.
 Ниже приведены состав и устойчивость комплексов металлов с этаноламинами.

Металл	Координационные числа	Константы устойчивости		
		аллилат-этанолмин	диэтил-этанолмин	триэтил-этанолмин
Cu ²⁺	1	1,9 · 10 ⁻⁴	3,1 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻⁴
	2	4,7 · 10 ⁻⁴	4,3 · 10 ⁻⁴	2,5 · 10 ⁻⁴
	3	4,5 · 10 ⁻⁴	3,4 · 10 ⁻⁴	4,2 · 10 ⁻⁴
	4	6,8 · 10 ⁻⁴	—	—
	5	2,5 · 10 ⁻⁴	—	—
Pb ²⁺	1	—	—	4,3 · 10 ⁻⁴
	2	3,6 · 10 ⁻⁴	—	5,0 · 10 ⁻⁴
	3	—	—	1,6 · 10 ⁻⁴
	4	—	2,0 · 10 ⁻¹¹	1,4 · 10 ⁻¹¹
	5	—	—	1,4 · 10 ⁻¹¹
Zn ²⁺	4	2,3 · 10 ⁻¹¹	3,2 · 10 ⁻¹¹	—
Cd ²⁺	4	6,4 · 10 ⁻¹¹	—	—

О СОСТАВЕ И УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА

А. И. Шваревич

(Чернышевский медицинский институт)

Нами изучалось цитратное соединение марганца. Разработана методика объемного определения марганца при помощи цитратов. Изучался состав цитратного комплекса марганца путем анализа выделяемого соединения из раствора и в растворе методом электропроводности, криоскопическим методом и потенциометрическим титрованием. Найден состав комплекса, где соотношение между марганцем и цитратом 1:1.

Определена константа образования комплекса

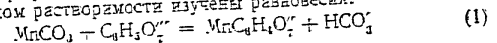
$$K_{\text{кр}} = \frac{[\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_7][\text{H}^+]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7]}$$

и константа нестойкости комплекса

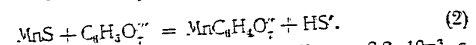
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7]}{[\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_7]}$$

Для определения констант использовали метод растворимости и полярографии.

Методом растворимости изучены равновесия:



и



При изучении равновесия (1) получена $K_{\text{кр}} = 2,2 \cdot 10^{-3}$, а равновесия (2) — $K_{\text{кр}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$.

Полярографическое измерение дало $K_{\text{кр}} = 1 \cdot 10^{-3}$. Среднее значение $K_{\text{кр}}$, полученной двумя методами (растворимости и полярографии), равно $1,5 \cdot 10^{-3}$.

Подставляя значение константы диссоциации 4-й ступени K_4 лимонной кислоты (по водороду гидроксильной группы) в формулу $K_{\text{н}} = \frac{K_4}{K_{\text{кр}}}$ получено значение константы нестойкости цитратного комплекса марганца, равное $1,7 \cdot 10^{-9}$.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ, ИСПОЛЗУЕМЫХ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ БУТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

З. А. Шека, Е. Е. Крисс

(Институт органической химии АН УССР, Киев)

Представлены результаты изучения экстракции нитратов лантана, неодима, иттрия и иттербия из растворов азотной кислоты растворами трибутилфосфата (ТБФ) и дибутилфосфата (ДБФ) в CCl_4 и процессов комплексобразования, проходящих в этих системах.

Коэффициенты распределения и разделения нитратов РЗЭ в ДБФ, как правило, выше чем в ТБФ.

Исследованы некоторые факторы, влияющие на коэффициенты распределения (K_p) нитратов РЗЭ.

1. Концентрация нитрата лантаноида. — В ТБФ K_p возрастает с увеличением концентрации РЗЭ; в ДБФ — падают. Последнее связано с малой растворимостью нитратов РЗЭ в неводной фазе.

2. Концентрация бутилфосфатов в растворителе. — K_p повышаются с увеличением концентрации.

3. Концентрация азотной кислоты. — При экстракции ТБФ с увеличением концентрации азотной кислоты до 1—2N K_p возрастают, затем падают и выше 10 M HNO_3 снова возрастают; при экстракции ДБФ с повышением концентрации HNO_3 K_p падают.

4. Состав и относительная устойчивость комплексных соединений, образующихся между нитратами РЗЭ, азотной кислотой и бутилфосфатами.

Установлены соединения состава $In(NO_3)_3 \cdot 3TBF$ и $In(NO_3)_3 \cdot 2DBF$ и определены их константы нестойкости. Доказано образование комплексной кислоты $H_nLa(NO_3)_{n+z}$, состав которой зависит от концентрации азотной кислоты и комплексов $HNO_3 \cdot TBF$ и $3HNO_3 \cdot TBF$.

ЭКСТРАКЦИЯ ЗОЛОТО(I)СИНЕРОДИСТОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

О. И. Захаров-Нарциссов, О. Е. Звягинцев

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

При помощи радиоактивного изотопа золота Au-198 (период полураспада — 2,7 дня) были изучены коэффициенты распределения золота между некоторыми органическими растворителями и водными растворами $HAu(CN)_2$ различных концентраций. Для этой цели были применены растворители, относящиеся к следующим классам органических соединений: углеводороды, галогенные алкилы, простые и сложные эфиры, нитросоединения, спирты и кетоны.

Найдено, что наибольшие значения коэффициентов распределения золота наблюдаются при его экстракции некоторыми кетонами из водных цианистых растворов, подкисленных серной кислотой.

На основании опытных данных, полученных в результате исследования зависимости коэффициента распределения золота от ряда факторов (концентрации кислоты в водной фазе, концентрации золота, концентрации циан-иона и пр), установлено существование в органической фазе молекулярных соединений $HAu(CN)_2$ с некоторыми кетонами, установлен их состав и найдены константы равновесия реакций их образования. Отмечено, что в достаточно концентрированных водных растворах $HAu(CN)_2$ последняя образует полимерные молекулы.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОХИМИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. А. Латышева

(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

Калориметрическим методом изучены теплоты взаимодействия окисей и гидратов окисей бария, цинка, кадмия и ртути с галогеноводородными и хлорной кислотами.

Путем сопоставления тепловых эффектов взаимодействия окисей (гидроокисей) цинка, кадмия и ртути с комплексообразующими (HCl, HBr, HI) и некомплексообразующей (HClO₄) кислотами оценены тепловые эффекты комплексообразования в зависимости от концентрации ионов водорода при постоянной концентрации ионов галогена. Комплексы ртути образуются экзотермически, комплексы цинка и кадмия — как экзо-, так и эндотермически.

Для всех трех металлов при образовании иодидных комплексов изменение энтальпии ΔH более отрицательно (или менее положительно), чем ΔH образования бромидных и тем более хлоридных. Такой ход ΔH обратен имеющему место для взаимодействия газообразных ионов и может быть отчасти объяснен различием в энергиях гидратации ионов галогенов.

Галогенидные комплексы цинка, в отличие от комплексов кадмия и ртути, обнаруживают рост изобарно-изотермического потенциала ΔF в направлении, противоположном росту ΔH , т. е. не от иодидов к хлоридам, а от хлоридов к иодидам. Это явление подчеркивает исключительно важную роль энтропийных изменений при образовании галогенидных комплексов цинка в растворе.

При высокой концентрации ионов H^+ ($\sim 9 M$) эндотермичность ΔH комплексообразования рассматриваемых галогенидных комплексов исчезает и повышается общая экзотермичность процесса по сравнению с условиями невысокой кислотности; это объясняется дегидратирующим влиянием ионов H^+ на комплексообразующие ионы.

Влияние ионов H^+ на ΔH гидратации катионов подгруппы цинка носит вторично-периодический характер. ΔH образования галогенидных комплексов цинка, кадмия и ртути также обнаруживает вторичную периодичность, форма которой закономерно меняется по мере усиления или ослабления дегидратирующих факторов.

ПОЛЯРОГРАФИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ

Е. А. Максимюк, Г. С. Гинзбург

(Первый Ленинградский медицинский институт им. Н. П. Павлова)

Изучены зависимости потенциалов полуволи игольчатой и пластинчатой форм медноаланиновых комплексов меди. Обнаружено, что игольчатая форма разряжается при более положительном потенциале полуволи по сравнению с пластинчатой формой. Таким образом можно предположить наличие цис-строения у игольчатой формы аланината меди. Эта закономерность подтверждена измерениями при 20 и 50°. С повышением температуры происходит сдвиг потенциалов полуволи в положительную сторону.

Обе формы аланината меди разряжаются при более положительных потенциалах полуволи, чем изученные ранее игольчатая и пластинчатая формы гликолята меди. Добавка избытка адденда в концентрациях от 0,005 до 0,5 M не изменяет потенциала полуволи, однако начало разряда сдвигается в отрицательную сторону на 100 мВ.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИТТРИЯ С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

В. И. Парамонова, А. Н. Мосевич, А. С. Керейчук

(Ленинградский гос университет им. А. А. Жданова)

При помощи ионного обмена изучены условия гидролиза микроколичеств иттрия в растворах перхлората натрия и хлорной кислоты и установлено, что при ионной силе, равной единице, гидролиз начинается при pH 5—5,6. Методом относительного поглощения, предложенным одним из нас, исследовано поглощение иттрия катионитом КУ-2 и анионитом ПЭ-9 из растворов, содержащих лактат-ионы или тартрат-ионы. В условиях наших опытов (pH 2—5 и ионная сила 0,2) иттрий из растворов, содержащих лактат-ионы, поглощается катионитом и не поглощается анионитом, что свидетельствует об отсутствии в растворах комплексных анионов.

На основании полученных данных установлено, что в области концентраций свободного лактат-иона (адденда) от 0,001 до 0,04 M доминирующей формой существования иттрия в растворе является комплексный катион $[YA_2]^+$, где A — ион лактата. Константа нестойкости этого комплекса, по нашим данным, равна $1,1 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 0,4 \cdot 10^{-4}$).

Исследованием поглощения иттрия-90 катионитом КУ-2 и анионитом ЭДЭ-10 из виннокислых растворов установлено, что при ионной силе 1 и при общей концентрации винной кислоты 0,1 M в области pH 2—4 (концентрация тартрат-ионов от 10^{-5} до 10^{-2}) иттрий не поглощается анионитом и, следовательно, не образует в растворе отрицательно заряженных комплексов. Комплексообразования иттрия с ионами $HTart^-$ в условиях наших опытов не наблюдается. Доминирующей формой иттрия в указанных выше условиях является комплексный катион $YTart^+$, константа нестойкости которого, по нашим данным, равна $1,4 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 0,5 \cdot 10^{-4}$) при ионной силе, равной единице.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО КИНЕТИКЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ПО УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Гринберг

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Полученные за последнее время данные по кинетике реакций изотопного обмена в комплексных соединениях платины, палладия и иридия, а также данные по кинетике реакций замещения в комплексных соединениях платины и константам нестойкости соответствующих соединений позволяют сделать общий вывод о том, что химическое поведение комплексных соединений определяется не только термодинамическими характеристиками, но также скоростью установления равновесий.

В ряде случаев более устойчивые в термодинамическом отношении комплексы гораздо быстрее вступают в реакции обмена и замещения. Полученные кинетические данные позволили установить на ряде примеров влияние цис-заместителей на скорость реакций замещения и обмена (цис-влияние).

Сделана попытка объяснения цис-эффекта на основе учения о трансвлиянии И. И. Черняева.

В основу доклада положены экспериментальные данные С. С. Борзаковой, Е. П. Иньковой, Н. В. Киселевой, Г. А. Шаги-султановой, Ю. Н. Кукушкина.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА БРОМА В БРОМИСТОМ АНАЛОГЕ СОЛИ КОССА

Г. А. Шаги-султанова

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

В качестве объекта исследования выбрана соль состава $K[PtBr_3NH_3]$. Изучалась система $K[PtBr_3NH_3] + 3KBr \rightleftharpoons K_3[PtBr_3^*NH_3] + 3KBr$. Методика подобных опытов была неоднократно описана ранее. В работе использовался Br^{82} , разделение реагирующих компонентов производилось при помощи осаждения иона $[PtBr_3^*NH_3]^-$ в виде $[PtBr_3^*NH_3]_2[Pt(NH_3)_4]$.

Опыты ставились в условиях, исключавших влияние света. Изучалась скорость обмена брома в бромистом аналоге соли Косса в зависимости от концентрации комплекса, концентрации KBr и температуры.

Выяснено, что скорость обмена не зависит от ионной силы растворов и, наоборот, очень сильно зависит от освещения. «Возраст» раствора не влияет на скорость обмена. Показано, что скорость обмена Br в $K_3[PtBr_3NH_3]$ подчиняется простому экспоненциальному закону изотопного обмена

$$Rt = -\frac{ab}{a+b} \ln(1-F),$$

где R — скорость обменной реакции, a и b — концентрации реагирующих компонентов, F — доля обмена.

Вместе с тем показано, что скорость обмена зависит от концентрации комплекса и в известных пределах не зависит от концентрации адденда. Графики $\ln(1-F)$ по времени, представляющие прямые с определенным наклоном к оси абсцисс, позволили установить, что периоды полуобмена для концентрации комплекса $0,54 \cdot 10^{-2} M$ и $1,08 \cdot 10^{-2} M$ соответственно равны 78 и 27 мин. Как известно, подобная зависимость периода полуобмена от концентрации реагирующих компонентов может служить аргументом в пользу бимолекулярного механизма обмена. Это находит свое подтверждение при попытке опре-

делить порядок реакции из наклона графика $\lg R$ по $\lg c$, где c — концентрация комплекса. Тогда константа реакции определяется величиной 0,27 л/мин. гат. Вг.

Изучение скорости обмена брома в $KPtBr_3NH_3$ при разных температурах (8, 20 и 30°) позволило из наклона графика $\lg K$ по $1/T$ определить экспериментальное значение энергии активации для исследуемой системы: $E_{\text{эксп}} \sim 12,7$ ккал/моль.

Одновременно для более полного понимания процессов, протекающих в водном растворе $KPtBr_3NH_3$, нами было проведено измерение: а) электропроводности разбавленных растворов указанной соли при 25°; б) спектров поглощения на спектрофотометре СФ-4; в) рН растворов при 8, 20 и 30°.

Сравнение полученных нами результатов с данными по обмену в K_2PtBr_4 позволило установить, что скорость обмена в $KPtBr_3NH_3$ в одних и тех же концентрациях и температурных условиях протекает заметно быстрее ($t_{1/2}$ для $K_2PtBr_4 \sim 120$ мин., а $t_{1/2}$ для $KPtBr_3NH_3 \sim 78$ мин.), что мы рассматриваем как довод в пользу дис-влияния группы NH_3 на бром.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Л. Е. Никольская

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

Изучение кинетики изотопного обмена в комплексных соединениях показало большое влияние растворителя на механизм этих реакций.

В работе изучалась кинетика реакции изотопного обмена в системе $K_2[Pt(SCN)_4] + KSCN$ в безводном ацетоне. Сравнение с кинетическими данными, полученными для водных растворов другими авторами (А. А. Гринберг, С. С. Борзакова, М. А. Кузьмина), показывает, что, во-первых, обмен в ацетоне протекает со скоростью, значительно меньшей, чем в воде, и, во-вторых, скорость зависит как от концентрации комплекса, так и от концентрации свободного SCN^- , что дает возможность предполагать бимолекулярный механизм для этой реакции в ацетоне.

Спектрофотометрическое исследование водных и ацетоновых растворов $K_2[Pt(SCN)_4]$ с добавлением любого избытка $KSCN$ (до 100 молей на 1 моль комплекса) не показало никаких изменений в спектре этого соединения.

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ДИМЕТИЛАМИНТРИФТОРОБОРА И ТРИМЕТИЛАМИНТРИФТОРОБОРА

И. Г. Рысс, С. Л. Идельс

(Днепропетровский институт инженеров железнодорожного транспорта)

Гидролиз $F_3B \cdot NH(CH_3)_2$ является реакцией первого порядка. Константа скорости гидролиза (K , $мин^{-1}$) между 70 и 100° описывается уравнением $lg(0,4343K) = 16,21 - 6972/T$

Энергия активации E гидролиза равна 31,9 ккал/моль; энтропия активации ΔS^* равна 7,2 энтроп. единиц. Гидролиз $F_3B \cdot NH(CH_3)_2$ не катализируется ионами H^+ , очень быстро протекает в щелочной среде, катализируется ионами F^- .

Гидролиз $F_3B \cdot N(CH_3)_3$ является реакцией первого порядка, не ускоряющейся в щелочной среде; $lg(0,4343K) = 14,49 - 5887/T$, $E = 26,9$, $\Delta S^* = 0,7$. Для обоих соединений подтверждена связь между E и pK основной диссоциации адденда, установленная нами ранее для кинетики гидролиза ряда координационных соединений BF_3 . Соблюдается и прямая пропорциональность между E и ΔS^* , найденная для кинетики гидролиза соединений BF_3 с другими аминами. Гидролиз обоих соединений протекает по механизму $SN1$; резкое различие их отношения к присутствию ионов OH^- и F^- соответствует отмеченной ранее роли наличия в молекуле амина атомов H , обладающих кислотными свойствами.

Исследование свойств $F_3B \cdot NH(C_2H_5)_2$ (И. Г. Рысс и Д. Б. Донская) доказало грубую ошибочность литературных данных о свойствах этого соединения. Описанное в литературе вещество являлось тетрафтороборатом диэтиламина.

$F_3B \cdot NH(C_2H_5)_2$ является бесцветной жидкостью, бурюющей при комнатной температуре, хорошо растворимой в бензоле, толуоле, хлороформе, эфире и спирте; гидролиз соединения резко ускоряется в щелочной среде, как и должно быть для соединений BF_3 с первичными или вторичными аминами.

О ПОВЕДЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСАЛАТОВ ТИТАНИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Л. В. Шихеева

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Общая формула комплексных оксалатов титанила $Me^{II}C_2O_4 \cdot TiOC_2O_4 \cdot 2H_2O$ или $Me^{II}C_2O_4TiOC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Первые (Me — щелочный металл, NH_4^+ , H^+) растворимы в воде. Эти соединения показывают электропроводность, соответствующую трехионным электролитам. Водный раствор калиевой соли показывает сильноокислительную реакцию, либо из-за гидролиза оксалатогруппы, либо из-за усиления диссоциации воды, входящей в состав соединения. Вода должна находиться во внутренней сфере. Титрование комплексной соли оксалатом калия показывает, что две молекулы воды входят во внутреннюю сферу, соответствующую кислотным свойствам и соединения должно иметь координационную формулу $K_2[TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$. Координационное число титанила равно шести. Определены константы диссоциации внутрисферной воды.

Определена вторая константа нестойкости двумя различными методами. Первая константа определена одним методом.

Растворы комплексных оксалатов титанила обладают восстановительными свойствами. Перманганат калия окисляет обе оксалатные группы совместно. Бромат калия практически не окисляет оксалатных групп в комплексной соли.

Работа выполнена под руководством А. А. Гринберга.

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИИ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНОВОГО И ДИАКВОДИЭТИЛЕНДИАМИНОВОГО КОМПЛЕКСОВ ГИДРАТА ОКСИДИ МЕДИ

Е. Ш. Ганелина

(Ленинградский гос. педагогический институт им. А. И. Герцена)

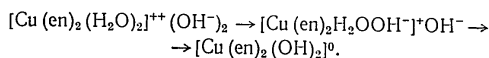
При растворении гидрата окиси меди в водном этилендиамине образуется комплексное соединение синего цвета состава $[\text{Cu}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, переходящее в красно-фиолетовый комплекс состава $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$.

При изучении электропроводности комплекса в водноэтилендиаминных растворах обнаружена аномалия: изотермы молярной электропроводности имеют максимум. Величина и положение максимума электропроводности зависят от концентрации этилендиамина в растворе.

В водном растворе изотерма молярной электропроводности комплекса имеет нормальный вид.

Проведено титрование водноэтилендиаминного раствора комплекса раствором едкого натра. Кривая титрования быстро падает с нарастанием концентрации щелочи в растворе. Путем экстраполяции этой кривой установлено, что величина молярной электропроводности стремится к нулю. По-видимому, при повышении концентрации щелочи комплекс-электролит превращается в комплекс-неэлектролит.

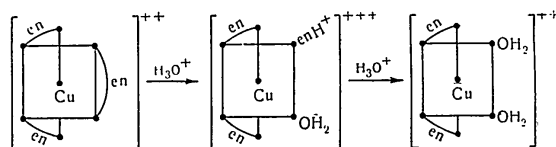
Для диакводиетиленового комплекса гидрата окиси меди имеет место превращение:



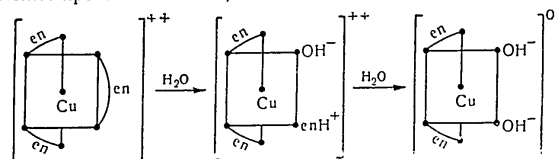
Параллельно с измерением электропроводности измерялось pH растворов, подсчитана константа $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$.

Наблюдается аномально быстрый рост молекулярной электропроводности на первых стадиях разбавления комплекса 0,04 молярным этилендиаминном. Объяснение этому нужно ис-

кать в механизме превращения, которое, как мы предполагаем, протекает путем протолитической реакции с участием иона гидроксония:



Протолитическая реакция превращения триэтилендиаминного комплекса меди в диакводиетилендиаминный комплекс может протекать и иначе, а именно:



При повышении pH среды первое из направлений подавляется, чем и должен объясняться ничтожный подъем изотерм электропроводности в растворах с более высокой концентрацией этилендиамина и резкое падение кривой титрования с увеличением концентрации щелочи.

ИНТЕНСИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ НА УДОБРЕНИЯ

С. И. Вольфович, Н. Н. Постников,
Л. А. Ионасс, В. В. Илларионов, Р. Е. Ремен
(Научный институт удобрений и инсектофунгицидов
им. Я. В. Самойлова, Москва)

Авторы разработали процессы обесфторивания хибинских апатито-нефелиновых руд и фосфоритов Кара-тау без добавления к ним каких-либо компонентов и без предварительного обогащения этих руд, а также смесей апатитового концентрата с песком или с песком и колчеданным огарком.

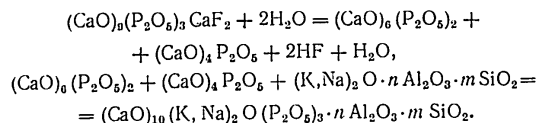
До последнего времени нефелин считался в производстве фосфорных удобрений нежелательной примесью к апатиту.

Исходя из того, что нефелин распространен в ряде районов в виде мощных месторождений, часть которых одновременно содержит большое количество апатита, авторы изучали пути совместной переработки обоих минералов. Весьма целесообразным представляется процесс разложения апатита посредством нефелина при высокой температуре. Намечая этот путь, авторы исходили из того, что нефелин является легкоразложимым минералом, содержит значительное количество окислов калия и натрия и активный при высокой температуре кремнезем.

В печах, при высоких температурах порядка 1400—1600°, при взаимодействии с водяным паром апатито-нефелиновая порода плавится и дает удобрение, содержащее большее количество P_2O_5 в лимоннорастворимой форме и лишенное большей части фтора; в удобрении содержится и небольшое количество калия.

Протекающие при этом реакции являются комбинацией процессов плавления, гидротермической и щелочной переработки апатита. В одном процессе объединяются процессы получения так называемых термофосфатов и обесфторенных фосфатов.

Схематически этот процесс можно представить следующими примерными уравнениями:



Этот процесс может быть осуществлен не только на природной необогащенной апатито-нефелиновой руде, но и из смеси апатита и нефелина, взятых в различных соотношениях друг к другу. Вместо нефелина могут быть использованы и другие природные щелочные алюмосиликаты.

Преимуществом метода является возможность использования щелочей нефелина без их предварительного выделения, ненужность флотационного разделения апатита от нефелина и отсутствие затрат химических реагентов, кроме жидкого или газообразного топлива, сгорание которого дает требуемое количество водяного пара.

Лабораторные опыты показали, что из хибинской апатито-нефелиновой породы, содержащей, например, 25% P_2O_5 , получается удобрение, содержащее около 23% лимоннорастворимой P_2O_5 и около 3% K_2O , а из апатитового концентрата — 28—32% P_2O_5 (лимоннорастворимого) в зависимости от состава шихты.

Этот процесс может быть осуществлен в одной из известных в технологии печей, обеспечивающих интенсивное взаимодействие расплава с газообразным реагентом, например, в циклонных печах или печах с «кипящим» слоем.

Фосфориты Кара-тау отличаются большим разнообразием своего состава. Они сложены из мелкокристаллического фосфата с примесью кальцита, доломита, кварца и окислов железа. Фосфориты Кара-тау содержат от 29 до 14% P_2O_5 , от 60 до 7% SiO_2 , от 6,5 до 2% MgO . Проведенные опыты показали, что P_2O_5 фосфоритов Кара-тау почти не усваивается растениями не только на карбонатных, но и на кислых почвах.

Вследствие сравнительно высокого содержания магния, физические свойства суперфосфата из фосфоритов Кара-тау вполне удовлетворительны, кроме того, содержание усвояемой P_2O_5 в суперфосфате не превышает 14%.

Рациональным методом переработки фосфоритов Кара-тау может быть гидротермическая переработка их на удобрения, не требующая предварительного обогащения этих фосфатов и позволяющая проводить процесс как в расплаве, так и при спекании.

Проведенные в лаборатории и на модельной установке опыты показали, что при плавлении фосфоритов Кара-тау

в печи циклонного типа при 1450—1500° образуется расплав, обладающий невысокой вязкостью — 5—7 пуаз.

Опыты, проведенные в циклонной печи совместно с коллективом Московского энергетического института проф. Н. А. Семеновым, Л. Н. Седельковским, А. П. Шурыгиным и другими и сотрудниками Гипрохима П. Ф. Деревицким и С. Д. Эвенчиком, показали, что переход в лимоннорастворимую форму P_2O_5 составляет 90—98%.

Состав полученного удобрения: лимоннорастворимой P_2O_5 — 20—22%, при общем содержании P_2O_5 — 21—22,5%, фтора — 0,1—0,2%.

Гранулированный продукт должен быть измельчен до порошкообразного состояния.

Для обесфторивания путем спекания во вращающейся печи было необходимо повысить температуру плавления и деформации фосфоритов Кара-тау, что было достигнуто путем добавления к фосфориту известняка до молярного отношения компонентов шихты 5—6 CaO: 1,0 P_2O_5 : 1,0—1,5 SiO_2 , с учетом SiO_2 , содержащегося в фосфорите.

Обесфторенный фосфат, полученный во вращающейся печи на шихте такого молярного состава, содержал 80—85% P_2O_5 в цитратнорастворимой форме. Наличие цитратнорастворимой P_2O_5 (а не лимоннорастворимой) имеет большое практическое значение: по эффективности действия продукт близок к преципитату и применим на сероземных почвах.

Полученный во вращающейся печи продукт содержал: 21—25% общей P_2O_5 , 20—23,0% лимоннорастворимой P_2O_5 , 19—20% цитратнорастворимой P_2O_5 и 0,05—0,1% фтора.

Низкое содержание фтора в обесфторенных фосфатах и отсутствие в них мышьяка и свинца позволяет рассчитывать на то, что они смогут быть применены в качестве кормового средства для животных.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ КАРА-ТАУ НА УДОБРЕНИЯ

А. Б. Бектуров

(Институт химических наук АН КазССР, Алма-Ата)

По запасам и качеству сырья фосфориты Кара-тау являются крупнейшим месторождением СССР. С учетом особенностей химического состава (высокое содержание карбонатов магния, кальция и т. д.) мы всегда считали наиболее целесообразным применение термического и термощелочного метода переработки фосфоритов с получением термофосфатов. Под названием термофосфатов в настоящее время объединяется большая группа фосфатных удобрений, получаемых путем спекания, сплавления или обесфторивания фосфоритов (апатита) с различными добавками или без добавок при высоких температурах (1200—1500°).

Удобрения, получаемые указанными методами, обычно отличаются высоким содержанием фосфорного ангидрида и хорошими физическими свойствами.

Проведенные многочисленные лабораторные опыты, проведенные в дальнейшем на укрупненных и заводских установках, показали, что путем спекания фосфоритов Кара-тау с сульфатом натрия и углем получается удобрение, содержащее 19—20% усвояемой фосфорной кислоты.

Термофосфат с высоким содержанием фосфорного ангидрида также получается при спекании фосфоритов с астраханитом, большие запасы которого имеются вблизи месторождения фосфоритов Кара-тау (оз. Туз-Куль) и в районе Аральского моря.

Из данных химического анализа, оптических и рентгенографических исследований нами установлено наличие в термофосфатах, приготовленных путем спекания трикальцийфосфата с щелочными солями, трех родов фосфатов: а) фосфата, растворимого в воде; б) фосфата, растворимого в слабом растворе лимонной кислоты; в) фосфата, не растворимого ни в воде, ни в лимонной кислоте.

Наиболее распространенной в термофосфатах и интересной с точки зрения агрономической ценности является вторая группа фосфатов (кальциево-натриевая). Выяснение химической природы, состава и структуры его представляет интерес как с теоретической, так и с прикладной стороны.

Другим перспективным методом переработки фосфоритов Кара-тау является сплавление их с добавками или без добавок.

Проведенные опыты сплавления фосфоритов с астраханитом показали, что этим методом может быть получено удобрение, содержащее 23—24% усвояемой P_2O_5 . Наряду с фосфором удобрение содержит достаточное количество лимоннорастворимых соединений магния.

Первые укрупненные опыты плавления фосфоритов с астраханитом проведены в циклонной печи, внутренний диаметр циклона которой был 430 мм, высота — 780 мм и диаметр выходного сопла — 180 мм. Производительность такой печи составляла 3—3,8 т/м³/час.

В разогретую печь из бункера шнековым питателем в циклон непрерывно подается шихта, которая разбрасывается сильной струей поступающего воздуха.

Подача в печь воздуха регулируется в широком интервале. Температура в циклоне поддерживается на уровне 1400°.

Интенсивное горение жидкого или твердого топлива в циклоне обеспечивает быстрое плавление шихты во взвешенном состоянии. Степень разложения фосфоритов при этом достигает 96—99%. Содержание фтора в продуктах плавления колеблется в пределах 0,04—0,1%.

Таким образом, в циклоне происходит процесс плавления шихты и почти полное обесфторивание продукта. Основным фактором, влияющим на удаление фтора, является присутствие значительных количеств кремнекислоты и водяных паров, образующихся при сгорании жидкого топлива и обезвоживании астраханита.

Предварительные опыты плавления фосфатов в циклонной печи указывают на несомненные преимущества этого метода. На установках циклонного типа обеспечивается непрерывность процесса, высокая производительность, применение в качестве горючего не только жидкого, но и твердого топлива.

ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ТЕРМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Л. В. Юманова, А. С. Микулинский, А. П. Селянский,
М. А. Серебренникова, Ф. С. Марон

(Уральский научно-исследовательский химический институт, Свердловск)

Разработаны вакуум-термические способы получения калия, натрия и кальция. Разработанный способ получения калия восстановлением его хлорида карбидом кальция в присутствии извести проверен в ползаводском масштабе. Достигнуто использование сырья 65—70%.

В лабораторном масштабе показано, что при 1000—1100° и остаточном давлении 1—5 мм рт. ст. возможно восстановить углекислые и сернокислые соли калия и натрия углем или железом и получить выход металла 70—85%. Показана возможность снижения расхода ферросилиция в 2—3 раза в силико-термическом методе получения калия.

В крупнотехнологическом и ползаводском масштабах показана возможность получения металлического кальция при 1650° и остаточном давлении 0,1—1,0 мм рт. ст. с выходом компактного кальция и графита 80—90%.

Для заводского осуществления вакуумных способов получения щелочных и щелочноземельных металлов выполнена серия работ по разработке конструкции вакуумных печей, которые могут обеспечить высокую производительность и непрерывность работы.

Испытаны с положительными результатами печи этого типа на примерах натрия и отгонки кальция и калия из их сплавов с медью и свинцом.

Освоена в ползаводском масштабе загрузка и разгрузка вакуумных печей без их остановок на остывание.

РАЗЛОЖЕНИЕ ДАТОЛИТА ПЕРЕГРЕТЫМ ПАРОМ

Е. П. Ожигов

(Дальневосточный филиал им. В. Л. Комарова
АН СССР, Владивосток)

В работе даются результаты опытов по разложению датолита $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ перегретым паром.

Опыты проводились с датолитовой рудой с содержанием B_2O_3 — 13,25%, дисперсностью 0,1—0,25 мм при расходе пара 1 г/мин. Величина навески составляла 10 г, что соответствует толщине слоя 6 мм. При постепенном повышении температуры до 1100° выход в 82—91% осуществляется за время 8,5 часа. Скорость реакции достигает максимального значения в температурном интервале 1350—1400°. Выход при этой температуре увеличивается на 19%, концентрация борной кислоты в пересчете на H_3BO_3 составляет 1,5%, средняя концентрация борной кислоты за время опыта 8,5 часа составляла 0,4%.

При выпаривании полученной борной кислоты из маточника выпадают очень чистые кристаллы борной кислоты, которые после высушивания на воздухе содержали 55,5% B_2O_3 .

УГЛЕКИСЛОТНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ДАТОЛИТОВЫХ РУД

Ю. С. Плышевский

(Уральский научно-исследовательский химический институт, Свердловск)

Разрабатывается новый метод получения борной кислоты из небогатых датолитовых руд, содержащих 5—12% B_2O_3 (формула датолита $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Сущность метода сводится к углекислотному разложению предварительно термически обработанной шихты, составленной из датолитовой руды с небольшим количеством извести. Разложение ведется в водной суспензии.

Метод дает возможность получить с хорошими выходами чистые растворы борной кислоты без примеси кремнекислоты. Сырье используется комплексно: образующийся в процессе шлам употребляется для приготовления цементного клинкера.

В ближайшее время будут проведены ползаводские испытания метода.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРНЫХ РУД НА СЕРУ И ЦЕМЕНТ

В. М. Лекае, А. Г. Касаткин, Л. Н. Елкин

(Московский химико-технологический институт им Д. И. Менделеева)

Разработан непрерывный автоматизированный способ получения элементарной серы из серных руд в трубчатых ретортах с переработкой остатка в цемент.

Процесс состоит в следующем. Серная руда крупностью до 5 мм, предварительно подсушенная до содержания влаги $W = 0,2\%$, из бункера шнековым питателем непрерывно подается во вращающуюся трубчатую реторту, обогреваемую снаружи газообразными продуктами сгорания природного газа. Выходящая из реторты с температурой 500° смесь паров серы и твердого порошкообразного остатка разделяется в очистительной системе, состоящей из осадительной камеры, батарейных циклонов и электрофильтра. Конденсация паров и охлаждение жидкой серы происходит в кожухотрубном котле-конденсаторе. Трубки котла омываются водой под давлением 3,5—4 ат. Тепло паров серы используется, и образующийся водяной пар применяется для собственных нужд (подсушка руды и др.).

В качестве материала для реторты, очистителей и холодильника в результате специального исследования применены высокохромистые сталь и чугун, показавшие вполне удовлетворительную стойкость.

При работе на серной руде Роздольского месторождения (УССР, Станиславская обл.) при среднем содержании элементарной серы в руде 25% достигнута производительность свыше 6,5 кг/час товарной серы с 1 м² реторты из трубного элемента $\varnothing 100$ мм и длиной 4,0 м. Полезный выход — 88—92% от серы в руде, чистота продукта — 99,8% и выше.

Теоретический расход тепла на процесс нагревания и испарения серы из руд различной концентрации (по сере) выражается неравнобокой гиперболой.

В котле-конденсаторе регенерируется до 28% тепла. Практический расход тепла в условном топливе 0,33—0,28 т на 1 т товарной серы. При регенерации тепла и увеличении масштабов производства расход топлива снижается.

Выходящий из реторты твердый порошкообразный остаток в основном состоит из CaCO_3 и может быть использован для усреднения кислых почв или после обжига с добавлением приблизительно 20% глины — для получения клинкера, затем цемента. Предварительные опыты получения цемента дали положительные результаты.

Расчеты различных тепловых вариантов комплексной переработки серных руд для годовой условной производительности 100 тыс. т товарной серы (в одном агрегате) и 245 тыс. т цемента определили себестоимость товарной серы порядка 100 руб. за тонну.

Закончен технический проект опытно-промышленной непрерывнодействующей автоматизированной установки по получению серы с многотрубной ретортой в 40 м².

По сравнению с другими методами получения элементарной серы из руд разработанный метод позволяет перерабатывать серные руды, минуя процесс флотации.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

А. В. Баранов, Э. А. Либерзон

(Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского)

Необходимость изучения системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ возникает в связи с построением комбинированного производства азотной и серной кислот, получении тройных смесей методом абсорбции окислов азота серной кислотой, денитрацией нитрозилсерной кислоты при получении серной кислоты и т. д.

Изучалась равновесная упругость окислов азота в зависимости от температуры и состава жидкой фазы. Установлено влияние отдельных факторов и дается общее уравнение для определения упругости окислов азота. Полученные результаты позволяют определять оптимальные условия построения зон абсорбции окислов азота серной кислотой и денитрации нитрозилсерной кислоты.

Исследована кинетика образования системы и найдены предельные концентрации нитрозилсерной кислоты в зависимости от температуры и состава жидкой фазы. Представляется возможность получать тройные смеси $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ методом абсорбции окислов азота серной кислотой, что позволяет наметить новые пути получения азотной кислоты. Кинетика образования системы показывает техническую реальность рассматриваемого процесса.

Результаты исследования показывают, что возможно значительно увеличить скорость денитрации нитрозилсерной кислоты и привести рассматриваемую систему к тройной системе, имеющей большое практическое значение.

Результаты исследования позволяют наметить реконструкцию существующих серноокислотных и азотнокислотных заводов.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАРИТА В ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

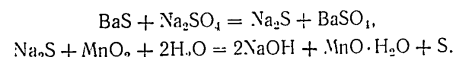
В. М. Какабадзе, Т. А. Иванова, Н. П. Чачанидзе

(Грузинский политехнический институт им. С. М. Кирова,
Тбилиси)

Восстановительный обжиг серноокислого бария является трудной и дорогостоящей операцией. Мы поставили целью получить сернистый барий путем обменной реакции между серноокислым барием, сравнительно легко получаемым на литопонных заводах, и сульфатом натрия.

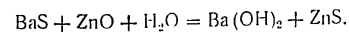
В этом процессе вместе с каустической содой получается дорогостоящий серноокислый барий (бланфликс).

Разработанный нами способ получения бланфликса и каустической соды можно выразить следующей схемой:



Способ осуществляется по простой технологической схеме, не требует высоких температур и сложного оборудования.

Разработан также новый способ получения гидроокиси бария. Установлено, что при взаимодействии сернистого бария и окиси цинка образуется цинкат бария BaZnO_2 , причем протекающие при этом реакции идут в две стадии. В первой стадии идет обессеривание сернистого бария до 97% по следующей реакции:



Охлаждением жидкой фазы в конце первой стадии получается гидроокись бария в кристаллическом виде $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$.

Маточный раствор возвращается в цикл для выщелачивания плава сернистого бария. Выход по барию — 95—96%.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА
МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
СЕРНИСТОГО ГАЗА МЕТАНОМ

С. В. Кушнир, Я. П. Беркман
(Львовский политехнический институт)

В 1938 г. Завадский обнаружил, что на кварце реакция между SO_2 и CH_4 протекает при 800° и идет с образованием главным образом сернистых соединений углерода COS и CS_2 . Поскольку CS_2 и COS не являются равновесными продуктами в системе SO_2 — CH_4 , это течение процесса может быть названо неравновесным восстановлением. Нам представлялось интересным исследовать его более подробно. Опыты проводились динамическим методом в кварцевой трубке. Продукты реакции анализировались по уточненной нами методике. Изучалось влияние температуры, соотношения реагентов и скорости подачи газа.

Установлено, что основным продуктом восстановления в присутствии кварца является сероуглерод (количество сероокси очень незначительно). Выход его составляет в среднем около 70% и почти не меняется при изменении соотношения SO_2/CH_4 .

Из наших данных следует, что неравновесное восстановление SO_2 метаном представляет собой очень стабильный процесс (ложноравновесный), малочувствительный к изменениям времени контактирования и соотношения реагентов. Это обстоятельство позволяет считать его перспективным для технического получения сероуглерода.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ СОВМЕЩЕНИЕМ ДЕЙСТВИЯ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ С ИСТИРАНИЕМ

Г. А. Меерсон

(Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина)

При гидрOMETаллургическом разложении ряда рудных концентратов различных минералов часто в процессе гетерогенной реакции образуются осадки твердых продуктов реакции. Эти осадки, обволакивая частицы (зерна) исходного минерала, ухудшают его контакт с жидким реагентом, и по мере накопления осадков реакция разложения минерала тормозится и иногда бывает трудно довести ее до конца.

Нами проведены работы по исследованию возможности интенсификации процессов указанного выше типа путем совмещения действия химических реагентов с истирающим воздействием. Непрерывное истирание пленок осадка, образующегося на зернах минерала (а также одновременное измельчение последних) устраняет тормозящее влияние этих пленок, интенсифицирует процесс и улучшает условия доведения процесса до конца.

Этот метод изучен на примерах разложения вольфрамита, шеелита* и монацита растворами щелочи, а также шеелита и вольфрамита растворами кислоты.

Сопоставлена кинетика процесса по предложенному методу с кинетикой процесса в обычных реакторах с перемешиванием.

Разработаны технологические условия интенсифицированных процессов, обеспечивающие практически полное доведение реакций до конца.

Для данных процессов в качестве технологического аппарата применена обогреваемая шаровая мельница, что позволило за счет ее герметизации дополнительно интенсифицировать процессы путем повышения температуры при давлении несколько выше атмосферного.

* Исследование разложения шеелита щелочным раствором проведено автором совместно с Н. М. Якоби в Гиредмете.

Данный метод использован также для изучения равновесия гетерогенных реакций. В обычных условиях достижение равновесия в подобных реакциях весьма затруднено и иногда практически невозможно вследствие указанного тормозящего воздействия образующихся осадков.

На основе физико-химических и технологических исследований изученных процессов предложены пути их интенсификации и технико-экономического совершенствования, а также разработаны некоторые новые процессы по разложению вольфрамита, монацита и шеелита.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИИ ОКСИДА МАГНИЯ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Я. Е. Вильнянский, Е. И. Савинкова, Л. А. Боровских,
А. И. Тетеревков, Л. С. Бычихина

(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск)

Хлорирование суспензии оксидов металлов в расплавленных солях в присутствии углерода — новый процесс, недавно получивший применение в производстве хлоридов ряда цветных и редких металлов. Существенные моменты этого способа изучены применительно к хлорированию оксида магния в расплаве карналлита. Установленные закономерности могут быть использованы при разработке технологии производства хлоридов других металлов.

Барботаж хлора в расплавленном карналлите подчиняется закономерностям, установленным для барботажа воздуха в воде и в других жидкостях.

Химическая активность испытанных восстановителей убывает в следующем порядке: древесный уголь, каменноугольный кокс, нефтяной кокс, графит. Если же учесть и разницу во всплываемости, приводящей к нарушению однородности суспензии, оказывается, что эффективность различных восстановителей должна убывать в иной последовательности: каменноугольный кокс, нефтяной кокс, графит, древесный уголь. Длительное пребывание нефтяного кокса в хлораторе снижает его активность. Углерод в виде оксида менее активен по сравнению с содержащимися в твердых восстановителях.

Средняя скорость хлорирования возрастает, а скорость, отнесенная к единице суммарной поверхности частиц твердого восстановителя, убывает с ростом величины этой поверхности, что указывает на влияние других факторов. Скорость хлорирования растет с увеличением концентрации оксида магния в суспензии и с уменьшением концентрации хлористого магния в расплаве. Скорость хлорирования возрастает с увеличением концентрации хлора в газе и с увеличением скорости подачи хлоро-

душной смеси, но при этом снижается использование хлора, что объяснено уменьшением относительной поверхности контакта газовых пузырьков с расплавом на единицу веса хлора, поступающего в хлоратор. Такая зависимость заставляет предположить, что в кинетике изучаемого процесса существенную роль играет скорость абсорбции хлора расплавом, так как с увеличением парциального давления хлора должна расти и движущая сила абсорбции.

Скорость хлорирования, равно как и использование хлора, возрастает с увеличением числа тарелок в хлораторе. Полезную роль тарелок в процессе хлорирования, как и в других процессах массообмена в тарельчатых колоннах, можно объяснить увеличением прогазованности расплава и обновлением контакта фаз при прохождении газа через каждое следующее отверстие.

Увеличение скорости хлорирования с увеличением скорости подачи хлоровоздушной смеси является следствием увеличения турбулизации расплава, ускоряющей массообмен через поверхность раздела фаз, снижающей диффузионные сопротивления, способствующей дроблению пузырьков и препятствующей осаждению взвешенных твердых частиц. По тем же причинам скорость хлорирования возрастает в случае механического перемещения расплава.

С уменьшением размера газящих отверстий снижается и величина газовых пузырьков, что приводит к увеличению скорости хлорирования и использования хлора.

Введено понятие удельной интенсивности хлорирования, измеряемой количеством окиси магния, прохлорированной в единицу времени в расчете на единицу поверхности контакта между газом и жидкостью. Эта величина не зависит от скорости подачи газа и изменяется линейно с концентрацией хлора в рабочем газе.

Установлено, что использованию хлора благоприятствуют и другие факторы, кроме перечисленных: увеличение глубины барботажа, повышение температуры расплава, уменьшение концентрации хлористого магния в расплаве и увеличение концентрации окиси магния в суспензии.

Большая часть примесей (соединений железа, алюминия, кремния и серы), содержащихся в золе кокса и окиси магния (из карналлита или магнезита), быстро улетучивается из реакционной массы после загрузки материалов в хлоратор.

Измерения растворимости хлора в расплавленном карналлите при 600° и давлении хлора 1 атм дали результат порядка 10-3%. В присутствии взвешенных частиц восстановителя поглощение хлора в суспензию повышается в несколько раз, благодаря адсорбции хлора на угле.

Разработан метод определения связанного водорода в полностью обезвоженном карналлите. Метод заключается в изменении объема водорода, вытесняемого магнием из расплавленного карналлита и из газов, выделяющихся при нагревании карналлита.

Из лабораторных и полужаводских опытов было найдено, что скорость обезводороживания расплавленного карналлита при барботажном хлорировании подчиняется кинетическому закону реакции второго порядка. Скорость обезводороживания возрастает с концентрацией хлора в рабочем газе и с увеличением содержания восстановителя в суспензии.

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФЛЮОРИТА НА ПЛАВИКОВУЮ КИСЛОТУ

М. А. Михайлов

(Дальневосточный филиал им. В. Л. Комарова
АН СССР, Владивосток)

Наличие на Дальнем Востоке значительных запасов флюорита и отсутствие серноокислотной промышленности явились предпосылкой для изучения возможности применения реакции пирогидролита для переработки флюорита на плавиковую кислоту.

Исследования кинетики процессов пирогидролита фтористого кальция и флюорита (99,07% CaF_2) показывают пониженную реакционную способность природных крупнокристаллических образцов сравнительно с синтетическими и тормозящее влияние твердого продукта реакции. Отрицательное влияние окиси кальция устранялось добавкой SiO_2 в количестве 30%, исходя из расчета образования двухкальциевого силиката. Экспериментально установлено, что добавка двуокиси кремния ведет к резкому возрастанию скорости реакции, сокращает продолжительность процесса в интервале температур 1050—1250° в 3—9 раз при выходе фтора около 85%, повышает концентрацию фтор-иона в полученных растворах.

Наблюдается резко выраженная зависимость между расходом водяного пара и концентрацией полученных растворов. Из хода изменения последней и степени приближения системы к состоянию равновесия следует предполагать возможность получения растворов, близких по составу к технической плавиковой кислоте, получаемой в башнях.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ И КРИОЛИТА ИЗ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

З. А. Чазова, А. С. Королева

(Уральский научно-исследовательский химический институт, Свердловск)

Сущность предлагаемого метода заключается в следующем. Гидрат окиси алюминия, производимый на глиноземных заводах, растворяют при 12—15-минутном перемешивании в 80—85° в неосветленной кремнефтористоводородной кислоте 8—9%, получаемой как отход суперфосфатных заводов.

Осадок кремнегеля отделяется от раствора на вакуум-фильтре типа ленточного, промывается на фильтре маточным раствором и горячей водой (60°). Растворы фтористого алюминия получаются пересыщенными (8—10% AlF_3) и отличаются значительной устойчивостью. Раствор фтористого алюминия идет как на получение криолита, так и на получение кристаллов фтористого алюминия.

Для получения кристаллов пересыщенные растворы фтористого алюминия подвергаются 4-часовому перемешиванию при 88—90° в присутствии затравки.

Для получения криолита раствор фтористого алюминия смешивается с раствором фтористого натрия.

Полузаводские испытания показали, что метод обеспечивает получение стандартных продуктов.

КОЛОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОСНОВАННЫЕ НА РАЗЛИЧИИ В ЛЕТАЧЕСТИ

Л. А. Нисельсон

(Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина)

Согласно ранее предложенной нами общей классификации процессов разделения, возможны следующие три основных колонных процесса, использующих разную летучесть компонентов: 1) противоточная дистилляция (сублимация); 2) зонная сублимация (дистилляция) и 3) сублимационная (дистилляционная) хроматография.

Нами экспериментально изучалось применение противоточной дистилляции (ректификации) для разделения и очистки циркония и гафния, тантала и ниобия и в ряде других случаев.

Определенный интерес для разделения и очистки элементов и их соединений могут представлять процессы зонной сублимации (дистилляции) и сублимационной (дистилляционной) хроматографии. Указанные процессы значительно менее производительны, чем противоточная дистилляция (ректификация). Их теория и расчет сложнее, чем у последней, поскольку на протекание процесса оказывает влияние большее число факторов. Однако они имеют и ряд преимуществ, благодаря которым могут быть предпочтительно использованы в некоторых специальных случаях. Их аппаратное оформление может быть очень простым. Для указанных процессов имеется возможность работать с незначительными количествами вещества. Процессу зонной сублимации и сублимационной хроматографии могут быть подвергнуты вещества с меньшей летучестью, чем это необходимо для осуществления противоточной ректификации, а также и вещества, не плавящиеся в условиях опыта.

В настоящее время процессы зонной сублимации и сублимационной хроматографии изучаются нами на выбранных в качестве моделей парах: $ZrCl_4$ — $HfCl_4$ и $FeCl_3$ — $AlCl_3$, а также на элементарном иоде.

ДЕЗАРСЕНИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

В. Ф. Ковтун, А. Г. Лагутина, П. Т. Данильченко

(Институт минеральных ресурсов АН УССР, Симферополь)

Разработана методика получения арсенатов, арсенидов и арсенидов железа, установлен их состав, изучены реакции их термического разложения и восстановления. Результаты исследования использованы при разработке теории дезарсенизации железных руд и способа удаления из них мышьяка.

В керченских железных рудах мышьяк находится в форме скородита $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ в ассоциации с лимонитом $Fe_2O_3 \cdot 1,5H_2O$ (гидрогетитом). При обогащении этих руд, т. е. при удалении глинистых минералов, содержание мышьяка в концентрате повышается с 0,12 до 0,14%. В процессе окискования (агломерации) часть мышьяка удаляется, другая его часть переходит в не растворимую в соляной кислоте форму.

При доменной плавке содержащиеся в агломерате соединения мышьяка восстанавливаются металлическим железом до арсенида железа, который практически полностью переходит в чугун, а при переделе последнего — в сталь.

В агломерате до 50—60% мышьяка находится в форме сложного алюмосиликатного твердого раствора, в котором кремнекислородная группа SiO_4 частично замещена арсеногруппой AsO_4 . При действии 20%-ного раствора едкой щелочи при последующей обработке остатка соляной кислотой твердый раствор, содержащий мышьяк, разлагается, при этом весь мышьяк количественно переходит в растворимую форму.

В результате лабораторных опытов по удалению мышьяка из керченских железных руд с ненарушенной структурой (шихты, состоящей из концентрата, возврата, кокса) установлено, что при 1050—1100° в токе паров воды, углекислого газа или воздуха (с пониженным содержанием кислорода) мышьяк из керченских руд может быть практически нацело удален и получен агломерат с содержанием 0,005—0,010% мышьяка.

Оптимальными условиями, при которых может быть получен безмышьяковый агломерат, являются: 1) температура 1050—

1100°, при которой давление разложения арсената железа и алюмосиликатного твердого раствора арсената достигает 1 атм и 2) скорость потока отходящих газов, которая должна находиться в пределах 28—50 л/мин на 1 кг шихты. При этом получается спекшаяся масса с обычной для агломерата механической прочностью и содержанием 0,015—0,020% мышьяка. Между тем в процессе агломерации керченских железных руд в условиях производства, несмотря на высокую температуру процесса агломерации 1100—1200° и восстановительную среду, мышьяк из руды удаляется не более, чем на 20—30%. Объясняется это незначительной скоростью десорбции и диффузии мышьяковистого ангидрида. При быстром уводе мышьяковистого ангидрида из сферы реакции, т. е. при снижении парциального давления его в отходящих газах до нуля, мышьяк практически нацело удаляется из руды. В условиях производства быстрый увод из сферы реакции мышьяковистого ангидрида может быть осуществлен различными способами, а именно: путем увеличения скорости потока отходящих газов, устранения подсоса воздуха на агломерационной ленте, интенсификации процесса, расширения зоны горения за счет применения кокса различной крупности помола, ведения процесса агломерации в паровоздушной среде, нагреванием руды с углем в «кипящем слое» и другими способами.

ПОЛУЧЕНИЕ НАДСЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Ц. А. Аджемия, М. А. Смирнова, Г. А. Серышев,
В. А. Водопьянова

(Гос. институт прикладной химии, Ленинград)

Для исследования процессов, происходящих на платиновом аноде в концентрированных сернокислых растворах, изучалась зависимость потенциала от плотности тока, количества пропущенного электричества и измерялась емкость двойного электрического слоя. На основании полученных данных высказано предположение о механизме выделения кислорода, образования иона $S_2O_8^{2-}$ и влияния поверхностно-активных веществ на эти процессы.

На основании изучения зависимости выхода по току $S_2O_8^{2-}$ от концентрации SO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$, HSO_4^- , объемной плотности тока, температуры электролита, числа ванн в каскаде выбраны оптимальные условия получения персульфатов и даны эмпирические уравнения, выражающие указанную зависимость.

Разработаны новые типы электролизеров, электрохимические показатели которых практически равны между собой. В одинаковых условиях эксплуатации при получении надсерной кислоты выход по току равен 80—83%, персульфата аммония — 85—87%. Напряжение в обоих случаях составляет 4,0—4,2 в. Экономия электроэнергии постоянного тока при эксплуатации новых ванн составляет 30% по сравнению со старыми ваннами. Экономия свинца составляет 75—95%.

Исследованы процессы, происходящие при разложении водных растворов надсерной кислоты и персульфата аммония. Количественно установлено влияние концентрации серной кислоты на характер и соотношение скоростей реакций. Предложен механизм разложения водных растворов надсерной кислоты и персульфата аммония. В нейтральных и слабокислых растворах происходит разрыв перекисной связи O—O с образованием

кислорода, а в кислых средах происходит разрыв связи $O - SO_2$ с образованием перекиси водорода.

Предложена новая схема процесса гидролиза в две ступени и разработана конструкция эмалированного гидролизера типа «труба в трубе». Выход перекиси водорода на этих гидролизерах при работе их по новой схеме при гидролизе надсерной кислоты достигает 90% и персульфата аммония — 85%.

СИНТЕЗ ГИДРИДА НАТРИЯ

Т. Н. Дымова, А. А. Вышеславцев

(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва)

Известно, что защитное действие пленки гидрида на непро-реагировавший натрий при синтезе гидрида натрия из элементов преодолевается либо повышением давления водорода до 100 атм, либо введением катализаторов. В настоящей работе удалось практически количественно провести реакцию натрия и водорода за время 1,5—2 часа без введения катализаторов в интервале давлений водорода 4—10 атм, 200—220° и обязательном условии тщательного перемешивания реакционной массы перистой мешалкой. Такая мешалка обеспечивает хорошее перемешивание реагентов, легко преодолевая сильно возрастающее сопротивление по мере образования твердого гидрида. Интенсивное перемешивание в условиях сравнительно низких давлений водорода снимает защитное действие пленки гидрида подобно действию катализаторов и устраняет возможный перегрев реакционной массы за счет теплоты реакции.

Получаемый в описанных выше условиях продукт представляет собой тонкий голубовато-серый порошок с содержанием гидрида натрия 90—96% и примесью металлического натрия 2—6%.

ПОИСКИ НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ

И. В. Стрежнев, Э. М. Моргунова, Е. Л. Кочнева

(Уральский научно-исследовательский химический институт, Свердловск)

Наши исследования имели целью, во-первых, найти пути усовершенствования существующего метода, а во-вторых, провести поиски новых методов.

По старому методу исследованы кинетика и статика синтеза гипофосфита кальция и влияние на ход синтеза удельной поверхности фосфора, температуры, избытка извести против стехиометрии и концентрации конечных растворов. Экспериментальные данные позволили установить возможность: а) сокращения времени синтеза в десятки раз; б) получения растворов с концентрацией 130—140 г/л; в) сокращения расхода пара, извести и фосфора; г) сильного сокращения рабочего объема аппаратов и д) предложения схемы производства и оптимального режима процесса синтеза, который предопределяет успешность всего производственного цикла.

Из новых методов опробован целый ряд: получение фосфорноватистой кислоты из желтого фосфора и крепкой фосфорной кислоты; получение гипофосфита натрия из соды и желтого фосфора; получение гипофосфита бария с последующим разложением его содой и, наконец, получение гипофосфита натрия из едкого натрия и желтого фосфора. Последний метод получения гипофосфита натрия, по-видимому, является наиболее обещающим.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ УРАНАТОВ

В. И. Спицын, Е. А. Ипполитова

(Московский гос университет им. М. В. Ломоносова)

Изучен состав, структура и свойства некоторых уранатов. Разработаны методы получения нормальных уранатов нагреванием трехоксида урана с этилатом натрия или гидроокисями щелочных элементов и отмыванием избытка последних абсолютным спиртом. Показано, что частичное разложение большинства этих соединений начинается при 800—900° и происходит с образованием полнурата и оксида щелочного элемента. Степень распада уранатов увеличивается при переходе от соли лития к соли цезия.

Реакция нормальных уранатов с водородом начинается при 400—500°. Конечным продуктом восстановления является двуокись урана. В некоторых случаях образуются промежуточные соединения состава Me^1UO_3 и Me^2UO_3 .

Установлено, что теплоты образования уранатов щелочных элементов и кальция близки между собой. Наибольшие теплоты образования имеют уранаты калия и рубидия.

По методу постоянства теплового потока определены истинные теплоемкости нормальных уранатов щелочных элементов и кальция в интервале температур 390—916°. Найденные величины монотонно увеличиваются с возрастанием температуры, что указывает на отсутствие превращений в данном интервале температур.

Исследование методами термического и рентгенофазового анализа реакций взаимодействия оксидов урана с карбонатами щелочных элементов дало возможность установить образование уранатов состава Me_4UO_5 (для лития, калия, натрия и рубидия), двух модификаций нормальных уранатов лития и натрия, диуранатов натрия, калия и рубидия, триуранатов лития и калия, тетрауранатов и гексауранатов калия и рубидия.

Получены монокристаллы нормальных уранатов лития (α -модификация), натрия (β -модификация), диуранатов натрия, калия, рубидия, моноурата кадмия (β -модификация);

все они исследованы методами Лауэ, качания и порошка. Препараты α - Na_2UO_4 , K_2UO_4 , Rb_2UO_4 и Cs_2UO_4 изучены только методом порошка. В структурах α - Li_2UO_4 , β - Na_2UO_4 , K_2UO_4 , Pb_2UO_4 и Cs_2UO_4 найдены тетрагональные или псевдотетрагональные слои $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$, аналогичные имеющимся в структурах BaUO_4 и β - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Атомы щелочных элементов располагаются между слоями. Нормальные уранаты калия, рубидия и цезия изоструктурны K_2NiF_4 . В структурах α - Na_2UO_4 и β - CdUO_4 имеются бесконечные цепочки из октаэдров UO_6 , соединенных общими ребрами. Структуры диуранатов натрия, калия и рубидия являются дефектными структурами типа CaUO_4 , в них обнаружены гексагональные слои состава $\text{UO}_{3.5}$. Атомы кислорода могут быть замещены на фтор с образованием фторураниата, например, NaUO_3F .

Восстановленным диуранатов натрия и калия водородом при 450 — 500° получены уранаты (Y) натрия и калия состава Me^1UO_3 , относящиеся к структурному типу перовскита. Определены их параметры. Установлено, что при восстановлении диураната рубидия, а также и моноураниата рубидия образуется промежуточная фаза состава Rb_2UO_3 с параметром кубической псевдоячейки $a = 4,316$ Å .

Исследован процесс взаимодействия уранилнитрата с гидроксидами аммония, щелочных и щелочноземельных элементов методами потенциометрического, кондуктометрического и термометрического (в случае NaOH) титрования, а также определен состав соответствующих осадков методами химического и рентгенофазового анализов. Установлено, что в каждой системе при близких значениях pH независимо от характера гидроокиси образуются аналогичные соединения.

Анализ уранатов щелочных элементов, полученных в определенных условиях осаждением из раствора соли уранила с последующим отмыванием избытка щелочи водой показал, что их состав при переходе от соли лития к соли цезия закономерно изменяется в сторону образования все более кислых уранатов. Аналогичная закономерность обнаружена при исследовании состава продуктов гидролиза нормальных уранатов.

На примере уранатов щелочных элементов был изучен изотопный и ионный обмен между осадками уранатов и ионами щелочных металлов из раствора. Проведенные исследования показали, что как изотопный, так и ионный обмен для уранатов натрия, калия, рубидия и цезия составляет величину одного и того же порядка (10 — 60%). В наименьшей степени (2 — 8%) протекает обмен ураната лития с ионами щелочных элементов из раствора.

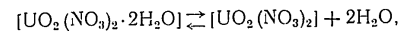
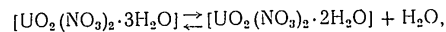
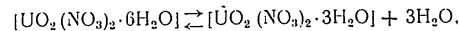
ОБ УПРУГОСТИ ДИССОЦИАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ УРАНИЛНИТРАТА

А. П. Соколов, В. М. Вдовенко

(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

При изучении систем уранилнитрат — вода — органический растворитель было показано, что большая растворимость уранилнитрата в данных системах объясняется образованием комплексов уранилнитрата с молекулами воды и молекулами органического растворителя. Были выделены смешанные кристаллосольваты уранилнитрата. Например, с эфиром образуются соединения тетрагидратдифират уранилнитрата, дигидратдифират уранилнитрата, тригидратмоноэфират уранилнитрата. Существенный интерес представляет термодинамическое исследование связи уранилнитрата и воды в указанных соединениях.

В данной работе тензиметрически с применением стеклянной мембраны в качестве нуль-инструмента были измерены давления паров воды в интервале температур 20 — 75° для систем:



На основе полученных данных по упругости диссоциации гекса-, три- и дигидратов уранилнитрата рассчитаны ΔH° , ΔF° и ΔS° диссоциации исследованных гидратов. При $59,5^\circ$ гексагидрат уранилнитрата плавится в собственной кристаллизационной воде, что отражается перегибом на кривой упругости диссоциации. Используя результаты измерений давления диссоциаций гексагидратуранилнитрата до и после плавления, рассчитаны ΔH и ΔS плавления $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

О ГИДРАТАЦИИ УРАНИЛНИТРАТА В РЯДЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Е. А. Смирнова, В. М. Вдовенко
(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина
АН СССР, Ленинград)

Изучение гидратации уранилнитрата в органических растворителях дает возможность получить некоторые представления о форме нахождения уранилнитрата в органических растворителях.

Мак-Кей и Матисон установили зависимость вида:

$$m_b = m_b^0 + hm_y,$$

где m_b и m_y — концентрации воды и уранилнитрата в органическом растворителе, в моляльностях; m_b^0 — растворимость воды в органическом растворителе, в моляльностях; h — степень гидратации.

Нами рассмотрена зависимость $m_b - m_y$ для ряда простых и сложных эфиров, которые принадлежат к различным гомологическим рядам и отличаются друг от друга структурной формулой, и определена величина h . Было рассмотрено также, как зависит растворимость воды в органическом растворителе от a_b (активность воды) в водной фазе и как это отражается на величине степени гидратации.

Данные получены для 25° и представлены в таблице.

В приведенных выше расчетах величина m_b^0 при экстракции уранилнитрата данным органическим растворителем считалась постоянной. На самом же деле m_b^0 зависит от a_b водной фазы. Для учета этого явления для ряда органических растворителей была снята зависимость $a_b - m_b^0$ в отсутствие уранилнитрата.

Зная зависимость $a_b - m_b^0$, можно определить m_b^0 для раствора уранилнитрата данной концентрации,

Органический растворитель	m_b^0	h	Органический растворитель	m_b^0	h
Диэтиловый эфир . .	0,73	4,0	н. Бутилбензоат	0,22	2,5
Дизопропиловый эфир	0,33	4,0	Изоамилбензоат	0,15	2,4
Дибутиловый эфир .	0,10	2,6	Метилбутират	0,81	4,2
Динизоамиловый эфир	0,066	2,2	Этилбутират	0,65	3,3
Диметилфталат . . .	0,70	5,2	Бутилбутират	0,3	2,9
Диэтилфталат	0,48	4,2	Амилбутират	0,2	2,5
Дибутилфталат . . .	0,20	3,4	Малоновый эфир	0,85	4,6
Метилбензоат	0,37	4,0	Диэтиловый эфир янтарной кислоты	0,95	5,1
Этилбензоат	0,32	3,3	Этиловый эфир монохлоруксусной кислоты . .	0,45	3,5

Для тех растворителей, которые хорошо экстрагируют уранилнитрат и в которых величина h порядка 3—4, изменения m_b^0 в зависимости от a_b не сильно сказываются на величине степени гидратации. В других случаях необходимо учитывать изменения m_b^0 от a_b .

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ УРАНИЛНИТРАТА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Д. Н. Суглобов, В. М. Вдовенко
(Ленинградский гос университет им. А. А. Жданова)

С целью изучения роли воды в процессах растворения и экстракции урана исследованы инфракрасные спектры поглощения органических растворов гидратов уранилнитрата в области частот валентных $\text{OH}(\text{OD})$ колебаний.

В спектре растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D_2O) наблюдается сильное смещение полос симметричного и антисимметричного валентных колебаний H_2O (D_2O) в области меньших частот по сравнению со свободно растворенной водой (в эфире смещение достигает 400 см^{-1}). Оно возрастает по мере увеличения протонакцепторных свойств растворителя. Это обстоятельство указывает на протонизацию воды в поле UO_2^{++} и образование прочной водородной связи между гидратной водой и молекулами растворителя.

Добавление H_2O (HDO) к раствору $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2HDO) в эфире и нитрометане приводит к появлению полос свободно растворенной воды, а также новой полосы, которая соответствует молекулам воды, располагающимся во втором сольватном слое UO_2^{++} . Полученные результаты показывают возможность аналогично в механизме экстракции уранилнитрата и металлокислотных комплексов.

Процессы конкуренции молекул воды и органического растворителя за место в координационной сфере UO_2^{++} особенно наглядно иллюстрируются спектрами растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в метилэтилкетоне. В области частот валентного $\text{C}=\text{O}$ колебания в спектре раствора безводного уранилнитрата наблюдается полоса 1675 см^{-1} , соответствующая координированным молекулам кетона. Добавление в раствор воды приводит к исчезновению этой полосы и появлению полос координированной воды в области $3000-3400 \text{ см}^{-1}$, что указывает на замещение молекул кетона водой в координационной сфере UO_2^{++} .

166

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА С ЭТАНОЛАМИНОМ

В. А. Кузнецов, О. Е. Звягинцев
(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

Этаноламин, как и гидроксиламин, имеет окси- и аминогруппу, но в этанолаmine они разделены двумя углеродными атомами. Свободное основание этаноламмоний осаждает уран из водных растворов в виде смеси полиуранатов, в то время как гидрат гидроксилamina образует соединение постоянного состава. Как в случае этаноламина, так и гидроксилamina осадки растворяются в избытке реагента. При действии щелочи на раствор соединения урана с этаноламином происходит полное осаждение урана, тогда как гидроксилaminное соединение урана не разрушается даже концентрированными растворами щелочи. В водной среде комплексобразование осложняется гидролизом. Поэтому дальнейшее исследование было проведено в среде метилового спирта.

Выделено кристаллическое соединение, не растворимое в метиловом спирте, имеющее состав $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{UO}_4$. Оно не растворяется в воде, сильно гидролизуеться, сообщая раствору щелочную реакцию, растворяется в этанолаmine. В растворе в присутствии избытка этаноламина образуется соединение состава $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{UO}_4 \cdot n\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, где $n = 4,3$.

Комплексообразующая способность этаноламина значительно слабее, чем у гидроксилamina.

12* 167

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНА С ГАЛОИДОВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ

А. Г. Карабаш, Н. С. Трифонова

(Главное управление по использованию атомной энергии
при Совете Министров СССР, Москва)

Исследованы реакции урана с кислотами: хлористоводородной, бромистоводородной и иодистоводородной. Показано, что растворение металла сопровождается образованием гидроксигидрида урана. Сопоставлены выходы гидроксигидрида при этих реакциях в зависимости от концентрации HCl, HBr, HI, избытка кислоты и от других условий; отмечены особенности взаимодействия в каждом случае.

Выполнены химические анализы препаратов гидроксигидрида, полученных разными способами, проведено рентгенографическое исследование их кристаллической структуры.

Изучались физико-химические свойства гидроксигидрида урана, стойкость препаратов в различных условиях, применен метод термического анализа. Испытаны характерные коллоидные свойства гидроксигидрида урана, реакции с окислителями, кислотами и другими реагентами, а также условия гидролитического разложения.

В результате опытов установлены закономерности взаимодействия урана в ряду галогеноводородных кислот HF, HCl, HBr, HI и некоторые новые свойства продукта реакции — гидроксигидрида урана.

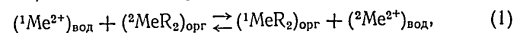
РАЗДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ОБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, Э. Ф. Коубе, И. Ф. Копп
А. М. Розен, Н. А. Тер-Оганесов, Н. И. Загарская

(Норильский горно-металлургический комбинат им. А. П. Завенягина)

Весьма эффективным методом разделения металлов является экстракция, связанная с обменными реакциями между металлами, находящимися в разных фазах: в органической — в виде солей жирных кислот и в водной — в виде солей минеральных кислот.

Обменная реакция между металлами, находящимися в разных фазах, может быть выражена уравнением:



где R — кислотный остаток жирной кислоты.

Разделение смесей солей металлов обменной экстракцией может быть осуществлено как из водной, так и из органической фазы согласно приведенным схемам:

Органическая фаза	CoR ₂	→	CuR ₂
Водная фаза	CuSO ₄ ; CoSO ₄		CoSO ₄
Органическая фаза	CuR ₂ ; CoR ₂	→	CuR ₂
Водная фаза	CuSO ₄		CoSO ₄

Отделение Fe^{III} от Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}; Cu^{II} от Ni^{II}, Co^{II} проходит на 99,5—99,8% при однократной экстракции. Смесь, содержащая кобальт и никель в соотношении 1:1, пропущенная 4 раза через пульсационную колонну высотой 2 м, имела соотношение Co: Ni = 4000:1.

Механизм обменной реакции (1) и константа ее равновесия находятся в тесной связи с распределением мыл соответствующих металлов.

Для пары Co—Ni, применяя закон распределения в неидеальных системах, можно показать, что

$$K = \beta_{NiCo} = \frac{K_{Ni}}{K_{Co}} = const,$$

где K — константа равновесия обменной реакции; β_{NiCo} — коэффициент разделения, представляющий собой отношение коэффициентов распределения никеля и кобальта; K_{Ni} и K_{Co} — константы распределения мыл соответственно никеля и кобальта.

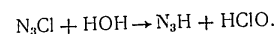
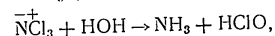
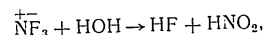
По экспериментальным данным $\beta_{NiCo} = 1,8$. Наличие постоянного коэффициента β обуславливает возможность успешного разделения кобальта и никеля методом обменной экстракции на колонне.

ГИДРОЛИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

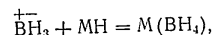
Ю. В. Ходаков

(Московский авиационный институт им. Серго Орджоникидзе)

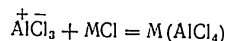
Мы принимаем, что если соединение XY гидролизуеться по схеме: $XY + HON = XOH + YH$, то в нем X (гидролитически) положителен, а Y электроотрицателен. При этом понятие гидролиза легко распространяется на гидратацию ангидридов, а из трех типов взаимодействия водородных соединений металлоидов с водой — диссоциация, комплексообразование (аммиак) и разложение с выделением водорода (гидриды металлов) — на два последних типа. Опытный материал по гидролизу интерметаллоидных соединений может быть обобщен в виде ряда: B, Si, Ge; H, C, As, P; Se, S; Br, Cl; N; O, F, в котором каждый металлоид «гидролитически» отрицателен по отношению к любому предшествующему и положительен по отношению к любому следующему за ним металлоиду. Место в этом ряду каждого металлоида между двумя другими (например, азота между хлором и фтором) находится путем сличения реакций гидролиза соединений его с последними:



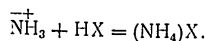
Из типичных для силанов, германов и боранов реакций гидролиза с выделением водорода (а также с галогеноводородами) явствует, что эти соединения — производные электроотрицательного водорода. Для боранов это подтверждается и реакциями комплексообразования:



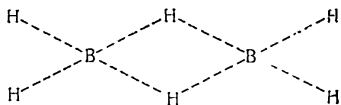
подобно



и в противоположность



Но если так, то димеризация моноборана в



совершенно аналогична димеризации галогенидов алюминия и сводится к координационному насыщению электроположительного бора электроотрицательным водородом и нет основания усматривать в боранах водородные связи, поскольку они возникают лишь при сочетании водорода с наиболее электроотрицательными металлоидами и характеризуются, в отличие от «мостиковых» связей в диборане, непрочностью.

Между полярностью связей в физическом смысле и химической (точнее, в нашем случае, гидролитической) полярностью нельзя заранее ставить знак равенства потому, что химическая полярность может изменяться в процессе самой данной реакции — возникать, уничтожаться, менять знак (например, она возникает при гидролизе галогенов, серы, белого фосфора). Тем интереснее, что гидролитический ряд металлоидов совпадает со шкалой электроотрицательности.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРИОДИЧНОСТИ

С. А. Шукарев, И. В. Василькова, М. П. Морозова,
Т. И. Лахтин, Хуан-Цзи-тао, Кан Хо-ын

(Ленинградский гос университет им. А. А. Жданова)

Открытая Д. И. Менделеевым и исследованная затем подробнее его учеником Е. В. Бироном немонотонность изменения ряда свойств химических элементов в вертикальных столбцах периодической системы может быть поставлена в зависимость от усиливающего влияния накапливающихся *d*- и *f*-электронов на связи, образуемые *p*-и, в особенности, *s*-электронами.

Эта особенность химической характеристики элементов видна особенно ярко в главных подгруппах больших периодов системы при проявлении высших валентностей, равных номеру группы.

Нами экспериментально прослежен ряд случаев указанной выше немонотонности — так называемой вторичной периодичности — на примерах энтальпий образования соединений магния, кальция, стронция, бария, а также цинка, кадмия и ртути с элементами главных подгрупп IV и V групп системы.

В равной степени вторичная периодичность может быть хорошо прослежена на ходе окислительно-восстановительных потенциалов в растворах и на энергиях гидратации катионов.

Учет вторично-периодических свойств позволяет сделать ряд новых выводов, касающихся существенных свойств химических элементов.

СОДЕРЖАНИЕ

И В. Яницкий	Новые данные в области полтинатов . . .	3
Н А Година	Реакции в твердых фазах двуокиси гафния с оксидами щелочно-земельных металлов и двуокисью титана при высоких температурах . . .	5
П И. Проценко, Л Н. Венеровская	Взаимодействие в расплавах нитритов щелочных и щелочноземельных металлов галлия, индия и скандия при нагревании . . .	6
Б Н. Иванов-Эмин	О превращениях гидросоединений галлия, индия и скандия при нагревании . . .	8
Н В Аксельруд	Гидроокиси и основные хлориды редкоземельных элементов . . .	10
А В Новоселова, К Н. Семеновко, А. И. Григорьев.	О соединениях включения оксиацетата бериллия . . .	11
В Г. Кузнецов, З. В. Попова.	Об изоморфизме ферроцианидов . . .	13
В Я. Росоловский.	Синтез и структура хлорного ангидрида . . .	14
Ф Карлышева, И А Шека, Ц В. Пензнер	О растворимости некоторых соединений циркония и гафния . . .	15
Т В. Пермьякова, И. С. Лилеев.	Галлокарбонат натрия . . .	16
И. А. Казариновский.	О механизме реакций образования перекисей и их окислительного действия . . .	17
С З Макаров	Исследование реакций взаимодействия гидроокисей металлов I и II групп с перекисью водорода . . .	20
Т И Арнольд	О перекисных соединениях меди . . .	21
И И Вольнов.	Образование супероксидов щелочных и щелочноземельных металлов из пероксигидратов перекисей . . .	22
Л В Ладейнова	Новые данные о высших кислородных соединениях церия . . .	23
Т В Роде, Г К Грищенкова, А В. Зачатская	Взаимодействие перекиси и надперекиси натрия с карбонатом и гидроокисью натрия . . .	24
И Н Лепешков	О новых исследованиях школы Курнакова в области физико-химического анализа природных солей и водносолевых равновесий . . .	26
В И. Михеева.	Перспективы развития физико-химического анализа в применении к реакциям синтеза неорганических гидридов . . .	28
Л Г Берг.	Новые методы исследования в термографии . . .	31
Ф М Перельман	Изображение полимеры растворимости	

	пятикомпонентных взаимных систем по методу оптимальных проекций . . .	33
А И. Агаев.	К вопросу теории насыщенных солевых растворов . . .	36
Н И. Тимохина.	О приложимости эмпирических уравнений типа $M_{H_2O} = K[A]^n[B]^{1-n} + C$ для характеристики растворимости солей в водносолевых системах . . .	37
Э Б. Штернина, Е. В. Фролова	О повышении растворимости малорастворимых солей . . .	38
М И. Равич, Ф. Е. Борова.	Фазовые равновесия в четверной системе сульфат — хлорид — гидроокись натрия — вода при высоких температурах . . .	39
Л С Иткина, В. Ф. Кохова	О новых фазах, образующихся между сульфатом, карбонатом, хлоридом и гидроокисью натрия в водных растворах едкого натра . . .	41
О К. Янатьева.	Физико-химическое исследование взаимодействия карбонатов кальция и магния с солями морской воды . . .	42
И Г Григорьев.	Изучение химического взаимодействия в системе нитрат лития — диоксан — вода . . .	44
Е С Бруйле.	Четверная система $PbO - KNaC_2H_3O_6 - NaOH - H_2O$ как основа свинцово-сегнетовых электролитов для гальванических ванн свинцевания . . .	45
А А. Зиновьев, В. Я. Росоловский.	Изучение системы хлорный ангидрид — вода в области, богатой хлорным ангидридом . . .	46
Н М. Домбровский, М. С. Иванова.	Взаимодействие триметафосфата натрия с аммиаком в водных растворах . . .	48
Д. И. Эристави.	К вопросу содообразования в природных водах . . .	49
Б А. Беремжанов.	Физико-химическая характеристика озера Балхаш и сульфатных озер Прибалхашья . . .	51
Ф. В. Лапин.	Физико-химические свойства минеральных вод равнинной части Северной Буковины . . .	52
И. И. Черняев, Л. А. Назарова, В. С. Орлова.	О иодопентаминах платины . . .	54
Н И. Ушакова, А. В. Бабаева.	Новые данные об изомерии комплексных соединений платины типа двойных солей . . .	56
Н Н. Красовская, В. А. Цингистер.	Исследование транс-влияния гидрооксигруппы в соединениях четырехвалентной платины . . .	57
Л М. Волштейн.	Комплексные соединения двухвалентной платины с амминокислотами . . .	58
Ю Н. Кукушкин.	О реакционной способности аммиака, координированного в сфере четырехвалентной платины . . .	60
Х И Гильденгершель.	Соединения платины с диэтаноламином . . .	61
С П. Дерендаев.	Дитиомочевинные комплексные соединения двухвалентной платины цис-конфигурации . . .	62
А Д. Троицкая.	К вопросу о строении фосфористой кислоты . . .	63
О Е. Звягинцев, А. Курбанов, С. М. Старостин.	Исследование нитрозосоединений рутения . . .	64
С И Гинзбург, Н. К. Пшеницын, Л. Г. Сальская.	О природе окрашенных соединений иридия, образующихся в серной, фосфорной и хлорной кислотах . . .	65

Е. В. Шендеревская, И. И. Черняев. Форматы одновалентного родия	66
В. Г. Тронеv. О применении газов при повышенном давлении для синтеза новых неорганических соединений	67
А. В. Аблоv, Н. М. Самусь. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом и серосодержащими аддендами	69
И. Б. Барановский, А. В. Бабаева. Окисление пиридинсодержащих комплексных соединений двухвалентного кобальта	71
П. В. Горюхины, М. В. Каркарашвили. Этилендиамингидразиноxy комплексные соединения трехвалентного кобальта	72
Ю. П. Назаренко. Определение состава зеленого бромида хрома	74
Е. Я. Роде. Физико-химическое изучение гетерополисоединений	75
Е. А. Никитина, Е. В. Прыткова, О. Н. Соколова. Координационная теория и важнейшие вопросы теории строения гетерополисоединений	77
В. А. Каргин, Р. П. Ластовский, Т. А. Матвеева. Многокамерный электродный анализ как метод разделения и получения высокочистых веществ	78
Ю. В. Широков. Получение высокочистой двуокиси кремния методом высоковольтного электролиза	80
И. И. Ангелов, С. И. Хансон, Е. А. Риф, Г. Т. Данилова. Типовой метод очистки щелочных и щелочноземельных металлов	81
Т. Ф. Федоров, Ф. И. Шамрай. О получении чистого лития	82
В. И. Вальшиков, В. В. Ефремин. Разработка оптимального режима и аппаратного оформления процесса промышленного получения аморфного бора	83
Я. А. Фиалков, Н. К. Давиденко. Комплексные соединения триоксиглutarовой кислоты с элементами третьей группы периодической системы	85
Э. Н. Дейчман. Об оксалатах индия	88
К. Н. Михалевич, В. В. Кобзев. Комплексные цианиды ванадия и их восстановительные свойства	90
М. Д. Лютая, И. В. Танапаев. Изучение процесса образования состава и свойств смешанных гексанитроникелеатов редкоземельных элементов	91
Н. Н. Сирота. Условия образования метастабильных фаз и состояний	92
А. П. Палкин. О реакциях взаимодействия солей с металлами в расплавленном состоянии	94
А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, И. И. Яковлев. Пороговые концентрации при экстракции неорганических веществ органическими растворителями	97
Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт. Зависимость термодинамических и электрофизических свойств нитридов циркония от состава и строения	99
Б. Ф. Марков, Р. В. Чернов. Строение комплексов, образованных хлоридами титана и щелочных металлов	100

И. Н. Беляев. Расплавление в неорганических системах	101
Н. Н. Евсеева, Н. П. Лужная, И. П. Верещетина, Л. И. Антонова, Е. И. Жарковский, К. С. Кранчевич. Диаграмма состояния тройной системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	102
Л. А. Булыгин, П. Т. Данильченко. О природе и составе продуктов взаимодействия силиката натрия с солями алюминия	104
Е. К. Акопов. Исследование взаимодействия сульфатов щелочных металлов и таллия в расплавах	106
А. А. Вахрушев. Исследование системы хлористый хромил — хромовый ангидрид и процесса термического разложения хлористого хромилла	108
К. Б. Яцимирский. Термодинамика соединений переходных металлов в свете теории кристаллических полей	110
Б. В. Птицын, Д. И. Виноградова, Е. Н. Текстер, Л. Н. Шеронов. Комплексные оксалаты уранила, магния, циркония и ниобия	114
В. И. Ермоленко, Я. А. Фиалков. Применение электрода $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}^{3+}$ для изучения салцилатов редкоземельных элементов	116
П. К. Мигаль, А. Н. Пушняк. Состав и устойчивость комплексов этаноламинов с двухвалентными металлами	117
А. И. Шнаревич. О составе и устойчивости цитратного комплекса марганца	119
З. А. Шека, Е. Е. Крисс. Комплексообразование в системах, используемых для экстракции редкоземельных элементов бутиловыми эфирами фосфорной кислоты	120
О. И. Захаров-Нарциссов, О. Е. Звягинцев. Экстракция золота (I) синеродистой кислоты из водных растворов некоторыми органическими растворителями	121
В. А. Латышева. Комплексообразование и термодинамика в водных растворах электролитов	122
Е. А. Максимиук, Г. С. Гинзбург. Полярграфия индивидуальных комплексных соединений	124
В. И. Парамонова, А. Н. Мосевич, А. С. Керейчук. Изучение комплексообразования микроколичеств иттрия с некоторыми органическими кислотами методом ионного обмена	125
А. А. Гринберг. Новые данные по кинетике комплексообразования и по устойчивости комплексных соединений	126
Т. А. Шагисултанова. Исследование кинетики изотопного обмена брома в бромистом аналоге соли Косса	127
Л. Е. Никольская. К вопросу о влиянии растворителя на скорость и механизм изотопного обмена в комплексных соединениях	129
И. Г. Рысс, С. Л. Идельс. Кинетика гидролиза диметиламинтрифторобора и триметиламинтрифторобора	130
Л. В. Шихеева. О поведении комплексных оксалатов титанила в водных растворах	131
Е. Ш. Ганелина. К вопросу о превращении триэтилендиаминного и диаквадиэтилендиаминного комплексов гидрата окиси меди	132

С И Вольфович, Н. Н. Постников, Л. А. Ионас, В. В. Илларионов, Р. Е. Ремен. Интенсивные процессы гидротермической переработки природных фосфатов на удобрение	134
А. Б. Бектуров. Термические пути переработки фосфоритов Кара-тау на удобрения	137
Л. В. Юманова, А. С. Миклушинский, А. П. Селянский, М. А. Серебренникова, Ф. С. Марон. Получение щелочных и щелочноземельных металлов термическими методами	139
Е. П. Ожигов. Разложение датолита перегретым паром	140
Ю. С. Плышевский. Углекислотный метод переработки датолитовых руд	141
В. М. Лекае, А. Г. Касаткин, Л. Н. Елкин. Комплексная переработка серных руд на серу и цемент	142
А. В. Баранов, Э. А. Либерзон. Исследование системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—HNOSO}_4\text{—H}_2\text{O}$	144
В. М. Какабадзе, Т. А. Иванова, И. П. Чачанидзе. Новые способы использования барита в основной химической промышленности	145
С. В. Кушнир, Я. П. Беркман. Получение сероуглерода методом неравновесного восстановления сернистого газа метаном	146
Г. А. Меерсон. Интенсификация некоторых гетерогенных процессов совмещением действия химических реагентов с истиранием	147
Я. Е. Вильнянский, Е. И. Савинкова, Л. А. Боровских, А. И. Тетеревков, Л. С. Бычихина. Закономерности процесса хлорирования суспензии окиси магния в хлоридном расплаве	149
М. А. Михайлов. К вопросу о возможности новой технологии переработки флюорита на плавиковую кислоту	152
З. А. Чазова, А. С. Королева. Получение фтористого алюминия и криолита из кремнефтористоводородной кислоты	153
Л. А. Нисельсон. Колонные методы разделения и очистки химических элементов и их соединений, основанные на различии в летучести	154
В. Ф. Ковтун, А. Г. Лагутина, П. Т. Данильченко. Дезарсенизация железных руд	155
Ц. А. Аджемян, М. А. Смирнова, Г. А. Серышев, В. А. Водопьянова. Получение надсерной кислоты, персульфата аммония и перекиси водорода	157
Т. Н. Дымова, А. А. Вышеславцев. Синтез гидрида натрия	159
И. В. Стрежнев, Э. М. Моргунова, Е. Л. Кочнева. Поиски новых методов получения гипофосфита натрия	160
В. И. Спицын, Е. А. Ипполитова. Исследования в области химии уранатов	161
А. П. Соколов, В. М. Вдовенко. Об упругости диссоциации кристаллогидратов уранилнитрата	163
Е. А. Смирнова, В. М. Вдовенко. О гидратации уранилнитрата в ряде простых и сложных эфиров	164
Д. Н. Суглобов, В. М. Вдовенко. Спектроскопическое изучение сольватации уранилнитрата в органических растворах	166

В. А. Кузнецов, О. Э. Звягинцев. О комплексных соединениях шестивалентного урана с этаноламином	167
А. Г. Карабаш, Н. С. Трифонова. Взаимодействие урана с галловодородными кислотами	168
Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, Э. Ф. Коуба, И. Ф. Копп, А. М. Розен, Н. А. Тер-Оганесов, Н. И. Загарская. Разделение кобальта и никеля методом обменной экстракции	169
Ю. В. Ходаков. Гидролиз интерметаллоидных соединений	171
С. А. Щукарев, И. В. Василькова, М. П. Морозова, Т. И. Лахтин, Хуан-Цзи-Тао, Кан Хо-ын. Исследование в области вторичной периодичности	173

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. И. Мительман и Б. И. Хомутов

Подл. к печати 27/XI 1958 г. Формат бум. 60x92/16.
 Печ. л. 11,25. Уч.-издат. л. 7,1. Тираж 3200 экз.
 Тип. зак. № 956. Т 11971

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР
 Москва Б-64, Подсоенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
 Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
4	4 св.	катионатов	катионов
8	9 св.	[Ln(OH) ₆]	[Ln(OH) ₆]
11	2 и 11 св.	Be ₄	Be ₂ O
109	1 св.	CrO ₂ — Cl ₂	CrO ₂ Cl ₂
116	6 св.	H ₂ /H ₂ O/La(OH) ₃ /La ³⁺	H ₂ /H ₂ O, La(OH) ₃ , La ³⁺
116	13 св.	a _{Zn²⁺}	a _{Ln³⁺}
117	15 св.	Энольные группы — «—ОН»	Энольные группы — «он»
120	5 св.	Ln(NO ₃) ₃	Ln(NO ₃) ₃
155	25 св.	1,5 H ₂ O 1,5	1,5 H ₂ O
169	3 св.	Э. Ф. Коубе	Э. Ф. Коуба

Заказ № 956

VIII



**СЕКЦИЯ ХИМИИ
ПРИРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
И БИОХИМИИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии

*Рефераты докладов
и сообщений*
№ 7

СЕКЦИЯ ХИМИИ
ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И БИОХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва · 1958

Ответственный редактор
академик М. М. Шемякин

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПИРИДОКСАЛЕВЫХ ФЕРМЕНТОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

А. Е. Браунштейн

(Институт биологической и медицинской химии АМН СССР, Москва)

Витамин В₆ подобно другим водорастворимым витаминам входит в состав активной группировки (кофермента) ряда ферментов клеточного обмена. Коферментную форму витамина В₆ представляет пиридоксаль-5-фосфорный эфир (ФПаль). Отличительная особенность этого кофермента — чрезвычайное разнообразие его биокаталитических функций, которые играют первостепенную роль в процессах азотистого обмена.

В 1945—1947 гг. была установлена роль ФПаля как кофермента аминокислотных декарбоксилаз, амнофераз (ферментов переаминирования), а также триптофаназы и триптофансинтетазы микроорганизмов. В период с 1948 по 1956 г. докладчиком и его сотрудниками и рядом других авторов были открыты многочисленные новые коферменты функции ФПаля, преимущественно в превращениях триптофана, оксинаминокислот и серусодержащих аминокислот.

Общая теория действия пиридоксалевого фермента, разработанная докладчиком и М. М. Шемякиным (1952—1953 гг.), позволила с единой точки зрения объяснить причины и механизм многообразных превращений аминокислот, протекающих с участием ФПаля, и предсказать ряд ранее неизвестных функций этого кофермента.

Аминокислоты легко конденсируются с пиридоксалем, ФПалем и ФПаль-энзимами в азометины (производные пиридоксалиден-аминокислот и таутомерных им пиридоксилминокислот). В этих азометинах электронная плотность α -углеродного атома аминокислоты резко понижена вследствие наличия при нем сильных электроноакцепторных заместителей. Это приводит к поляризации и значительному ослаблению связей между α -С-атомом и всеми его заместителями, а при определенных

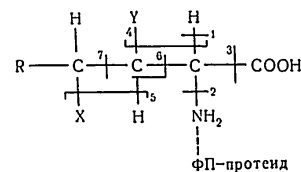
условиях (у замещенных аминокислот) — к дальнейшим перераспределениям электронной плотности, в результате которых поляризуются и ослабляются связи также при β - и γ -углеродных атомах. Именно поэтому указанные азометины легко вступают в разнообразные реакции расщепления и замещения (конденсации) с разрывом ослабленных связей, не свойственные исходным аминокислотам. Эти реакции весьма сходны с неферментативными реакциями соответствующих α -кетокислот, у которых электронная плотность α -углеродного атома также значительно понижена.

Действие многих ФПаль-энзимов удается воспроизвести в модельных системах, приводя аминокислоты во взаимодействие со свободным пиридоксалем (Снелл и др.). Эти неферментативные реакции специфически активируются ионами некоторых металлов, образующих хелатные комплексы с пиридоксалиденовыми азометинами через их фенольную группу и центральный атом азота. Основываясь на изучении модельных реакций, Метцлер, Икава и Снелл предложили в 1954 г. теорию реакций пиридоксалевого катализа, в которой роль промежуточных фермент-субстратных соединений отводится не свободным азометинам ФПаль-протендов, а их хелатным комплексам; в остальном между этой теорией и разработанной нами нет существенных различий. Имеющиеся в настоящее время данные говорят о том, что в действительности многих (если не большинства ФПаль-энзимов) металлы не принимают участия. Механизм активирования некоторых препаратов ФПаль-энзимов металлами иной, чем это предусматривает теория Снелла. При действии ФПаль-энзимов стабилизация и активирование фермент-субстратных комплексов может обеспечиваться (без участия металлов) образованием водородных связей между фенольной группой пиридоксала и центральным азотом азометина или водородных и иных связей между азометинами и функциональными группами ферментных белков.

Некоторые новые типы осуществляемых ФПаль-ферментами реакций, открытые после опубликования общей теории пиридоксалевого катализа, легко объяснимы на основе ее положений. Такими реакциями являются: конденсация между азометинами глицина и серина с ФПаль-энзимами и ацилтиоэфирными кофакторами А по типу реакции Дэйкина — Веста (биосинтезы δ -аминолевулиновой кислоты и дегидросфингозина), декарбоксилирование *l*- и *o*-аминобензойных кислот и др.

Систематизация различных типов реакций, осуществляемых пиридоксалевыми ферментами (см. рисунок), положена докладчиком в основу следующей рациональной классификации этих реакций:

4



Химические связи в молекулах аминокислот, активируемые пиридоксалевыми ферментами

Связи в молекуле субстрата, подвергающиеся разрыву	Типы реакций	Ферменты
I. Отщепление и замена заместителей в α-положении		
α -C—H (1)	а) Диссоциация α -водорода	Аминоферазы, рацемазы и др. пиридоксалевого ферменты
	б) Рацемизация α -аминокислот	Рацемазы
	в) Конденсация глицина (и серина)	Сериндесмолаза, треониндесмолаза; синтетазы δ -аминолевулиновой кислоты и дегидросфингозина
α -C—N и α -C—H (2)	г) Переаминирование	Аминоферазы
α -C—COOH (3)	д) Окислительное дезаминирование	Диаминоксидаза
	е) α -Декарбоксилирование	Декарбоксилазы α -аминокислот
α -C— β -C (и α -C—H) (6)	ж) α - β -Расщепление β -оксид- α -аминокислот	Сериндесмолаза, треониндесмолаза
II Отщепление и замена заместителей в β-положении		
β -C—Y и α -C—H (4)	а) Отщепление α -водородного атома и полярного заместителя в β -положении	Триптофаназа; серин и треонин-дегидратазы; β -тионаза (цистеиндесульфгидраза и др.), аланиназа
	б) Замена полярного заместителя в β -положении	Триптофансинтетаза, цистатионинсинтетаза 1, серинсульфгидраза I; Аспартико- β -декарбоксилаза
β -C— γ -C (7)	в) β -Декарбоксилирование	Кинурениназа
	г) Гидролитическое расщепление γ -кето- α -аминокислот	

III Отщепление и замена заместителей в γ -положении

γ -С — Х и β -С — Н (5)	а) Отщепление β -водородного атома и полярного заместителя в γ -положении	Гомосериндегидратаза; γ -тиолаза (цистатиназа и др.)
	б) Замена полярного заместителя в γ -положении (и β -водородного атома)	Гомосерин-изомераза (треонинсинтетаза), цистатинсинтетаза II

ОБРАТИМОЕ ДЕЙСТВИЕ АЦИЛАЗЫ

Л. А. Щукина, В. Н. Орехович, В. Б. Спиричев,
Чл. Чжесп-у

(Институт биологической и медицинской химии АМН СССР, Москва)

В настоящее время хорошо известна способность, почечной ацилазы расщеплять l-ацетиламинокислоты до l-аминокислот, но до сих пор нет каких-либо точных данных относительно способности ацилазы катализировать обратный процесс — синтез l-ацетиламинокислот. В то же время известно, что в различных органах животных наблюдается процесс образования l-ацетиламинокислот, хотя пока еще не выяснено, какие ферментные системы ответственны за их синтез.

При проведении гидролиза d,l-ацетилаланина с помощью ацилазы нами установлено, что при высоких концентрациях d,l-ацетилаланина его гидролиз проходит не до конца и что степень гидролиза снижается еще больше, если процесс осуществляется в присутствии ацетата натрия. Это наблюдение дало основание предположить, что энзиматический гидролиз l-ацетилаланина — обратимый процесс. Высказанное предположение полностью подтвердилось при проведении опытов по инкубации d,l-аланина с ацетатом натрия (буферный раствор с pH 7,8; 37°), в результате которых был получен l-ацетилаланин с выходом 15—20%.

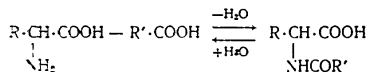
Результаты, полученные при изучении равновесия между процессами гидролиза и синтеза l-ацетилаланина в присутствии различных концентраций ацетата натрия, показывают, что константы равновесия, вычисленные как в опытах по гидролизу, так и в опытах по синтезу l-ацетилаланина, хорошо совпадают.

В результате дальнейших исследований было установлено, что способность ацилазы катализировать синтез l-ацетиламинокислот является общей по отношению к большому числу аминокислот. Так, с помощью ацилазы был осуществлен синтез ацетильных производных l-аланина, l-валина, l-лейцина, l-аминомасляной кислоты, l-норвалина, l-норлейцина, l-фенилаланина.

1-серина, 1-треонина, 1-орнитина, 1-лизина, 1-триптофана, 1-аспарагина, 1-глутаминовой кислоты, 1-цистеина, 1-метионина, а также ацетилглицина. Для некоторых из перечисленных аминокислот синтез соответствующей ацетиламино кислоты протекает (при исходной концентрации ацетата натрия 2—2,5 M) на 20—25%, а для таких аминокислот, как глицин, серин, треонин, фенилаланин, метионин и цистеин, он доходит до 40—50%. Довольно высокие выходы 1-ацетиламино кислот позволяют рекомендовать этот метод для получения оптически активных 1-ацетиламино кислот из рацемических аминокислот.

Установлено, что ацилаза способна катализировать синтез не только 1-ацетиламино кислот, но и целого ряда других ацильных производных 1-аминокислот. Найдено, что при синтезе различных ацильных производных одной и той же аминокислоты положение равновесия зависит от природы ацилирующей кислоты, а именно: при одних и тех же условиях выход ациламино кислот в ряде случаев тем выше, чем ниже константа диссоциации ацилирующей кислоты. Так, в ряду пропаноил-, ацetyl-, бензоил-, хлорацetyl- и трихлорацetyl-производных лейцина выход последовательно падает от 40 до 0%.

Таким образом, ацилазу можно рассматривать как фермент, катализирующий процесс синтеза и гидролиза 1-ацетиламино кислот.



где R и R' — различные радикалы, от природы которых зависит положение равновесия указанного процесса.

Для того чтобы синтез той или иной ациламино кислоты с помощью ацилазы проходил *in vitro* с достаточно высоким выходом, необходима довольно высокая концентрация ацилирующей кислоты (0,5 M и выше). В организме такие концентрации выжить не могут, но можно предположить, что в условиях живой, неразрушенной клетки дальнейшие быстрые превращения образующихся ациламино кислот способствуют сдвигу равновесия в сторону их синтеза.

Поскольку известно, что ацилаза способна гидролизовать не только ациламино кислоты, но и пептиды, допустимо предположить, что роль ацилазы может оказаться немаловажной и в процессе биосинтеза пептидов.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ К БЕЛКОВЫМ МОЛЕКУЛАМ

К. Т. Порошин

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Среди многочисленных методов химической модификации белка большое значение за последнее время приобретает присоединение к ним с помощью пептидной связи аминокислот и пептидов.

В белковой молекуле для образования пептидной связи могут служить α-аминные группы пептидов, ε-аминные группы лизина, амидинные и гуанидинные группы; с другой стороны, пептидная связь может осуществляться через карбоксильные группы, принадлежащие неамидированным остаткам аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также C-карбоксильным концевым остаткам молекул.

В литературе описано несколько случаев присоединения остатков аминокислот к различным белкам.

Нами проведены опыты по взаимодействию ангидридов N-карбоксиглицина, d-1-аланина, l- и d,l-пролина с продуктами первичной деструкции казеина гидролизат-пептоном, а также с γ-глобулином.

Инициатором реакции совместной полимеризации ангидридов N-карбокси-d-аминокислот и белковой молекулы служит сам белок, который может рассматриваться как поливалентный аминный инициатор. Для опытов брались препараты гидролизат-пептона казеина с молекулярным весом 750, содержащие общий N — 14,5%, аминный N — 1,75%, аргинин — 4,8%, лизин — 14,8%.

Совместная полимеризация гидролизат-пептона казеина и γ-глобулина с ангидридами N-карбокси-α-аминокислот проводилась в водно-диоксановой среде при температуре 0—2°. В результате совместных полимеризаций белковая молекула гидролизат-пептона казеина благодаря увеличению молекулярного веса теряла способность к диализу через целлофан, высалива-

лась хлористым натрием и сернокислым аммонием. В случае присоединения пролина аминный азот может полностью отсутствовать во вновь образованном производном белка. В зависимости от условий совместной полимеризации были получены производные γ -глобулина различной растворимости, включая гелеобразные системы.

Было установлено, что в реакцию полимеризации с гидролизат-пептоном казеина вступает от 40 до 60% ангидридов N-карбокси- α -аминокислот. Степень полимеризации для полиглицил-пептона была 10, для поли-d,1-аланил-пептона—18—20. Были синтезированы полиглицил-пептон, поли-d, 1-аланил-пептон. С полученными производными гидролизат-пептона казеина была проведена полимеризация с ангидридами N-карбокси-1- и d, 1-пролина.

При реакции взаимодействия ангидридов N-карбокси- α -аминокислот всегда остаются свободными аминные группы (в случае пролина — иминные), разделенные от аминных групп белковой молекулы пептидной цепью, длина которой зависит от условий полимеризации.

Нами был применен также и второй метод введения аминокислот и пептидов в белковые молекулы с использованием их свободных карбоксильных групп.

В наших опытах применялись карбобензоксиказеин и яичный альбумин. Оба препарата не содержали аминного азота, определяемого по ван Слайку.

Карбоксильные группы этих белков с помощью этилового эфира хлоругольной кислоты переводились в смешанные ангидриды, которые и применялись для реакции конденсации с хлоргидратами эфиров аминокислот и пептидов. Реакция проводилась в хлороформе при 0°. К указанным белкам по карбоксильным группам были присоединены этиловые эфиры глицина, d,1-аланина, 1-глутаминовой кислоты, а также этиловый эфир диглицина и метиловый эфир d,1-аланилдиглицина. У полученных производных белков эфирные группы подвергались омылению (их содержание равнялось 5—7%), а в случае казеина удаление карбобензоксигрупп производилось каталитическим гидрированием над палладиевой чернью.

Особенностью данного метода является возможность введения известного количества аминокислотных остатков в белковую молекулу или пептиды определенного строения.

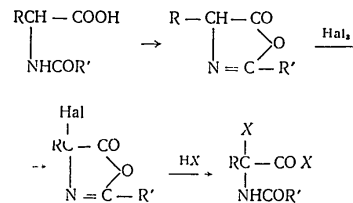
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА α -ЗАМЕЩЕННЫХ α -АМИНОКИСЛОТ

Е. С. Чаман

(Институт биологической и медицинской химии АМН СССР, Москва)

До последнего времени α -замещенные α -аминокислоты являлись малодоступным и почти неизученным типом веществ. Совершенно отсутствовали общие методы их синтеза, оставались малоисследованными их свойства и превращения. Между тем известно, что некоторые α -окси- α -аминокислоты входят в состав природных соединений пептидного характера, а именно: ряда эргоалкалоидов, антибиотика ликомаразмина, а возможно, и нового антибиотика пенициллиновой группы—цефалоспорина С.

В нашей лаборатории найден простой способ введения различных заместителей в α -положение α -ациламиноакилот. Установлено, что оксазолон, получаемые из этих аминокислот и имеющие в положении 4 незамещенный атом водорода, легко галоидируются, образуя 4-галондоксазолон. Благодаря способности последних энергично реагировать как с водой, так и со спиртами оказалось возможным к α -углеродному атому α -ациламиноакилот присоединять гидроксил, алкоксил, а также алкилмеркапто- и аминогруппы.



где X может быть OH, OR', SR', NHR', NR'₂.

В трех последних случаях, действуя на галондоксазолон избытком реагента, обычно получают α -замещенные α -ациламинокислоты в виде соответствующих производных по карбоксильной группе, так как в этих условиях в реакцию вступают и оксазолоновое кольцо и атом галоида.

Такие реакции протекают с различными спиртами, но с фенолами происходит только раскрытие оксазолонового кольца без замены галоида на фенокси-группу. В то же время меркаптаны и тиофенолы реагируют одинаково с образованием соответствующих эфиров α -замещенных α -аминокислот. Что касается первичных и вторичных аминов, то они образуют амиды только при условии, если применяемый амин способен быстро раскрыть оксазолоновое кольцо галондоксазолон. В противном случае для получения хороших результатов необходимо предварительно раскрыть оксазолоновое кольцо с помощью другого реагента и лишь затем действовать амином.

Такого рода реакции возможны потому, что в галондоксазольонах оксазолоновое кольцо более реакционноспособно, чем атом галоида. Это различие в их реакционной способности было использовано для синтеза эфиров α -окси- α -ациламинокислот (спирт, затем вода), а также эфиров α -алкиламино- α -ациламинокислот и соответствующих тионокислот (спирт или меркаптан, затем амин) и других соединений.

Синтез значительного числа разнообразных α -замещенных α -ациламинокислот позволил начать изучение их свойств и превращений. Прежде всего была выяснена возможность синтеза пептидов, содержащих остатки этих соединений. Для их введения в качестве N-концевых аминокислот оказались пригодными оксазолоновый метод и метод активированных эфиров. Последний метод особенно пригоден для введения в пептиды остатков α -окси- α -ациламинокислот. Возможно, что этот путь позволит подойти к синтезу ряда эргоалкалоидов и, прежде всего, тех их аналогов, которые представляют собой N-лизергил- α -окси- α -аминокислоты.

При осторожном гидролизе пептидов содержащиеся в них остатки α -окси- α -ациламинокислот превращаются в остатки α -альдегидо (или α -кето)-кислот, причем этот процесс не сопровождается расщеплением пептидных связей.

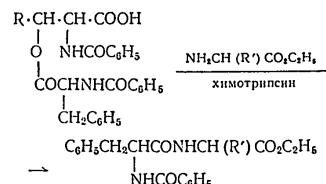
Благодаря наличию карбонильной группы образующиеся соединения могут найти применение для непосредственного введения пептидов в различные молекулы.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ ДЕЯТЕЛЬНЫХ ПЕПТИДОВ ФЕНИЛАЛАНИНА ИЗ ГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА КАРБОБЕНЗОКСИ-d, l-ФЕНИЛАЛАНИНА

М. М. Ботвинник, В. И. Остославская, С. М. Аваева
(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Многочисленные методы синтеза пептидов, предложенные за последнее время, в значительной степени разрешили проблему получения рацемических пептидов. Что касается оптически деятельных пептидов, то их обычно получают из оптически деятельных аминокислот, причем эти пептиды пока остаются еще малодоступными соединениями.

Проводимые нами исследования в области β -оксаминанокислот и их пептидов позволили подойти к разрешению вопроса синтеза оптически деятельных пептидов иным путем. В развитие наблюдений других исследователей нами было показано, что эфиры аминокислот, у которых спиртовым остатком является серин или треонин (так называемые O-пептиды), способны реагировать с эфирами аминокислот и пептидов под действием хитотрипсина с образованием новых N-пептидов; последние в отличие от исходных рацемических соединений являются оптически деятельными. Существенно также, что образующиеся l-пептиды оказались возможным выделять с достаточно высокими выходами.



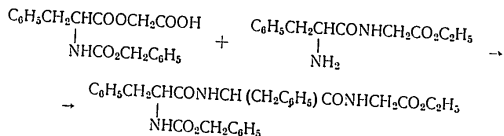
Это дало основание для разработки метода ферментативного синтеза оптически деятельных пептидов. Проведенные нами исследования показали, что в качестве спиртового остатка в эфирах аминокислот можно применять гликолевую кислоту. Опыты были поставлены с гликолевым эфиром карбобензоксифенилаланина. Акцептором служили эфиры рацемических аминокислот и пептидов, представленные в таблице, в которой приведены и полученные эфиры карбобензоксипептидов.

Ферментативный синтез 1-пептидов фенолаланина

Донор	Акцептор: хлоридрат этилового спирта	Синтезированный этиловый эфир пептида	Выход, %
Гликолевый эфир карбобензоксид, 1-фенилаланина	Глицина	Карбобензоксид-1-фенилаланил-глицина	58
	d, 1-лейцина	Карбобензоксид-1-фенилаланил-1-лейцина	52
	1-лейцина		
	d, 1-фенилаланил-глицина	Карбобензоксид-1-фенилаланил-1-фенилаланил-глицина	54
	1-фенилаланил-глицина	Карбобензоксид-1-фенилаланил-1-лейцил-глицина	64
Амид глицил-глицина	Амид карбобензоксид-1-фенилаланил-глицил-глицина	31	

Из этих данных следует: 1) если донором является гликолевый эфир d, 1-фенилаланина, то в реакцию вступает только 1-антипод; 2) если акцептором служит эфир d, 1-аминокислоты, то в реакцию вступает преимущественно эфир 1-антипода; 3) акцепторами могут служить эфиры аминокислот и пептидов; 4) выходы эфиров карбобензоксид-1-пептидов составляют 30—60%.

У синтезированных эфиров карбобензоксид-1-пептидов можно удалить карбобензоксигруппу гидрированием над Pd, а полученный эфир 1-пептида может в свою очередь служить акцептором в ферментативной реакции. Таким образом был получен этиловый эфир карбобензоксид-1-фенилаланил-1-фенилаланил-глицина



Синтез 1-пептидов протекает под действием химотрипсина при pH 8—8,5 и 20—25° в течение 1—2 часов, причем нет необходимости применять кристаллический препарат химотрипсина, а можно пользоваться вытяжкой из поджелудочной железы. Изученная реакция может служить методом для синтеза оптически деятельных пептидов из эфиров рацемических аминокислот.

О СИНТЕЗЕ БЕНЗИЛ-КАРБОБЕНЗОКСИ-ПЕПТИДОВ

Л. П. Акимова

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Впервые показана возможность использования двойной защиты аминной группы в синтезе пептидов. Преимущество такого рода защиты состоит, прежде всего, в том, что пептиды с такой защитой очень легко растворимы в органических растворителях, а потому могут быть использованы для синтеза пептидов с помощью смешанных ангидридов. Такая комбинированная защита дает в свою очередь возможность применять в синтезе пептидов непосредственно замещенные трипептиды, что значительно сокращает путь синтеза тетра-, пента- и гексапептидов. Ни в одном из описанных до сих пор методов синтеза пептидов трипептиды не использовались.

Вторым существенным моментом при использовании такой защиты в пептидном синтезе является возможность получать по желанию бензил-пептиды или свободные пептиды, что в свою очередь может быть достигнуто вариацией условий восстановления. При гидрировании над палладиевым катализатором бензил-карбобензоксипептидов при комнатной температуре в спирте происходит элиминирование карбобензоксигруппы, в то время как при нагревании в уксусной кислоте удаляются одновременно бензильная и карбобензоксигруппы. В первом случае получается бензил-пептид, выделение которого также не представляет трудности (бензил-пептиды в спирте не растворимы), во втором — свободный пептид.

Из структурных особенностей трипептидов следует отметить влияние имеющейся в них защиты на характер спектра поглощения медного биуретового комплекса. Так, показано, что бензил-карбобензоксипептиды, несмотря на присутствие в их молекуле арильной и ацильной групп, имеют тот же самый максимум поглощения, что и свободные трипептиды (максимальное поглощение лежит на длине волны 575 мμ).

ПРИРОДНЫЕ ДИПЕПТИДЫ, ИХ СВОЙСТВА, РАСПРОСТРАНЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

С. Е. Северин

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Изучены условия кислотного и ферментативного гидролиза фосфорных производных дипептидов, определены константы гидролиза и тепловой эффект реакции.

Разработаны удобные модификации хроматографического и электрофоретического качественного и количественного определения дипептидов и их фосфорных производных.

Установлено, что содержание ансерина и карнозина в скелетных мышцах позвоночных животных может колебаться в широких пределах, достигая в сумме количеств, превышающих 1000 мг%. У ряда представителей рыб в скелетной мускулатуре дипептиды не содержатся. В этом случае в их состав аминокислоты. Так, например, в скелетной мускулатуре пеламид, саргана, хамсы содержание гистидина, при отсутствии дипептидов, достигает 1000—1500 мг% на влажный вес ткани. У других представителей рыб (например, у ската) в скелетной мускулатуре содержится значительное количество свободного β-аланина.

В процессе онтогенеза в мускулатуре млекопитающих и птиц появление дипептидов совпадает со временем формирования мышечной функции, причем образование карнозина во всех случаях предшествует появлению ансерина. Это относится даже к тем случаям, когда во взрослом состоянии мышечная ткань (например, у грача) практически не содержит карнозина и характеризуется наличием больших количеств ансерина.

Исследования, проведенные на мышечной ткани эмбрионов и в первый период после рождения, в частности, с использованием меченого по углероду и азоту β-аланина, привели к заключению о биосинтезе дипептидов в самой мышечной ткани. Эти данные получили окончательное подтверждение в работах Н. А.

Юдаева и Л. Г. Разной, проведенных с меченым гистидином на изолированной мышечной ткани.

Биологическая роль дипептидов связана с их влиянием на процессы гликолитического и дыхательного фосфорилирования. Установлено, что реакция гликолитической оксидоредукции, протекающая под влиянием дегидразы фосфоглицеринового альдегида и приводящая к образованию фосфоглицериновой кислоты, тормозится при повышенной концентрации минерального фосфата. Это тормозящее влияние минерального фосфата снимается добавлением дипептидов. Действие последних не является специфическим и принадлежит ряду аминокислот, в первую очередь цистину и гистидину. Дыхательное фосфорилирование, характеризующееся коэффициентом $P:O$, при добавлении дипептидов является более устойчивым и отличающимся более высокими значениями $P:O$, особенно при достаточно продолжительной инкубации.

Влияние ансерина и карнозина на дыхательное фосфорилирование было проверено на изолированных митохондриях, выделенных из мышечной ткани. Оказалось, что дипептиды предохраняют митохондрии от набухания, обеспечивают сохранение структуры митохондрий при их «старении» и, благодаря этому, сохраняют на высоком уровне коэффициент $P:O$. Добавление дипептидов к свежeweделенным митохондриям не влияет на $P:O$. Гистидин и β -аланин не обладают действием, аналогичным действию дипептидов.

О ПРИРОДЕ N- и C-КОНЦЕВЫХ ГРУПП НЕКОТОРЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

М. С. Резниченко

(Ленинградский институт советской торговли им. Ф. Энгельса)

Нами исследован аминокислотный состав белков пшеницы, кукурузы, риса и конопли (глиадина, зеина, оризеина и эдестина) и установлена природа их концевых аминокислотных остатков. Для определения N-концевых групп был применен метод Сенгера — обработка белков фтординитробензолом.

Установлено, что глиадин пшеницы содержит N-концевые остатки: 1) глутаминовой кислоты, 2) треонина, 3) фенилаланина и 4) лейцина.

Зеин кукурузы характеризуется наличием N-концевых остатков 1) аспарагиновой кислоты и 2) треонина.

Определение C-концевых групп белков было осуществлено при помощи тиогидантоинового метода.

При исследовании глиадина обнаружены C-концевые остатки аспарагиновой и глутаминовой кислот.

Установление количественного содержания N- и C-концевых аминокислотных остатков определяет количество параллельных полипептидных цепей в молекуле протеина и тем самым характеризует общую структуру белковых веществ.

В работе принимали участие: В. И. Векслер, Н. Н. Мельтева, Л. И. Полотнова, Н. Т. Прохорова, А. А. Фрейман и Е. В. Цветкова.

УЧАСТИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА В СИНТЕЗЕ АМИНОКИСЛОТ В РАСТЕНИЯХ

В. Л. Крестович, А. А. Буцдель, М. Р. Фрашерн,
Н. В. Боровикова

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

В общепринятых схемах восстановления нитратов в растениях в качестве обязательной промежуточной ступени фигурирует гидроксиламин, который согласно этим схемам восстанавливается далее до аммиака. Однако еще в конце прошлого столетия В. Майером, Э. Шульце и А. Н. Бахом была высказана гипотеза, согласно которой гидроксиламин может непосредственно участвовать в синтезе аминокислот.

Несмотря на неоднократные попытки выяснить возможные механизмы участия гидроксиламина в синтезе аминокислот, не было получено ясных экспериментальных данных по этому вопросу. Указание А. Виртанена о том, что в клубеньках бобовых гидроксиламин используется для синтеза аспарагиновой кислоты, не получило дальнейшего экспериментального подтверждения.

С помощью количественной хроматографии на бумаге нами показано, что в присутствии гидроксиламина в гомогенатах из 10-дневных проростков пшеницы и 20-дневных проростков тыквы происходит синтез глутаминовой кислоты и серина.

Наблюдается совершенно определенное различие между пшеницей и тыквой, которое проявляется в разной интенсивности синтеза указанных аминокислот. У пшеницы синтез глутаминовой кислоты происходит более энергично, чем синтез серина. Так, образование глутаминовой кислоты достигает 40—100% по отношению к контролю, а образование серина достигает в среднем 20%; у тыквы синтез глутаминовой кислоты не превышает 30%, а синтез серина достигает 50% по отношению к контрольным опытам.

В гомогенатах из проростков пшеницы в присутствии α -кетоглутаровой кислоты и небольших концентраций гидроксиламина (до 15 mM) происходит дополнительный синтез глутамино-

вой кислоты по сравнению с опытами, в которых добавлялся один α -кетоглутарат. Таким образом, очевидно, что гидроксиламин непосредственно участвует в синтезе глутаминовой кислоты путем образования оксима α -кетоглутаратовой кислоты и его последующего восстановления.

При повышении концентрации гидроксиламина происходит торможение синтеза глутаминовой кислоты за счет конкурентного ингибирования реакций переаминирования α -кетоглутарата с присутствующими в гомогенате аминокислотами.

Проведенными опытами показано, что в зависимости от концентрации гидроксиламина и ее соотношения с концентрацией кетокислот гидроксиламин может использоваться для синтеза аминокислот или являться ингибитором реакций переаминирования.

АМИНОАЦИЛЬНЫЕ И ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НУКЛЕОТИДОВ И НУКЛЕОЗИДОВ

М. А. Прокофьев, З. А. Шабарова, Л. А. Филиппова

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Нами исследованы способы получения аминоацильных и пептидных производных некоторых нуклеозидов и нуклеотидов как по NH_2 группе азотистого основания, так и по остатку фосфорной кислоты.

Для цитидиловой кислоты и нуклеозидов (3- β - α -глюкопиранозилцитозин, 3- β -1-арабопиранозилцитозин и 3- β -d-рибофуранозилцитозин) оказалось возможным получать N_6 -аминоацильные и пептидные производные путем взаимодействия указанных выше нуклеотида и нуклеозидов с одним из следующих реагентов: хлорангидридами фталилированных аминокислот, карбобензоксизамещенными аминокислотами в присутствии дициклогексилкарбодимида, смешанными ангидридами карбобензоксизамещенных аминокислот и этилового эфира угольной кислоты, смешанными ангидридами карбобензоксизамещенных аминокислот и дибензиллового эфира фосфорной кислоты, смешанными ангидридами карбобензоксизамещенных аминокислот и эфиров фосфористой кислоты.

Наиболее препаративным оказалось получение N_6 -аминоацильных и пептидных производных путем взаимодействия нуклеозидов с аминокислотами в присутствии дициклогексилкарбодимида.

Для 3- β -d-рибофуранозиладенина и 3- β -d-рибофуранозилгуанина единственно пригодным способом для получения соответственно N_6 и N_2 производных оказался способ взаимодействия нуклеозидов с хлорангидридами фталилированных аминокислот.

Изучен гидролиз амидной связи в синтезированных веществах и влияние на ее устойчивость природы аминоацильного или пептидного остатка (фенилаланил-, валлил-, валиллейцил-, валиллейцилфенилаланил-, фенилаланил-цистеинил- и т. д.), типа углевода, входящего в молекулу нуклеозида (d-глюкоза,

22

l-арабиноза, d-рибоза). При водном щелочном (0,01 N, 0,1 N NaOH) и кислотом (0,01 N, 0,1 N HCl) гидролизе имеются некоторые нерезкие различия в скорости гидролиза для аминоацильных и пептидных производных различных нуклеозидов и нуклеотидов. Если аминная группа у аминокислота или пептида свободна (не защищена), амидная связь рвется уже при простом кипячении в воде. Если она защищена (например, карбобензоксиглирована), требуется 30—60 мин. кипячения в 0,1 N NaOH, чтобы ее полностью гидролизовать.

При ферментативном гидролизе (химотрипсин) установлено, что в N_6 -фенилаланильных и ряде других производных цитидина амидная связь рвется довольно быстро. В цистеинильных производных ферментативный гидролиз не идет.

Путем взаимодействия цитидиловой кислоты с большим избытком смешанного ангидрида аминокислоты и этилового эфира угольной кислоты показано образование нового смешанного ангидрида цитидиловой кислоты и аминокислоты; аналогичная реакция имеет место и с адениловой кислотой.

Разработан способ получения смешанных ангидридов мышечной адениловой кислоты с аминокислотами путем взаимодействия 2',3'-изопропилиденадениозин-5'-бензилфосфохлорида с Ag-солью карбобензоксиглированных аминокислот. Эти смешанные ангидриды при реакции с эфирами аминокислот образуют дипептиды.

Осуществлен синтез N-адениламинокислот путем взаимодействия смешанных аденозиновых и бензильных эфиров фосфористой кислоты с эфирами аминокислот в CCl_4 . Получены эфиры 2',3'-изопропилиденадениозин-5'-бензилфосфоаминокислот, доказана их структура и изучены некоторые свойства.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ
И УСТАНОВЛЕНИЮ СТРОЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ
РАСТЕНИЙ СРЕДНЕЙ АЗИИ**

С. Ю. Юнусов

(Институт химии растительных веществ АН УзССР, Ташкент)

Мы занимаемся поиском алкалоидоносных растений, познаем строение новых алкалоидов и закономерности в динамике накопления, роли и образования алкалоидов в растении.

Анализировано на содержание алкалоидов по вегетативным органам около 4 тысяч растений, из которых некоторые — по периодам вегетации и из различных мест произрастания. Более 800 видов оказались алкалоидоносными. Около 200 видов алкалоидов подвергались количественному исследованию. Выделено 150 алкалоидов, в том числе новых 81. Доказано строение 16 алкалоидов, для 13 алкалоидов установлен основной скелет; изучается строение более половины открытых нами алкалоидов.

Новые алкалоиды относятся к группам: апорфина (феантро-изохинолина), бензилтетрагидроизохинолина, типа тебаина, феантридина, индола, индофеантридина, хинолина, акридина, пирролизидина, нами впервые выявленной системе тетрагидропиран-пирролизидина и трифенилидина. Несмотря на большое число исследований по химии алкалоидов группы апорфина, до сих пор еще не выявлены и не обобщены многие важные особенности этих алкалоидов. Почти все алкалоиды группы апорфина являются производными тетраоксиапорфина 2, 3, 5, 6 и 3, 4, 5, 6 и триоксиапорфина 3, 5, 6 и 4, 5, 6, фенольные группы которых частично или полностью замещены метоксильными или метилendioксигруппами. Основания первого типа (2, 3, 5, 6 и 3, 4, 5, 6) имеют удельное вращение в несколько раз меньшее (от 40—100°), чем основания второго типа (3, 5, 6 и 4, 5, 6) (от 200—300°). Используя другие свойства этих групп алкалоидов, мы предсказали и легко доказали строение алкалоидов: изотебаина-4, 6-диметокси-5-оксиапорфина, таликмидина — 2, 3, 6-триметокси-5-оксиапорфина и таликмина — 2, 3, 7-триме-

24

токси-5,6-метилendioксиапорфина. N-оксиалкалоиды существуют в таутомерных формах. Наряду с обычной формой они могут иметь строение четвертичных аммониевых соединений. При отнятии воды у N-оксисоединений двойная связь образуется между углеродами α и β . N-оксисоединения являются слабыми окислителями.

Излагаются главным образом новые данные о строении нами изученных и изучаемых алкалоидов и некоторые общие реакции.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛКАЛОИДОВ РАСТЕНИЙ СРЕДНЕЙ АЗИИ

О. С. Отрощенко, А. С. Садыков
(Среднеазиатский гос. университет, Ташкент)

В течение более 20 лет ведутся работы по изучению алкалоидоносной флоры Средней Азии. Это позволило выявить большое число алкалоидоносных растений, из которых наиболее интересные растительные объекты были подвергнуты химическому исследованию. При этом удалось выделить и частично установить строение около 30 алкалоидов.

Изученные алкалоиды относятся главным образом к производным пиридина, индола и циклопентанофанантрена (глюкоалкалоиды, алкалоиды стероидного ряда).

Наиболее детально изучению подвергаются алкалоиды растения рода *Anabasis* семейства *Chenopodiaceae* и растения семейства *Solanaceae* и *Liliaceae*.

При изучении растения анабазис нами выявлены некоторые закономерности по динамике накопления и изменения алкалоидов в зависимости от почвенно-климатических условий, возраста, органа растения и других внешних факторов.

Наряду с исследованиями растений и химическим изучением алкалоидов поставлены также синтетические исследования на основе природных соединений с целью получения веществ с более ценными физиологическими свойствами и выявления при этом ряда химических закономерностей. Получено более 200 новых соединений, многие из которых изучаются в целях практического использования.

Изучен ряд новых химических реакций (расщепление амидом натрия некоторых алкалоидов ряда C_{15} , содержащих группу $=N-CO$, реакция сульфирования и цианэтилирования, взаимодействие с алифатическими α -оксидами и др.).

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДОВ РОДА *Thalictrum*

З. Ф. Исмаилов

(Институт химии растительных веществ АН УзССР, Ташкент)

Среднеазиатские виды *Thalictrum* химически мало изучены. Исследование пяти видов *Thalictrum* показало, что все они являются алкалоидоносными. Содержание алкалоидов сильно меняется в зависимости от периода вегетации и места произрастания растения. Из пяти видов *Thalictrum* выделено девять кристаллических алкалоидов.

Изучено строение тальмина и тальмидина, выделенных из надземной части *Th. minus* L. Тальмин и тальмидин по составу хотя и близки к апорфиновым алкалоидам, однако свойства их несколько различаются. При окислении ацетил-тальмина и ацетил-тальмидина крепкой азотной кислотой образуется динитродиметоксидифенилдикарбоновая кислота. Гофманский распад подметилата тальмина протекает в две стадии: с отщеплением триметилamina и образованием безазотистого вещества, дигидропроизводное которого окисляется до пропионовой и 5, 6'-диметоксидифенил-2,2'-дикарбоновой кислот. Образование этих кислот показывает, что тальмин относится не к группе апорфина, а к новой гетероциклической системе. При декарбонилровании 5,6'-диметоксидифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты образуется 2,3'-диметоксидифенил, а при перегонке с цинковой пылью — дифенил. При окислении тальмина и продуктов его распада марганцевокислым калием образуется 5,6'-диметоксидифенил-2,2'-дикарбоновая кислота. При перегонке тальмина с цинковой пылью был получен фенантрен. На основании образования вышеуказанных продуктов распада и окисления тальмина мы предлагаем для тальмина следующее строение: 9,13-диметокси-N-метил-4-оксипегсагидротрифенилидин. Тальмидин при окислении марганцевокислым калием образует также 5,6'-диметоксидифенил-2,2'-дикарбоновую кислоту. При окислении ацетил-тальмидина крепкой азотной кислотой получена динитро-5,6'-диметоксидифенил-2,2'-дикарбоновая кислота. Гофманский распад тальмидина протекает в две стадии

с отщеплением триметиламина и образованием ненасыщенного безазотистого вещества, которое при окислении марганцево-кислым калием дает 5,6'-диметоксидифенил-2,2'-дикарбоновую кислоту. Все эти данные показывают, что тальмидин построен так же, как и тальмин, и для него предлагается наиболее вероятное строение: 9,13-диметоксип-N-метил-4-окси-4-оксиметилгексагидротрифенилидин.

Тальмин и тальмидин являются первыми природными веществами, производными фенатрена, который комбинированием в положениях 9 и 10 образует производное пиридина. Этот основной скелет алкалоидов нами назван трифенилидином.

АЛКАЛОИДЫ ЦЕЛЬНОЛИСТНИКА

Г. П. Сидякин

(Институт химии растительных веществ АН УзССР, Ташкент)

Установлено, что представители рода *Haplophyllum* — целнолистник (сем. *Rutaceae*) содержат алкалоиды. Обследовано 11 видов этого рода, которые в зависимости от периода вегетации и места произрастания содержат в своих органах различные по качеству и количеству алкалоиды. Всего выделено и охарактеризовано десять алкалоидов, в том числе новых — восемь, известных — два.

Изучалось строение алкалоидов хаплоперина, дубамнина и дубинидина. Показано, что хаплоперин является производным хинолина, дубамнин представляет собой метилendioксиакридин, а дубинидин имеет строение пиранохинолина.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *UNGERNIA*

А. Х. Абдуазимов

(Институт химии растительных веществ АН УзССР, Ташкент)

Изучено пять видов растений, относящихся к роду *Ungernia* (сем. *Amaryllidaceae*), и установлено, что все они содержат алкалоиды. Выделены пять алкалоидов, из которых ликорин, тацеттин и галантамин являются известными, а унгерин $C_{19}H_{23}NO_5$ и унгеридин $C_{20}H_{25}NO_4$ — новыми. Для новых алкалоидов установлена развернутая формула: унгерин $C_{17}H_{18}O_2$ ($-N=$) ($=CH_2O_2$) (OCH_3) ($=$); унгеридин $C_{18}H_{19}$ ($-N=$) ($=CH_2O_2$) (OCH_3) (OH) ($=$).

Установлено, что унгерин является производным фенантридина, в котором метилendioксигруппа находится в положении 6,7. Показано, что в унгерине при гофманском распаде происходит ароматизация тетрагидробензольного кольца «В». Предложена на основании полученных продуктов расщепления частичная структурная формула унгерина.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРНОГО РАСТЕНИЯ ТРИХОДЕСМА СЕДАЯ

П. В. Плеханова

(Институт химии растительных веществ АН УзССР, Ташкент)

Сорные растения, особенно их семена, примешиваясь к зерну, могут вызвать отравление людей и животных. Зерно, смоченное при уборке урожая соком алкалоидоносных растений (триходесма седая) или смешанное с их пылью, тоже является ядовитым.

Изучением алкалоидов из *Heliotropium lasiocarpum* Fisch et Mey, *Trichodesma incanum* (Bge) Dc. сем. *Borraginaceae* выявлена причина встречающихся в Средней Азии заболеваний: токсического гепатита с асцитом, токсического энцефалита и суйлюка (у животных), связанных с употреблением пищевых продуктов и фуража, засоренных этими растениями.

Исследование сорного растения *Trichodesma incanum* проводилось по периодам вегетации из различных районов Узбекистана. Из суммы оснований выделены новые алкалоиды: инканин $C_{18}H_{27}NO_6$, N-окись триходесмина $C_{18}H_{27}NO_6$ и известный алкалоид триходесмин. Инканин относится к алкалоидам ряда 1-метилпирролизидина группы 1-гелиотридина. При щелочном гидролизе инканина в зависимости от взятой гидроокиси щелочного металла получены новые изомерные кислоты: инканиновая и изонканиновая состава $C_{10}H_{16}O_4$ и аминоспирт, идентичный ретронещину. Осуществлен переход инканиновой кислоты в изонканиновую и обратно. При восстановлении метиловых эфиров инканиновой и изонканиновой кислот $LiAlH_4$ получены изомерные триоксисоединения $C_{10}H_{22}O_3$. На основании изучения продуктов окисления последних установлено, что инканиновая и изонканиновая кислоты являются γ -лактоном 2-окси-3,5-диметилгексан-2,4-дикарбоновой кислоты.

Для дальнейшего выяснения строения инканина продукт ацилирования алкалоида подвергали каталитическому гидрированию. При этом образовалось соединение со свойствами

31

аминокислоты. На основании продуктов гидролиза последнего для пикаина предлагается структура циклического диэфира ретронецина с молекулой двусосновой оксикислоты, строения 2-окси-3,5-диметилгексан-2,4-дикарбоновой кислоты.

Реакцией кислотного гидролиза триходесмина не подтверждается ранее предложенное строение триходесминовой кислоты. Учитывая данные, полученные Г. П. Меньшиковым и М. М. Рубинштейн при щелочном распаде триходесминовой кислоты, для последней мы предлагаем строение γ -лактона 2,3-диокси-3,5-диметилгексан-2,4-дикарбоновой кислоты. Взаимодействием триходесмина с тионилхлоридом с последующим восстановлением установлено, что триходесмин является циклическим диэфиром ретронецина и 2,3-диокси-3,5-диметилгексан-2,4-дикарбоновой кислоты. Каталитическим восстановлением триходесмина показано, что в триходесмине карбоксильная группа, образующая γ -лактон, этерифицирует вторично спиртовую группу ретронецина.

АЛКАЛОИДЫ РОДА *LOLIUM*

С. Т. Акрамов

(Институт химии растительных веществ АН УССР, Ташкент)

Семена *Lolium cuneatum Nevski* в зависимости от места произрастания и почвенно-климатических условий содержат от 0,25 до 0,48% смеси алкалоидов. Выделено четыре новых алка-

лоида: 1) лолинин — $C_7H_{10} \left(-N \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) (\text{>N-}) (\text{>O})$;

2) лолин — $C_7H_{10} \left(-N \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) (\text{>N-}) (\text{>O})$; 3) норлолин
хлорг. 216°, карб. 102—103°.

Лолинин при омылении переходит в лолин, а лолин при действии ацетилирующих агентов легко переходит в лолинин. Лолин при окислении перманганатом калия в кислой среде, отщепляя формальдегид, переходит в норлолин.

На основании изучения реакции раскрытия эфирной кислотной связи лоллина и распада по Гофману дана наиболее вероятная структурная формула для лоллина: 2-амино-N-метил-2,6-оксопирролизидин. Второй атом азота в боковой цепи, эфирная связь и их расположение в β, β -положении по отношению к третичному атому азота пирролизидина обнаружены нами впервые среди алкалоидов пирролизидинового ряда.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДОВ *VINCA ERECTA* RGL. ET SCHMALH

П. Х. Юлдашев

(Институт химии растительных веществ АИ УзССР, Ташкент)

Автором были выделены и изучены алкалоиды наземной части и корней *Vinca erecta*. Из наземной части выделены известные алкалоиды: винкамин $C_{21}H_{26}O_3N_2$ и резерпинин — $C_{22}H_{26}O_4N_2$, ранее выделенные из *v. minor* и *Rauwolfia serpentina*. Из корней выделены и охарактеризованы два новых основания: винканин — $C_{19}H_{22}ON_2$, винканидин $C_{20}H_{24}O_3N_2$, и известный алкалоид — резерпинин.

Ультрафиолетовые спектры выделенных оснований показывают, что они являются сложными производными индола. На основании ультрафиолетового спектра, окисления и расщепления для винканина предложена наиболее вероятная формула строения.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКАЛОИДОВ СПОРЫНЬИ

И. Г. Спнилова, М. Я. Тропп

(Харьковский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт)

Алкалоиды спорыньи нашли широкое применение в медицине. Они используются в акушерско-гинекологической практике, при лечении некоторых нервных и психических заболеваний; гидрированные алкалоиды группы эрготоксина применяются при гипертонии.

Выделение чистых алкалоидов спорыньи затруднено тем, что они являются весьма лабильными соединениями, легко разлагающимися от воздействия различных факторов, и им сопутствует в спорынье множество веществ самой разнообразной химической природы.

Нами разработан метод выделения алкалоидов спорыньи, основанный на водной экстракции.

Было установлено, что проведение экстракции водой возможно лишь при специальной предварительной обработке сырья, при которой получается легко проницаемый для растворителя слой и создаются условия для быстрого извлечения алкалоидов. Помимо того, были разработаны условия предварительной отмывки основной части красящих и прочих веществ до начала процесса экстракции алкалоидов.

Изучена кинетика извлечения алкалоидов и влияние различных факторов на выходы процесса экстракции.

В результате этих исследований разработана схема избирательной водной экстракции, заключающаяся в том, что после отделения красящих веществ алкалоиды спорыньи извлекаются первоначально водой. В этом случае в экстракт переходят только водорастворимые алкалоиды группы эргометрина. По окончании извлечения водорастворимых алкалоидов экстракцию продолжают водой, подкисленной до pH 2—3. При этом извлекаются алкалоиды с полипептидной цепочкой.

Из спорыньи, освобожденной от алкалоидов, выделяют затем

нерастворимые в воде желтые красящие вещества и кристаллические стерины.

Такая схема позволяет последовательно наиболее комплексно использовать этот природный источник сложных химических соединений.

Из полученной в результате избирательной водной экстракции вытяжки, содержащей водорастворимые алкалоиды, был выделен кристаллический эргометрин. Эргометрин выпущен в виде эргометрина малеата.

Из кислых извлечений, содержащих алкалоиды с полипептидной углеродной цепью, последние были выделены путем высаливания их хлористым натрием. Это позволило сразу же сконцентрировать все алкалоиды в небольшом по объему осадке. Исходя из этого продукта, оказалось сравнительно нетрудно путем последовательного превращения в форму тартратов и хроматографирования на окиси алюминия выделить отдельно кристаллический эрготоксин и эрготамин в форме оснований и различных солей.

Из алкалоидов эрготоксиновой группы получены дигидропроизводные.

Таким образом, разработанный нами метод позволил с хорошим выходом и простым способом выделить все кристаллические алкалоиды спорыньи. На основании физико-химических показателей, исследований с помощью хроматографии на бумаге и фармакологических испытаний установлена идентичность свойств и состава выделенных алкалоидов с известными за рубежом алкалоидами спорыньи.

ПОЛУЧЕНИЕ В ЧИСТОМ ВИДЕ АНТИБИОТИКА ЛОНГИСПОРИНА

Ю. М. Хохлова

(Институт микробиологии АН СССР, Москва)

Антибиотик лонгиспорин образуется актиномицетом *Actinomyces longisporus*. Согласно прописи (Г. П. Меньшиков, М. М. Рубинштейн) он представляет собой твердое вещество в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 99—101°.

Автору удалось далее очистить и разделить препараты лонгиспорина на два компонента, обладающих сходным антибактериальным действием. Один из компонентов — лонгиспорин А — имеет температуру плавления 139—141°, а другой — лонгиспорин В — плавится при 163—165°. Смесь двух компонентов плавится при значительно более низкой температуре. Проведено сопоставление некоторых свойств лонгиспорина А и лонгиспорина В.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

А. Р. Ветчинкин

(Саратовский экономический институт)

На основании изучения и усовершенствования методов выделения из растений флавонов, антоцианидинов и антрахиноновых красящих веществ установлено следующее.

При получении флавонов, находящихся в растениях в форме аглюконов, исходное сырье следует предварительно экстрагировать водой комнатной температуры, высушивать и извлекать красящее вещество метанолом или этанолом. Для антоцианов наряду с этанолом, метанолом, содержащим хлористый водород, используется вода, содержащая соляную или уксусную кислоты. Для флавонов (кверцетин, морин и др.) осаждение красящего вещества достигается разбавлением исходных спиртовых вытяжек двойным объемом воды, подкислением соляной кислотой с последующим отделением осадка и перекристаллизацией красящего вещества. Хорошие результаты осаждения дает применение основного уксуснокислого свинца, с которым все флавоны, а также и антоцианы образуют прочные цветные лаки, разлагаемые затем сероводородом или щавелевой кислотой и реже соляной или серной кислотами.

Заслуживает внимания применение хлористого олова в качестве общегруппового реактива для осаждения из водных и спиртовых растворов флавонов, антоцианидинов и других красящих веществ. Оловянные лаки флавонов и антоцианидинов растворяются в соляной кислоте (рН 4,5), а также в щелочах и разлагаются щавелевой кислотой с выделением красящего вещества в свободном состоянии.

При пропускании через окись алюминия спиртовых вытяжек флавонов и антоцианов наступает не только активное их поглощение адсорбентом, но и разделение друг от друга, причем нижний слой хроматограммы, окрашенный в оранжево-желтый цвет,

содержит флавоны, а верхний — красный или фиолетовый — включает антоцианы.

Элюирование красящих веществ из колонки адсорбента достигается этиловым спиртом, содержащим соляную кислоту.

Для идентификации красящих веществ и простейшего их разделения может быть рекомендован ускоренный метод бумажной хроматографии.

Разделение и выделение красящих веществ достигается также путем применения различных по размеру и плотности цилиндров из чистой целлюлозы.

Указанными методами нами были выделены флавоны и антоцианидины из 30 видов растительного сырья.

НОВАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ МЕТОДА ПРОТИВОТОЧНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ОПЫТ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

А. С. Хохлов, В. М. Байкина, Чи Чан-цзи, С. М. Мамнофе,
З. Т. Синицына, Д. М. Трахтенберг, Л. В. Черенкова
(*Всес. научно-исследовательский институт антибиотиков, Москва*)

Метод противоточного распределения находит широкое применение в изучении природных веществ как для выделения новых соединений в чистом состоянии, так и для доказательства их гомогенности. Для успешного использования этого метода решающее значение имеет четко действующая аппаратура. Авторами сконструирована, построена и испытана в работе новая полностью автоматизированная модель прибора для противоточного распределения, имеющая существенные преимущества по сравнению с ранее описанными моделями.

Принципиальной частью прибора является элементарная ячейка, представляющая собой некоторое видоизменение ранее описанной авторами ячейки (А. С. Хохлов, В. М. Байкина). Ее характерной особенностью является выступающий шлиф, находящийся на границе раздела двух фаз. Это позволяет производить более точное разделение фаз, в частности, предотвращает перенос тяжелой фазы, который обычно происходит в ячейках другой конструкции за счет капель тяжелой фазы, смачивающих стекло и попадающих при переносе в последующую ячейку. Автоматическое устройство, имеющееся в сконструированном приборе, позволяет задавать различные программы работы, в частности, изменять в достаточно широких пределах продолжительность всех видов движения (смещение фаз при качании рамы, разделение фаз, перенос легкой фазы в промежуточную камеру, слив — налив). Все эти особенности прибора позволяют проводить разделение веществ с большой точностью.

На основе действующего прибора авторами совместно с другими научными работниками и конструкторами ведется работа по созданию более совершенного прибора на 200 ячеек, позволяющего проводить исследования с еще большим изменением

программы (в частности, с изменением интенсивности перемешивания фаз).

Успешность применения метода противоточного распределения в значительной мере зависит от удачного подбора системы растворителей. Авторами найдено несколько систем растворителей, позволяющих проводить распределение кислот, оснований и веществ, не имеющих ясно выраженных кислых или основных групп. Уточнены и частично предложены новые формулы расчета теоретических кривых при работе без отборов, при отборе подвижной фазы и при отборе обеих фаз.

Методом противоточного распределения проведено изучение антибиотика стрептомицина и близких к нему веществ. Выявлены некоторые закономерности таутомерных превращений стрептомицина, наблюдающихся в процессе его выделения и очистки (образование так называемого «кострептомицина»).

Методом противоточного распределения изучена гомогенность препаратов антибиотиков № 12-12 и № 452-7, обладающих противовирусным действием. Выделены отдельные компоненты. Показано изменение препаратов антибиотиков в кислой среде (при сохранении окраски и антибактериальной активности).

Проведены опыты по количественному определению соотношения отдельных аминокислот в их смесях путем разделения их динитрофенильными производными методом противоточного распределения.

ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРДЕЧНЫХ ГЛЮКОЗИДОВ ИЗ СЕМЯН ДЖУТА *CORCHORUS OLITORIUS L.*

В. Т. Чернобай

(Харьковский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт)

Из литературных данных известно, что семена *Corchorus olitorius* содержат сердечные гликозиды, близкие по строению к строфантину. Нами проведена работа по выделению сердечных гликозидов из семян этого растения. Получаемый из ферментированных семян экстракт обычно обрабатывали сначала хлороформом, а затем спиртом с хлороформом. Из хлороформных экстрактов мы получили в незначительном количестве сердечный моногликозид — корхорозид-А; бумажной хроматографией было установлено, что спирто-хлороформные извлечения содержали сердечные гликозиды, предварительно обозначенные нами гликозидами «В» и «С».

После ферментации семян в течение суток соотношение гликозидов в хлороформных и спирто-хлороформных экстрактах резко меняется: основная масса гликозидов содержится в хлороформных экстрактах и состоит преимущественно из корхорозид-А, строфантинина и следов гликозида «D», а спирто-хлороформные извлечения содержат небольшое количество гликозидов «В» и «С»; последние полностью исчезают после семидневной ферментации.

Таким образом, нами разработан метод получения сердечных гликозидов из целых семян *Corchorus olitorius*, изучен процесс ферментации и выделены в индивидуальном кристаллическом состоянии корхорозид-А и гликозид-В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУРОКУМАРИНОВ СЕМЯН ПАСТЕРНАКА, ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ПАСТИНАЦИНА

П. П. Максютин

(Харьковский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт)

Исследование семян пастернака было предпринято с целью выделения из них лекарственного препарата спазмолитического действия. Нами было установлено, что основным веществом, обуславливающим спазмолитическое действие пастернака, является фурукумарин состава $C_{12}H_8O_4$, препарат из которого назван нами пастинацином.

Полупроизводственный метод получения пастинацина, разработанный нами, состоит из следующих стадий: семена экстрагируют спиртом, вытяжку упаривают в вакууме, остаток обрабатывают смесью хлороформа с бензином (1:5) и раствор хроматографируют на окиси алюминия. Элюируя разделяемые вещества смесью хлороформа и бензина (1:5), вымывают вначале зону, содержащую масла, затем две зоны сопутствующих пастинацину двух веществ и, наконец, зону, содержащую пастинацин. Дробной кристаллизацией из бензола и спирта освобождают пастинацин от всех сопутствующих веществ. Метод проверен на больших загрузках (100, 300 и 500 кг семян).

Было выяснено, что семена пастернака наряду с пастинацином содержат еще шесть фурукумариннов, выделенных в кристаллическом состоянии. Их исследование (наличие лактонных свойств, количество метоксильных групп, образование фурандикарбоновой кислоты и некоторых производных, а также характерные спектры поглощения в ультрафиолетовой части спектра) позволило отнести эти соединения к группе фурукумариннов. Результаты кислотного гидролиза показали, что только одно вещество имеет боковую цепь, остальные шесть фурукумариннов не содержат боковых группировок, способных отщепляться при гидролизе.

Сравнив свойства полученных веществ с известными фурукумаринами, мы пришли к заключению, что четыре из выделенных веществ идентичны известным фурукумаринам: императорину, бергаптену, изопимпинеллину и ксантотоксолу, выделенным ранее из некоторых растений семейства зонтичных.

Остальные три вещества, в том числе пастинацин, не удалось идентифицировать ни с одним из известных фурукумаринов, однако наиболее активное соединение — пастинацин — по многим показателям очень сходно с бергаптенем (эти два соединения дают одинаковые Rf на бумажных хроматограммах в восьми исследуемых системах растворителей), но обладает прямо противоположной бергаптену биологической активностью. Пастинацин вызывает расширение сосудов сердца и других внутренних органов в разведении 1 : 10 000 000, а бергаптен суживает те же сосуды в еще больших разведениях. Чем вызвано такое действие двух очень близких по химическому составу веществ — неизвестно; выяснением этого мы занимаемся в настоящее время. Следует отметить, что и другие выделенные фурукумарины пастинака тоже биологически активны, но сосудорасширяющий эффект у них несколько ниже, чем у пастинацина. Проведенными исследованиями было установлено, что разные сорта пастинака имеют различный качественный и количественный состав фурукумаринов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУРАНО-ХРОМОНОВ АММИ ЗУБНОЙ

А. П. Прокопенко

(Харьковский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт)

Учитывая терапевтическую ценность келлина как спазмолитического средства, улучшающего коронарное кровообращение, мы разработали промышленный метод его выделения из плодов амми зубной, который заключается в следующем: извлечение келлина из измельченных плодов кипящей водой, адсорбция растворителями и очистка кристаллизацией из спирта. Выход келлина 85—90% от содержания или 35—40% по сырью.

Нагревание келлина с 1% раствором КОН приводит к расщеплению γ -пиренового кольца; после подкисления выделен келлинон, т. пл. 100—101°, $C_{12}H_{12}O_5$. Выход 82%.

Наряду с келлином выделен келлол-глюкозид: 2-метил-глюкозид-5-метоксн-6,7(4',5')-фурано-хромон, т. пл. 174—175°, который в кислой среде расщепляется на глюкозу и аглюкон — келлол, т. пл. 178—179°.

КОМПЛЕКСНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ХЛОПЧАТНИКА

А. С. Садыков

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Хлопчатник и продукты переработки хлопководства неоднократно были объектами химического, биологического, физиологического и технологического исследований, однако систематических данных о веществах хлопкового растения, особенно по периодам вегетации, сортового различия, месту произрастания и др., пока еще нет. В хлопчатнике содержится ряд специфических соединений (госипол, глюкозиды, танины, пектиновые вещества, эфирные масла, органические кислоты, углеводы и нейтральные вещества и др.), которые, по-видимому, играют важную роль в жизнедеятельности растения, но полные данные относительно химической природы этих веществ отсутствуют.

Нами проводится работа по химическому изучению веществ, выделенных из различных вегетативных органов хлопчатника. Исследованы вещества, полученные при экстракции листьев хлопчатника бензином, ацетоном и метанолом.

Определено содержание и установлен характер пектиновых веществ, стерина, госипола и его спутников и других химических соединений.

Для разделения сложной смеси нейтральных веществ, выделенных экстракцией листьев хлопчатника бензином, разработан метод препаративной адсорбционной хроматографии. Удалось выделить и охарактеризовать более десяти, по-видимому, родственных, индивидуальных веществ. По количеству содержащихся в них инертных кислородных атомов предположено разделить их на три типа: 1) $(C_{18}H_{36}O)_3$ и $(C_8H_{14})_4O_3C(OH)$; 2) $(C_{18}H_{35}O)_2$ и $(C_{21}H_{36}O)_2$; 3) $C_{50}H_{94}O$ и $C_{41}H_{75}O$.

Более подробно изучались вещества первого типа. Установлено, что при нагревании их со спиртовой щелочью они распадаются на соединения, содержащие меньшее число атомов кислорода, чем исходное вещество. Кипячение с солянокислым

раствором 2,4-динитрофенилгидразина дает 2,4-динитрофенилгидразон уксусного альдегида и другие продукты распада. Инфракрасный спектр веществ указывает на наличие в их молекуле паральдегидного кольца.

После экстракции бензином листья подвергались извлечению сначала метиловым спиртом, а затем смесью метиловый спирт — хлороформ. При разделении экстрактов на окиси алюминия удалось выделить в кристаллическом виде два соединения состава $C_{30}H_{60}O$ и $C_{27}H_{48}O$. Определенные инфракрасных спектров веществ указывает на наличие в каждом из них гидроксильной группы, а во втором соединении на наличие также ядра холестерина. Принадлежность последнего вещества к стеринам подтверждается и положительной реакцией Либермана.

Изучалась и динамика накопления госипола и танинов в различных органах хлопчатника в зависимости от периода вегетации и от светового режима растения, а также проводилась работа по синтезу различных производных госипола с целью получения физиологически активных веществ. Сделана попытка использовать госипол в качестве антиоксиданта. Подробно исследованы продукты окисления госипола и его производных кислородом воздуха. Полученные соединения характеризуют строение госипола.

Изучение органических кислот в листьях хлопчатника по периодам вегетации показало, что к концу вегетации в них накапливается до 5—7% лимонной и до 3—4% яблочной кислоты. Лабораторные исследования и проверка полученных данных на опытной установке Государственного никотинного завода (г. Бабушкин) позволили предложить для получения лимонной и яблочной кислот новый более дешевый вид сырья — листья хлопчатника и отходы хлопкоочистительной промышленности — взамен пищевых продуктов (плодов citrusовых, сахара, мела-сы, махорочного табака).

В настоящее время метод внедрен в промышленность.

УЧАСТИЕ САХАРОВ В БИОЛОГИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. И. Кургульцева

(Институт химии растительных веществ АН УзССР, Ташкент)

Изучался состав моно-, ди- и олигосахаридов хлопчатника в связи с выяснением вопроса о путях биосинтеза целлюлозы волокна хлопчатника. В коробочках хлопчатника в первые 1—2 дня содержится сахара, далее появляется наряду с ней глюкоза и фруктоза, через 20 дней — раффиноза и растворимые в воде олигосахариды, дающие при гидролизе с 1% HCl глюкозу и фруктозу. На основании этого можно сделать вывод, что сахароза принимает непосредственное участие в синтезе целлюлозы хлопчатника, причем отщепляющаяся при этом фруктоза далее переходит в глюкозу и снова участвует в синтезе. В пользу этого говорит то обстоятельство, что количество фруктозы в хлопчатнике всегда несколько превышает количество глюкозы.

Таким образом, синтез целлюлозы в хлопчатнике осуществляется, очевидно, двумя путями — через фосфорные эфиры сахаров и непосредственно из сахарозы, минуя образование фосфорных эфиров.

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ РАСТЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Т. К. Чумбатов

(Казахский гос. университет им. С. М. Кирова, Алма-Ата)

Среди флоры Казахстана имеются ценнейшие представители, которые в химическом отношении мало или совсем не подвергались детальному изучению, например дубильные корни, ежегодно заготавливающиеся в тысячах тонн для нужд кожевенной промышленности.

Объектами нашего исследования служили корни дикорастущих дубильных растений: ревеней (ревеня песчаного — *Rheum tataricum*, ревеня Максимовича — *Rheum Moximoviezii* и ревеня Виттрокки — *Rheum Vitrokkii*), шавелей (шавеля тьяншанского — *Rumex tianschanicus* и шавеля конского — *Rumex confertus* W.), тарана (*Polygonum Alpinum*), кермека (*Statice gmelini*), и семена и веточки эфедры (эфедры пустынной — *Ephedra intermedia* Schrenk et C. A. Mey и эфедры горной — *Ephedra equisetina*).

Установлено, что все эти растения содержат конденсированные дубильные вещества. В корнях шавелей, тарана и кермека найдены, кроме того, и гидролизующиеся дубильные вещества. Лучшим методом очистки дубильных веществ оказался метод хроматографического разделения на гольевом порошке. Этим методом удалось не только разделить таннины от сопутствующих веществ, но и фракционировать таннины — отделить катехины, фенокислоты и другие соединения.

Строение выделенных дубильных веществ подтверждалось некоторыми химическими превращениями и качественными реакциями.

Методом распределительной хроматографии на силикагеле и на бумаге удалось разделить смесь восьми различных катехинов, из которых четыре продукта идентифицированы как d,l-катехин, d,l-галлокатехин, l-эпикатехингаллат и l-эпигаллокатехин.

Из корней кермека выделены флавоновые красители: миррицетин и его рамноглюкозид — миррицитрин. Из щавеля тьяншанского и щавеля конского получен неподин — диоксиметилэтилфлавоон. Из веточек и семян горной и пустынной эфедры также выделены антоцианы. Наличие катехинов, глюкозидов флавоновых красителей и антоцианов в изученных нами растениях дает возможность использовать эти вещества в качестве препаратов, обладающих Р-витаминной активностью. Все изученные нами растения, кроме эфедры, содержат в свободном состоянии галловую кислоту. В ревене горном найдены, кроме того, кофейная и эллаговые кислоты. В ревенях песчаном и Витрокки содержится триоксипропилбензол.

Среди углеводов во всех этих растениях найдены глюкоза, декстрин, инулин, органические слизи, крахмал, пектиновые вещества и клетчатка.

Из корней дубильных растений выделены также антрахиноновые красители: франгулоэмодин (3-метил-1, 6, 8-триоксидантрахинон), хризофановая кислота (3-метил-1, 8-диоксидантрахинон), щавелин (β -метилтриоксидантрахинон) и хризарон (2-метил-3, 5, 6-триоксидантрахинон). Франгулоэмодин найден в корнях щавелей (тьяншанском и конском) и ревеней (песчаном, горном и Витрокки). Хризофановая кислота выделена только из щавеля тьяншанского и ревеня песчаного. Щавелин обнаружен лишь в щавеле конском, а хризарон получен из ревеня песчаного.

Эти красители могут найти практическое применение не только как красители, но и как лекарственные препараты.

Все виды дубильных растений, содержащие антрахиноновые красители, используются в настоящее время только для получения дубильных экстрактов, красители же являются отходом производства.

Все эти виды сырья могут быть комплексно использованы для нужд кожевенной, фармацевтической и химической промышленности.

ЛИГНИН ИСКОПАЕМОЙ И СОВРЕМЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

С. М. Манская, Л. А. Кодина

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

В нашей лаборатории изучение лигнина проводится в связи с проблемой превращения органического вещества в природных процессах.

Лигнификация растительной оболочки представляется нам как процесс окисления фенольных соединений, катализируемый оксидазами, присутствующими в растительных тканях. Эти положения были ранее продемонстрированы нами на примере образования прикамбиального слоя древесины сосны из камбия.

Последнее время в ряде исследований уделяется внимание шикимовой кислоте, как предшественнику ароматических строительных единиц лигнина.

Нами исследовано распределение шикимовой и хинной кислот, а также ароматических предшественников лигнина в процессе онтогенеза при постепенном одревеснении растительной оболочки, а также в филогенезе — в тканях представителей различных растительных групп.

В развитие прежних работ по изучению ископаемой древесины исследован лигнин лигнитов миоценового возраста при помощи методов щелочно-нитробензольного окисления и распределительной хроматографии на бумаге. Таким путем удалось выделить и идентифицировать ароматические продукты окислительной деструкции лигнина (ванилин, *n*-оксисбензальдегид) из малого количества ископаемого материала.

Изучение лигнина в филогенезе показало, что наблюдается усложнение молекулы лигнина при переходе от растений низкоорганизованных к более высокоорганизованным. В филогенезе лигнина можно видеть повторение черт онтогенеза. Для молодых частей высших растений, так же как для низкоорганизованных представителей филогенетического ряда, характерно содержание малого количества лигнина с низким метоксильным числом,

присутствие свободных (легко экстрагируемых) ароматических предшественников лигнина. Для высших представителей филогенетического ряда характерны уплотненные соединения лигнина, с трудом поддающиеся химическому и биологическому разрушению.

Отличительные черты лигнина в различных растительных группах и характер изменений его химического состава в онтогенезе и филогенезе позволяют нам понять биогеохимические превращения лигнина в почвах и торфах, а также в ископаемых породах различного геологического возраста.

К ВОПРОСУ О ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИГНИНА В ЖИВОМ РАСТЕНИИ

В. П. Сергеева, Э. П. Крейцберг, Л. П. Можейко
(Институт лесохозяйственных проблем АН ЛатвССР, Рига)

При исследовании компонентного состава древесины однодичных побегов быстрорастущего тополя нами подтверждена ароматическая природа лигнина и участие в его образовании ароматических соединений, синтезируемых растением. Установлено, что в условиях укороченного дня в древесине побегов значительно возрастает количество так называемых экстрактивных веществ, при одновременном снижении количества лигнина, по сравнению с их содержанием в древесине, образовавшейся в условиях нормального дня. Выделенное из экстракта аморфное вещество оказалось смесью соединений этого вещества нитробензолом были идентифицированы ванилин, сирингин и протокатеховый альдегид; кривые абсорбции ультрафиолетового света как всей суммы экстрактивных веществ, так и выделенного из них аморфного вещества показали наличие лигнина. Кроме того, было установлено, что экстрактивные вещества, выделенные из древесины, образовавшейся в условиях укороченного дня, были менее метоксилированы, чем выделенные из древесины, образовавшейся в условиях нормального дня. Это было установлено и для лигнинов, полученных из тех же образцов. Все приведенные данные показывают, что растением синтезируются такие ароматические соединения, которые при нормальных условиях произрастания способны конденсироваться и уплотняться, образуя молекулу лигнина. Если же нормальные условия нарушены (укорочен естественный день), интенсивность процессов конденсации снижается, идет накопление лабильных соединений, входящих в группу экстрактивных веществ. Меньшая степень метоксилирования в условиях укороченного дня вызывается уменьшением получаемого при фотосинтезе количества энергии, которой не хватает уже для процесса переноса метильных групп

к кислороду лигнина или его предшественников от других веществ.

Исследования, проведенные исходя из ароматических предшественников лигнина, не решают вопроса о путях возникновения самих ароматических соединений в растении.

Имея в виду уточнить, какие из углеводов действительно могут участвовать в процессе лигнификации, мы, используя меченые радиоактивным углеродом (C^{14}) пентозы, глюкозу и фруктозу, вводили их растворы в побеги быстрорастущего тополя через надрезанные верхушки. Затем отдельные побеги срезали через разные промежутки времени. Выделенный из древесины этих побегов сернокислотный лигнин, а также ароматические альдегиды, полученные при ее окислении нитробензолом, во всех случаях оказались радиоактивными. Следовательно, монозы участвуют в образовании лигнина. Однако скорость их превращения в ароматические соединения, а затем в лигнин далеко не равноценна. Интенсивнее идет превращение глюкозы, медленнее идет превращение пентоз.

Наибольшая скорость превращения глюкозы отмечалась в первые 5—6 час. после введения ее в растение. В общем же, превращение моноз до образования лигнина продолжалось с разной степенью интенсивности в течение более 72 час. (предел опыта). Метоксильные группы в препаратах лигнина, выделенных из побегов, срезанных через 5—6 час. после введения глюкозы, оказались нерадиоактивными. Следовательно, глюкоза к их образованию в течение этого периода отношения не имела.

НОВЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СЫРОГО СКИПИДАРНОГО МАСЛА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. К. Рауд, Э. Б. Рямет

(Проектный и научно-исследовательский институт СПХ ЭстССР)

Сырое скипидарное масло, получаемое в виде побочного продукта при производстве сульфатной целлюлозы, обладает сильным запахом органических сернистых соединений, главным образом меркаптанов, а потому не может быть использовано без специальной очистки. Скипидарное масло имеет характерный запах лишь при содержании в нем менее 0,05% элементарной серы.

Нами предпринята попытка освободиться от меркаптанов методом, основанным на принципе однократного испарения при температурах значительно ниже пределов кипения скипидарного масла. В этих условиях уменьшаются потери скипидарного масла за счет полимеризации и окисления содержащихся в нем терпенов. Пары скипидара, содержащего меркаптаны, выделялись с большой постоянно обновляющейся поверхностью сырого скипидарного масла и эвакуировались во избежание последующего соприкосновения с жидкой фазой.

Для более полного удаления меркаптанов испарение может производиться в присутствии водяного пара, углекислого газа или при пониженном давлении.

Выпаривание в присутствии водяных паров дает скипидарное масло, содержащее 0,05—0,07% серы в виде сернистых соединений. В результате дистилляции этого промежуточного продукта получается конечный продукт с содержанием серы 0,02—0,03%.

В случае применения углекислого газа выпаривание осуществляется при относительно более низкой температуре (паровая фаза 70° и жидкая фаза 80°). Содержание серы в полученном промежуточном продукте 0,06%, в конечном продукте — 0,03%.

Выпариванием при пониженном давлении, равном 100—150 мм, и температурах паровой фазы 80—85° и жидкой фазы 90—95° можно получить промежуточный продукт с содержанием серы 0,07—0,08%, которое при последующей дистилляции снижается до 0,03—0,04%.

Указанный метод очистки дает возможность получить скипидарное масло хорошего качества. Содержание серы в нем не превышает 0,03%, другие показатели соответствуют требованиям ГОСТ 1571—54.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛКАЛОИДОВ

И. А. Преображенский

*(Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова)*

Синтез алкалоидов представляет собой одну из труднейших задач органической химии. В настоящее время осуществлен синтез целого ряда сложнейших алкалоидов: тубокуарина в 13 стадий, эметина в 14 стадий, резерпина в 15 стадий, пилокарпина в 16 стадий, эргометрина в 17 стадий, морфина в 18 стадий, хирина в 20 стадий, стрихнина в 23 стадий и т. д.

Эти синтезы почти не нашли применения в промышленности вследствие их трудности и многостадийности, большая часть алкалоидов добывается из природного сырья. Поэтому вопрос о возможности получения алкалоидов синтетическим путем имеет большое значение.

С целью внедрения в промышленность нами разработан синтез ареколина, в ходе которого выяснена зависимость протекания реакции от пространственного строения промежуточных веществ.

В разработанной нами для промышленного осуществления схеме синтетического получения тропина и коканна наиболее трудной стадией синтеза явилось получение метилового эфира тропионкарбоновой кислоты и пространственно направленное восстановление его и тропинона.

Третьей группой алкалоидов, синтетическое получение которых представляет практический интерес, являются производные имидазола. Синтезы в области пилокарпиновых алкалоидов привели нас к получению как природного (+)-пилокарпина, так и его пространственных изомеров и гомологов.

Приведенные примеры синтеза алкалоидов позволяют сделать вывод, что к практическому получению веществ этого сложного класса в настоящее время можно подходить синтетически.

С целью доказательства строения, выяснения генезиса и понимания взаимопревращений этих веществ проведены синтетически работы по ряду групп алкалоидов.

Изохондодендрин, хондодендрин и тубокурарин или курарин принадлежат к эфиروобразным бисбензилтетрагидроизохинолиновым основаниям. Разработанные нами схемы синтеза этих алкалоидов основаны на последовательном построении системы, содержащей элементы их структуры. Конечной ступенью синтеза явилось построение второго кислородного мостика. Исследован и осуществлен синтез следующих курареалкалоидов: а) третичных оснований, курринов, — хондодендрин и метиловых эфиров его изомеров; б) солей четвертичных аммониевых оснований, кураринов, — тубокурарина, его диметилового эфира и изомеров.

Алкалоиды ипекакуаны состоят из ряда оснований сложного строения. Нами было изучено несколько путей синтеза важнейшего из них — эметина. В основу было положено использование такого вещества, структура которого заранее предопределяла построение хинолизиновой и изохинолиновой систем, входящих в молекулу эметина. Изучение строения и свойств и синтез в области ипекакуановых алкалоидов привели к получению как природного (—)-эметина, так и его пространственных изомеров, гомологов, аналогов, фенольных оснований (цефелина, психотрина, о-метилпсихотрина) и эметаминна.

В ряду индольных алкалоидов нами проведены модельные синтезы цинхонамина и изучено синтетическое получение нохимбина.

Приведенные исследования позволили вскрыть взаимосвязь в синтезе алкалоидов изохинолинового, хинолинового и индольного ряда.

СИНТЕЗ АЛКАЛОИДОВ ИПЕКАКУАНЫ

Р. И. Ефетигисева

(Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова)

Группа алкалоидов ипекакуаны, включающая шесть представителей, за последние десять лет подверглась детальному исследованию. В результате было установлено строение этих алкалоидов, осуществлен синтез главного представителя — эметина и определена его конфигурация.

В 1950 г. нами был осуществлен синтез эметина путем конденсации эфира β-(α'-циан)-пропилглютаровой кислоты с гомовератриламином. Дальнейшая разработка синтеза и применение стереонаправленного гидрирования на промежуточных стадиях привели к получению восьми изомерных эметинов.

Схема синтеза алкалоида эметина была в дальнейшем использована для получения других алкалоидов ипекакуаны.

Осуществлен синтез алкалоида о-метилпсихотрина. Спектральными исследованиями в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра доказано эндоциклическое положение двойной связи в 3,4-дигидроизохинолиновой системе о-метилпсихотрина.

Фенольные основания ипекакуаны — психотрин и цефелин — синтезированы по общей схеме с применением 3-окси-4-метокси-фенилэтиламмина.

Пятый алкалоид ипекакуаны — эметамин, структура которого до последнего времени была неясна, синтезирован нами с применением β-(3,4-диметоксифенил)-β-метоксиэтиламмина. Идентичность синтетического эметаминна с природным доказана окислением его в рубрэметаминбромид.

Алкалоид эметин при мягком окислении дает рубрэметин, строение которого до настоящего времени не установлено. Нами осуществлен синтез двух аналогов эметина: 1) 4' 5'-диметокси-5,6-диметил-7-(1''-метил-6'', 7''-диметокси-1'', 2'', 3'', 4'', тетрагидроизохинолил)-3, 4, 5, 6, 7, 8-гексагидробенз-(1, 2: 1', 2')-хинолизина и 2) 8-метилэметина, и проведено их окисление. При этом для рубрэметина получены доказательства структуры, предложенной Баттерсби и Опеншау.

поглощение которых в инфракрасном свете согласуется с наличием в зонгорине замещенного пиперидинового цикла.

При взаимодействии зонгорина с бензальдегидом в присутствии метилата натрия, как установлено нами, образуется продукт альдольного присоединения состава $C_{22}H_{30}O_3CH(OH)C_6H_5$, устойчивость которого к дегидратации в условиях реакции больше согласуется с нахождением кетогруппы при C_8 , чем при C_6 .

Строение ядра зонгорина отличается от пятичленичного ядра алкалоидов группы атизина и гаринина и от шестичленичного ядра аконитина и дельфинина; целесообразно зонгорин и подобные ему алкалоиды относить к отдельной подгруппе.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СКЛАРЕОЛА

Г. В. Лазурьевский

(Молдавский филиал АН СССР; Кишиневский гос университет)

В последние годы часто стали проводиться «полусинтезы» на основе продуктов растительного или животного происхождения.

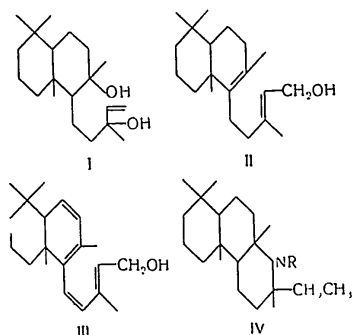
Весьма поучительны в этом отношении полусинтезы некоторых стероидных гормонов.

Значительный резерв полупродуктов для синтеза сложно построенных веществ таят в себе эфиромасличные растения, которые наряду с летучими соединениями содержат, как правило, и высшие терпены. Последние легко выделяются и могут стать весьма доступными. Так, в отходах производства шалфейного эфирного масла находится дитерпеновый гликоль — склареол (I), не нашедший пока непосредственного применения. Однако продукты окисления склареола оказались приятно пахнущими и рекомендованы как полноценные заменители амбры.

Нами проводится систематическое исследование веществ, выделяемых из отработанных эфиромасличных растений и, в частности, склареола.

Изучалась аллильная перегруппировка склареола под влиянием уксусного ангидрида и других катализаторов. Полученный при этом первичный спирт (II) после бромирования N-бромсукцинимидом и последующего отщепления HBr превращен в циклический аналог витамина А (III). Попутно были охарактеризованы некоторые промежуточные и побочные продукты этой реакции.

Другое направление синтезов состоит в аминировании различных производных склареола



Показано, что таким путем можно получить целую серию човых производных декалина с аминным азотом в цикле (IV) или в боковой цепи.

При исследовании шалфейного экстракта в маточных растворах после кристаллизации склареола обнаружены сескви-, ди- и тритерпеновые углеводороды. Среди них скларен $C_{20}H_{32}$, продукты его циклизации, относящиеся уже к производным перифеноантрена. Все эти вещества в свою очередь используют ся нами как исходные для полусинтезов и, в частности, для аминирования.

Среди составных частей шалфейного экстракта в значительных количествах содержится н.люнакозан $C_{20}H_{30}$. Этот углеводород легко выделяется в индивидуальном состоянии.

Предметом изучения являются экстрактивные вещества, находящиеся в отходах производства эфирного масла лаванды. Помимо высших терпенов здесь обнаружены умбеллиферон и другие лактоны. Все они также рассматриваются как доступные исходные материалы для синтезов.

О ВОССТАНОВЛЕНИИ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОВЫХ ОКСИДОВ

З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов

(Научно-исследовательский химический институт им. А. М. Бутлерова, Казань)

Восстановление α -оксидов является удобным синтетическим методом, позволяющим вводить в молекулу на место двойной связи OH-группу.

Оксид α -пинена неожиданно оказалась устойчивой по отношению к действию $LiAlH_4$ в различных условиях; не восстанавливается она также водородом в присутствии платинового катализатора и натрием в спирте. Восстановление оксидов α -пинена было осуществлено нами водородом в присутствии Ni-Ренея при $135^\circ-175^\circ$ и 100 атм . Из продуктов реакции выделены два вторичных предельных спирта состава $C_{10}H_{18}O$, охарактеризованных кристаллическими производными (3,5-динитробензоат, кислотный фталевый эфир, фенилуретан), кетон, идентичный продукту окисления этил спиртов хромовым ангидридом и продукту термической изомеризации оксидов α -пинена и не идентичный пиникамфону из иссопового масла.

Кетон — продукт термической изомеризации оксидов α -пинена — был восстановлен $LiAlH_4$. Полученные при этом два спирта оказались не идентичными спиртам, образовавшимся при гидрировании оксидов на Ni-Ренея. Отличным от всех вышеуказанных спиртов оказался продукт восстановления $LiAlH_4$ пиникамфоры из иссопового масла.

Оксид Δ^3 -карена легко восстанавливается $LiAlH_4$ в третичный спирт каранол-4. Реакция гидрирования оксидов Δ^3 -карена протекает с образованием трех веществ: каранола-4, 1-каранола-3 и спирта не установленного строения, охарактеризованного кристаллическими производными. С целью идентификации 1-каранола-3 последний был синтезирован действием на оксид Δ^3 -карена порошкообразного натрия в бензоле — по реакции, описанной Кучинским и Хабудзинским. 1-Аранол-3 выделен нами также в качестве одного из продуктов реакции восстановления 1-каранола-3 $LiAlH_4$. Вторым продуктом является спирт, стереоизомерный 1-каранолу-3, который при окислении хромовым ангидридом дает тот же кетон 1-каранон-3.

ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ТЕТРАЦИКЛИНОВ

М. И. Колосов

(Институт биологической и медицинской химии АМН СССР, Москва)

В связи с рядом характерных особенностей строения тетрациклинов представляются перспективными такие пути синтеза этих соединений, при которых построение их специфической кольчатой системы производится «слева направо», т. е. от кольца D к кольцу A. Один из таких путей синтеза, исследуемый в нашей лаборатории, заключается в следующем.

Конденсация 1,4-нафтохинонов с бутадиеном или его 2-метоксипроизводным, последующее избирательное превращение C₉-кетогруппы в метилкарбинольную группировку и осторожный гидролиз енольной метоксигруппы приводят к трициклическим соединениям, у которых два кольца аналогичны по своему строению кольцам D и C тетрациклинов, а третье, соответствующее кольцу B, содержит двойную связь, енольную метоксигруппу или карбонил. Каждая из указанных группировок позволяет ввести в это кольцо замещенный карбоксиметильный остаток (верхняя часть кольца A) и затем завершить построение четвертого кольца тетрациклинов. Так, создание верхней части кольца A на основе циклогексенового кольца осуществимо через дибромид или оксид путем малонового синтеза с последующим гидроксильрованием (при синтезе через оксид последняя стадия отпадает); исходя из метоксициклогексенового кольца, эта же цель достигается путем хлорирования и малонового синтеза, а из циклогексанового кольца — путем конденсации с глиоксиловым эфиром и присоединения диметиламина к ненасыщенному кетозэфиру. Дальнейшее построение кольца A осуществляется путем этилирования, гидратации тройной связи, циклизации кетозэфира и последующего карбоксамидирования, например, при помощи изоцианатов.

СИНТЕЗ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ

Э. П. Будовский, Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский,
Е. С. Северин, П. К. Кочетков*(Научно-исследовательский институт фармакологии и химиотерапии АМН СССР, Москва)*

Антибиотик циклосерин, выделенный из *Streptomyces*, является первым природным соединением, принадлежащим к ряду изоксазолидонов-3, не изученных ранее.

В настоящее время известны два основных пути синтеза изоксазолидонов-3. Первый заключается в циклизации β-галоидгидроksamовых кислот, второй — в циклизации эфиров β-аминокислот.

Нами разработаны методы синтеза β-галоидгидроksamовых кислот с заместителями в α-положении и без них и детально изучены свойства этих соединений и возможных путей их превращения.

Детально разработан метод синтеза β-галоидгидроksamовых кислот и на ряде примеров изучены их химические превращения. Проведена циклизация указанных соединений в изоксазолидоны-3 с заместителями в положении 5. Следующим этапом явилась разработка методов синтеза α,β-дизамещенных гидроksamовых кислот, в частности, был предложен метод получения неизвестных ранее α,β-дигалоидгидроksamовых кислот и изучены их превращения.

С целью получения 4-аминоизоксазолидонов-3 подробно разработан метод синтеза β-замещенных α-ациламиноакрилгидроksamовых кислот взаимодействием азлактонов с гидроксиламином. При изучении поведения этих соединений в кислой среде было показано, что в случае β-арил-α-ациламиноакрилгидроksamовых кислот происходит замыкание в 5-арилпиперидин-2-арилпиперидин-Δ^{1,2}-ол-3-оны-3, обладающие устойчивой псевдоароматической структурой. В случае β-арил-α-ацетиламиноакрилгидроksamовых кислот идет аналогичная циклизация, но

способа. В первом из них исходным веществом является α -хлор- β -изопропилиденаминооксипропионовая кислота, которая при конденсации с аминами дает соответствующие N-замещенные α -амино- β -изопропилиденаминооксипропионовые кислоты; последние вышеописанным путем были переведены в N-замещенные циклосерины. По второму способу циклосерины конденсируют с альдегидами и образующиеся Шиффовы основания гидрируют до 4-N-замещенных изоксазolidонов-3. Далее, нами было показано, что предложенная схема синтеза циклосерина может быть распространена на получение 5-замещенных гомологов и в качестве одного из примеров был получен циклотреонин.

В процессе синтеза циклосерина нами был разработан новый общий метод получения гомологов каналина размыканием γ -бутиролактона и его производных натриевым производным оксима ацетона

В развитие этих исследований мы установили, что эфиры замещенных α -аминооксимасляных кислот превращаются в новую гетероциклическую систему — производных 1,2-оксазидина-3, которые имеют самостоятельное биологическое значение.

Полученные соединения были испытаны на химиотерапевтическую активность, что позволяет сделать некоторые выводы о зависимости их действия от строения

ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОАЦЕРВАТНЫХ КАПЛЯХ

А. И. Опарин

(Институт биохимии им А. И. Баха АН СССР, Москва)

Образование коацерватных капель из разбавленных растворов белковых и других высокомолекулярных веществ можно рассматривать как один из очень важных этапов эволюции материи на пути к возникновению первичных живых существ, так как и протоплазма современных организмов имеет коацерватную природу.

Однако в противоположность искусственно получаемым коацерватным каплям, являющимся статическими системами, протоплазма является стационарной или поточной системой, устойчивость которой связана с постоянно совершающимися в ней химическими процессами

Для того чтобы придать искусственно получаемым коацерватным каплям динамический характер, мы в ряде опытов включали в коацерватные капли препараты различных ферментов (α - и β -амилазы, каталазы, рибонуклеазы и фосфорилазы)

Удалось установить, что включенные в коацерватные капли ферменты сохраняют свойственную им каталитическую активность. Однако интенсивность и характер их действия при этом изменяются по сравнению с тем, что имеет место в гомогенных растворах тех же ферментов.

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ В СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КЛЕТКИ

И. С. Гельман

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Для изучения пространственной организации ферментативных процессов в протоплазме была исследована активность некоторых ферментов цикла Кребса в протопластах и цитоплазматических мембранах, полученных после растворения оболочек бактерий *Micrococcus lysodeikticus* лизоцимом в растворах с различным содержанием фосфата. Изменение структуры протопластов в первую очередь вызывает торможение процессов окислительного декарбоксилирования кетокислот. Эти процессы обнаруживаются только в протопластах, близких по своей структуре к интактной клетке, и совершенно не обнаруживаются в мембранах, получаемых из протопластов. Процессы активации уксусной кислоты также нуждаются в определенной организации протопласта и не наблюдаются ни в цитоплазматических мембранах, ни в полностью лизированных бактериях. Действие сукциноксидазы при изменении структуры протоплазмы нарушается, но определенные компоненты этой ферментативной цепочки сохраняются в структурных элементах — цитоплазматических мембранах.

В противоположность системе сукциноксидазы фермент, окисляющий L-яблочную кислоту, не нуждается для своего действия в высоком уровне структурной организации. Активность его удается обнаружить как в протопластах и цитоплазматических мембранах, так и в растворах полностью лизированных бактерий.

ОБРАЗОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ОБЛУЧЕНИИ РАСТВОРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА И АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ

Т. Е. Павлова, А. Г. Пасынский,
А. И. Гребенникова

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

При ультрафиолетовом облучении растворов формальдегида (2,5%) и аммонийных солей (NH_4NO_3 , NH_4Cl ; 1,0—1,5%) при интенсивности $2,7 \cdot 10^6$ эрг/см²·мин. в течение 20 час. в растворе образуется сложная смесь органических веществ (органических кислот, азотистых веществ и др.), в числе которых после отгонки летучих веществ и хроматографирования установлено наличие ряда аминокислот: гликокола, аланина, валина, глутаминовой кислоты, серина и некоторых других. Содержание аминокислот составляет около 10^{-4} моля.

Специальными опытами показана стерильность растворов, что исключает участие бактериальных загрязнений в образовании аминокислот; при отсутствии облучения аминокислоты не образуются. Выяснено влияние различных адсорбентов и катализаторов на процесс образования аминокислот при облучении.

Обсуждено значение полученных результатов для проблемы первичного образования аминокислот на Земле в добиологический период и в настоящее время.

БЕЛКОВО-ЛИПОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ИХ ЭНЗИМАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Г. А. Деборин

(Институт биологии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

В течение ряда лет нами изучалось взаимодействие некоторых белковых веществ с гидрофобными веществами, в частности, со стеролами, при котором в силу специфических особенностей структуры компонентов могут устанавливаться, в первую очередь, ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия, не приводящие к существенным изменениям энергетики белковой молекулы. Важно было, выяснить, как влияет образование чрезвычайно лабильных комплексов, образованных за счет сил вторичного характера, на биологическую активность составляющих эти комплексы компонентов.

Изучалось образование комплексов между стеролами: эргостерином и эстрадиолом с ферментными белками — трипсином и пепсином, и белками, использованными в качестве субстратов для протеолиза: яичным альбумином и сывороточным альбумином лошади. Исследовалась кинетика протеолиза чистыми ферментами и их комплексами со стеролами чистых субстратов или комплексов белковых субстратов с теми же стеролами.

Установлено, что образование лабильных комплексов белкового субстрата со стеролами приводит к стабилизации этого белка по отношению к расщепляющему действию протеолитических ферментов. При образовании комплексов ферментных белков со стеролами оказалось, что активность фермента в комплексах может даже превышать активность исходного фермента, что связано, по-видимому, со стабилизацией фермента по отношению к самоперевариванию и денатурации.

Обсуждается значение этих фактов для понимания роли липоидов в регулировании энзиматических процессов в клетке

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕКОТОРЫХ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В. И. Воробьев

(Институт цитологии АН СССР, Ленинград)

Настоящая работа посвящена изучению влияния высокого гидростатического давления на скорость некоторых ферментативных реакций.

Результаты опытов обнаружили, что влияние давления на кинетику ферментативных реакций имеет отчетливый двухфазный характер. На первых этапах при относительно небольших величинах давления — в пределах до 3000 атм — наблюдается увеличение скорости ферментативных процессов, возможно, вследствие уменьшения энергии активации образования фермент-субстратного комплекса. Однако по мере увеличения давления все большее значение начинает приобретать другая сторона его действия — торможение скорости ферментативных реакций.

Гидролиз дипептидов глицил-глицина и глицил-1-лейцина соответствующими ферментами полностью прекращается уже при 5000 атм. Триптический гидролиз денатурированных теплом сывороточного альбумина и сывороточного γ -глобулина полностью тормозится в области 4500—5000 атм, а расщепление тех же субстратов химотрипсином — при 6000—6500 атм. Ферментативное расщепление рибонуклеиновой кислоты рибонуклеазой и крахмала амилазой также постепенно тормозится с увеличением давления вплоть до полного прекращения гидролиза.

Подобное «замораживание» кинетики ферментативных реакций оказалось обратимым: немедленно после снятия давления ферментативный гидролиз соответствующих субстратов возобновляется.

Очевидно, под давлением глобула фермента будет стремиться принять такую конфигурацию, которая занимает меньший объем. Этот процесс перехода к наиболее вероятной в данных

условиях конфигурации может проходить различными способами, но он всегда связан с деформацией белковой молекулы. Возможно, что при этом создаются стерические препятствия для взаимодействия субстрата с деформированной молекулой фермента или нарушается пространственная организация реактивного центра фермента, что может явиться причиной торможения ферментативных реакций под давлением. Однако поддерживающие структуру белковой молекулы связи препятствуют необратимой деформации фермента, и, пока не превышен «предел прочности» этих связей, после снятия давления молекула белка может перейти к исходной, менее напряженной конфигурации с восстановлением ферментативной активности.

Таким образом, при исследовании хода некоторых ферментативных процессов обнаружено, что увеличение давления вызывает изменение их скорости.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕПЛОВОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ДЕНАТУРАЦИЕЙ БЕЛКОВ

А. Г. Пасечный

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Теоретически выведена формула, количественно связывающая квантовый выход Φ (при денатурации ультрафиолетовыми лучами) и теплоту активации ΔH^* (при тепловой денатурации белков): $\log \Phi/\Phi_0 = k\Delta H^*$. Угловым коэффициентом k этого уравнения характеризуется отношение логарифма вероятности разрыва f и энергии e внутримолекулярных связей в белке: $k = \frac{\log f}{e}$, в среднем для различных белков $k = -0,0214$. Формула связывает между собой разнородные виды денатурации и позволяет по одному из них рассчитать характеристики другого вида денатурации. Показано, что формула охватывает экспериментальные данные для всего интервала молекулярных весов белков от инсулина (молекулярный вес 12 000) до вируса табачной мозаики (молекулярный вес 2×10^6).

ВИТАМИНЫ В РАЗВИТИИ АДАПТАЦИИ ЖИВОТНОГО ОРГАНИЗМА

М. Ф. Мережинский, Л. С. Черкасова
(Институт физиологии АН ВССР, Минск)

Уменьшение в пищевых рационах морских свинок аскорбиновой кислоты вызывает ухудшение функций надпочечников и сопровождается развитием дисадаптации к низкой температуре.

Повышение содержания витамина С в пищевых рационах этих животных сопровождается обогащением тканей аскорбиновой кислотой и увеличением устойчивости животных к низкой температуре. Морские свинки при высоком содержании витамина С в пищевых рационах могут длительное время жить при внешней температуре воздуха ниже нуля, концентрация аскорбиновой кислоты в крови и тканях этих животных не уменьшается.

Аналогичная картина наблюдается, когда морские свинки содержатся при высокой внешней температуре. Объективным показателем биологического статуса животных было сохранение веса тела животных.

Белые крысы, животные, способные синтезировать аскорбиновую кислоту, при понижении внешней температуры усиливали биосинтез аскорбиновой кислоты. Это вело к увеличению концентрации витамина С в печени, селезенке, нервной и других тканях. Особенно заметное увеличение происходило в надпочечниках.

У белых крыс с явлениями дисадаптации к холоду наблюдалось ослабление биосинтеза аскорбиновой кислоты. Этим группам животных необходимо было вводить дополнительные количества аскорбиновой кислоты вместе с пищей, только при этом условии животные выживали при изменении внешней температуры.

Явления адаптации к жировым пищевым средствам обуславливаются наряду с аскорбиновой кислотой витамином В₁₂, рибофлавином, тиаминном и пиридоксинам.

ПОЛИФОСФАТЫ, ИХ ОБРАЗОВАНИЕ И ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ РАЗВИТИЯ НЕКОТОРЫХ НИЗШИХ ОРГАНИЗМОВ

А. Ш. Белозерский
(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Полифосфаты связаны с процессами роста и развития ряда низших организмов. Они используются для синтеза белка и синтеза нуклеиновых кислот. Физиологически активными являются полифосфаты кислотонерастворимой фракции.

В кислотонерастворимой фракции полифосфаты связаны с РНК, образуя полифосфатно-нуклеиновые комплексы. Реальность существования этих комплексов вытекает из ряда их химических и электрофоретических свойств.

При прорастании спор плесневых грибов кислоторастворимые полифосфаты, содержащиеся в спорах в виде резерва в низкополимерной форме, переходят в кислотонерастворимую фракцию, ассоциируясь с РНК. Активированные таким образом кислотонерастворимые полифосфаты используются для интенсивного роста мицелия, в то время как кислоторастворимые полифосфаты в этот период почти полностью отсутствуют.

При замедлении или прекращении активных ростовых процессов происходит переход полифосфатов из кислотонерастворимой фракции в кислоторастворимую. При спорообразовании полифосфаты транспортируются из мицелия в споры в низкополимерной форме. При отсутствии спорообразования в условиях глубокого выращивания переход полифосфатов в кислоторастворимую фракцию происходит в форме более высоких полимеров.

Синтез полифосфатов происходит в кислотонерастворимой фракции на базе РНК. Этот синтез осуществляется из ортофосфата через стабильные формы фосфата кислоторастворимой фракции в результате окислительного фосфорилирования.

При культивировании на разных питательных средах наблюдаются определенные сдвиги в фосфорном обмене; при этом, однако, основные закономерности обмена полифосфатов сохраняются.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИФОСФАТНО-РИБОНУКЛЕИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ *ASPERGILLUS NIGER*

И. С. Кулаев

(Институт биохимии им А. П. Баха АН СССР, Москва)

Из ряда низших организмов удается изолировать полифосфатно-нуклеиновые комплексы. При изучении этих комплексов было показано, что в их состав входят рибонуклеиновая кислота (РНК) и полифосфаты — линейные полимеры ортофосфорной кислоты высокого молекулярного веса.

С помощью электрофоретических методов полифосфатно-рибонуклеиновые комплексы были получены в чистом виде (электрофоретически гомогенными).

Изучение ряда химических свойств этих комплексов говорит против того, что полученные соединения являются продуктами соосаждения не связанных между собой в клетке РНК и полифосфата.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНФЕКЦИОННОЙ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ВИРУСА ТАБАЧНОЙ МОЗАИКИ

Л. И. Гаврилова, А. С. Спирина

(Институт биохимии им А. П. Баха АН СССР, Москва)

Воспроизведены опыты Шрамма по инфекционности нативной РНК вируса табачной мозаики.

Проведено параллельное изучение биологической активности (инфекционности) и некоторых физико-химических свойств этой РНК. При этом изучены условия стабильности макромолекулы РНК в зависимости от pH, ионной силы, температуры и ряда специфических воздействий.

Для контроля денатурационных и деградационных изменений РНК введен оптический показатель R_e , равный отношению оптической плотности исследуемого препарата РНК к оптической плотности этого же препарата после полного гидролиза до мононуклеотидов. Деградационные и денатурационные воздействия приводят к увеличению исходного значения R_e .

Изучено изменение удельной и характеристической вязкости растворов инфекционной РНК в различных условиях и прослежена зависимость между ее вискозиметрическим поведением и нативным состоянием.

На основании полученных данных высказаны некоторые суждения о ряде черт макроструктуры молекул нативной РНК и ее изменениях при потере инфекционности

ИЗУЧЕНИЕ НУКЛЕОТИДНОГО СОСТАВА ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИДНЫХ КИСЛОТ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

С. О. Урысон

(Институт биохимии им. А. П. Баха АН СССР, Москва)

Нуклеотидный состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) высших растений изучался методом хроматографии на бумаге с применением спектрофотометрии в ультрафиолете. Было выяснено, что состав всех изученных образцов ДНК из различных видов растений подчиняется правилам Чаргаффа и относится к типу АТ, причем показатель специфичности ДНК из различных видов высших растений колеблется в довольно ограниченных пределах. Все изученные виды растений содержат в составе ДНК, помимо обычно встречаемых четырех азотистых оснований, пятое основание — 5-метил-цитозин, что, по-видимому, можно считать отличительным признаком высших растений от бактерий.

ХАРАКТЕРИСТИКА НУКЛЕОТИДНОГО КОМПОНЕНТА ДЕЗАМИНАЗЫ МИОЗИНА

М. Н. Любимова, Ф. С. Файн

(Институт биохимии им. А. П. Баха АН СССР, Москва)

Дезаминаза, отделенная от миозина термической коагуляцией последнего, содержит значительное количество вещества нуклеотидной природы. Полученные новым методом препараты, ферментативная активность которых повышена еще в 20—40 раз, также содержат большое количество нуклеотида, повышающего поглощение ультрафиолетовых лучей белком в области 270—250 м. Максимум поглощения спектров дезаминазы соответствует 277—275 м. Отношение $\frac{E_{280, \text{м}\mu}}{E_{260, \text{м}\mu}} = 1,11$. По числу азотистых оснований дезаминаза значительно беднее соответствующих растворов миозина. Некоторые факты заставляют думать о наличии в дезаминазе специфического по структуре нуклеотида. При анализе нуклеотидной фракции по Огуру установлено, что азотистое основание, фосфорная кислота и пентоза обнаруживаются во фракции, отделяемой от дезаминазы только при нагревании с 1 н. хлорной кислотой. Проведены спектральные и хроматографические исследования нуклеотидной фракции.

ОБ ОБНОВЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ МОЛЕКУЛЫ АДЕНОЗИНТРИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Д. Л. Фердман, С. Ф. Эпштейн
(Институт биохимии АН УССР, Киев)

Из трех остатков фосфорной кислоты, входящих в состав молекулы АТФ, наиболее интенсивно обновляется, как известно, терминальный фосфатный остаток, а затем второй фосфатный остаток.

Изучение интенсивности обновления фосфатных остатков в молекуле АТФ не разрешает полностью проблемы динамического состояния АТФ в клетках и тканях организма, так как оно не выявляет, насколько интенсивно происходит распад и синтез иных компонентов АТФ — аденина и рибозы.

Проведенные нами исследования с использованием C^{14} показали, что в мышцах происходит обновление не только фосфатных остатков молекулы АТФ, но и обновление входящих в ее состав остатков аденина и рибозы. Установлено также, что интенсивность обновления аденина и рибозы в молекуле АТФ находится в зависимости от функционального состояния мышц.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БЕЛКОВЫХ КОМПОНЕНТОВ АЗОТОБАКТЕРЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА, ВОЗРАСТА КУЛЬТУРЫ И ИСТОЧНИКА АЗОТИСТОГО ПИТАНИЯ

Г. И. Зайцева

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Сведения о белковом составе бактериальной клетки малоисследованы.

В результате настоящей работы показано, что в бактериальной клетке азотобактера содержатся белковые компоненты, различающиеся по своему аминокислотному составу.

Одноименные белковые фракции в цикле развития, по-видимому, меняются незначительно, на что указывает относительная однородность их аминокислотного состава. В процессе индивидуального развития происходят резкие количественные изменения отдельных белковых компонентов клетки, причем в некоторые моменты жизнедеятельности могут появляться качественно новые белки и их комплексы. Количественное уменьшение некоторых белковых фракций азотобактера в латентной фазе развития с одновременным накоплением в этот период нуклеиновых кислот указывает на возможное участие отдельных аминокислот этих белков в биосинтезе нуклеиновых кислот.

Источник азотистого питания не оказывает существенного влияния на качество белковых компонентов и на количественные соотношения их в клетке азотобактера. Качественный набор белков у *Az. agille*, *Az. vinelandii* и *Az. chroococcum* примерно одинаков, тогда как их количество в клетке значительно меняется в зависимости от видовой принадлежности. При этом *Az. agille* и *Az. vinelandii* резко отличаются от *Az. chroococcum*.

ИЗОТОПНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО ОБМЕНА У РАСТЕНИЙ

Г. В. Сухов

(Центральный научно-исследовательский лесозимический институт,
Химки, Московской обл.)

Анализ общего хода кривых радиоактивности метаболитов позволяет, по мнению автора, определить последовательность их превращений и скорость обмена по минимальному числу экспериментальных точек. Взаимное расположение и ход кривых радиоактивности отдельных метаболитов или их фракций дают возможность исследовать пути биосинтеза и скорость обновления веществ в растительном организме без введения в него трудно синтезируемых предполагаемых меченых предшественников и нарушений обмена, связанных с их введением.

На примере экспериментального исследования углеродного обмена у обыкновенной сосны в работе показан способ вычисления скоростей биосинтеза моно- и дисахаридов, целлюлозы, белков, жиров, веществ лигнинового комплекса и изопреноидов (моно- и дитерпенов, стероидов, хлорофилла и каротина). Скорости биосинтеза перечисленных веществ сопоставлены со скоростью фотосинтеза и дыхания тех же растений. Предложен способ вычисления клиренса (обменного фонда) углерода в растении по радиоактивности ассимилируемой и выделяемой при дыхании углекислоты, а также способ количественного определения метаболитов и их фракций в организме (вариант способа «изотопного разведения» применительно к живому организму и непрерывно изменяющимся радиоактивностям анализируемых веществ).

Предложенный изотопно-кинетический метод, как нам представляется, позволяет по ходу кривых радиоактивности — время однозначно определять пути обмена и биосинтеза веществ, скорости их обновления, фотосинтеза и дыхания растения и на основании этих данных оценивать общий углеродный баланс растительного организма. Метод позволяет избежать нежелательного с физиологической точки зрения применения промежуточных продуктов обмена и получить однозначные результаты с помощью сплошной метки всех метаболитов при ассимиляции радиоактивной углекислоты.

ОБМЕН ФОЛНЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ

Н. А. Андреева

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Рост, развитие проростков пшеницы и гороха, а также биосинтез фолиевой и фолиновой кислот, который особенно энергично идет на свету в зеленых частях растений, в сильной степени подавляются антифолиевой кислотой (аминоптерином). Фолиновая кислота снимает тормозящее действие аминоптерина, в то время как фолиевая кислота в тех же концентрациях не обладает этим действием.

Наряду с указанными процессами соответственно происходит подавление и восстановление синтеза пуриновых и пиримидиновых оснований (тимина, аденина, гуанина), что говорит об участии фолиевой кислоты в обмене нуклеиновых кислот.

При изучении роли фолиевой кислоты в переносе метильных групп на табаке *Nicotiana glutinosa* установлено подавление образования норникотина из никотина при инфильтрации в листья аминоптерина и снятие этого торможения фолиевой кислотой. Накопление норникотина в листьях значительно увеличивалось при инфильтрации в них таких акцепторов метильных групп, как гомоцистин и урацил. Таким образом, в растении никотин может являться источником лабильных метильных групп, используемых в процессах метилирования с участием фолиевой кислоты.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЛИПИДОВ

И. К. Сарычева

(Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова)

Исследования в области ненасыщенных глицеридов и их фосфорных производных представляют большой теоретический интерес и относятся к актуальным проблемам химии природных соединений.

В настоящее время создана реальная возможность для получения синтетическим путем отдельных глицеридов, составляющих основу льняного, подсолнечного, абрикосового, персикового, какао и других масел.

Нами разработаны синтезы ряда высших ненасыщенных кислот (линолевой, арахидоновой).

На основе глицерина и хлорангидридов ненасыщенных кислот осуществлено получение серии триглицеридов, входящих в состав растительных масел.

Комбинации синтезированных соединений в сочетании с биологически-активными веществами приведут к получению природных масел.

Разработаны хроматографические методы разделения моно- и триглицеридов.

Найдены способы идентификации триглицеридов. Проводимые исследования открывают путь к разрешению ряда теоретических вопросов и замене пищевого сырья синтетическими веществами.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ВИТАМИНА А, КАРОТИНОИДОВ И ДРУГИХ ТЕРПЕНОИДОВ

Г. И. Самохвалов

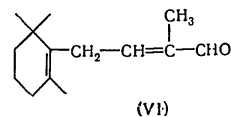
(Всес. научно-исследовательский витаминный институт, Москва)

Химия полиеновых соединений отмечает характерную особенность многократно ненасыщенных соединений, выражающуюся стремлением к установлению максимального сопряжения кратных связей. Нами показано прохождение самопроизвольных аннонотропных перегруппировок и дегидратации продуктов конденсации β-инона с эфирами γ-бромкетоновой кислоты (I—II—III).

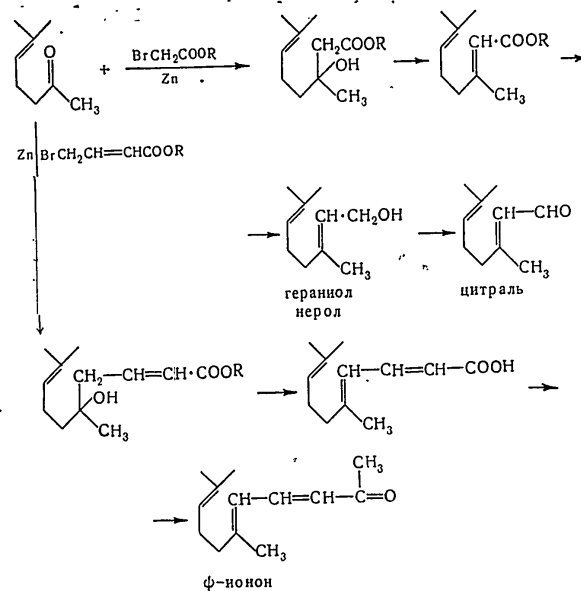
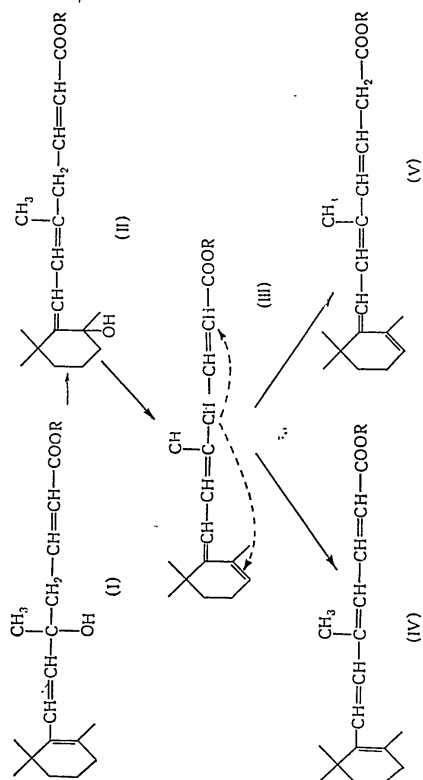
В продуктах дегидратации (III) отмечена склонность к протропным перегруппировкам в двух направлениях (IV, V).

Направление перегруппировок в сторону образования систем с наименьшим затруднением для сопряжения связей приводит к соединениям типа (V), изомерным витамину А, но не обладающим его физиологической активностью. Подобные превращения свойственны всем соединениям, полученным по реакции β-инона с металлоорганическими производными.

Обоснованы и осуществлены пути синтеза витамина А, исходя из соединений типа (VI), исключающих возможность перегруппировки с образованием циклогексилдиеновых систем:



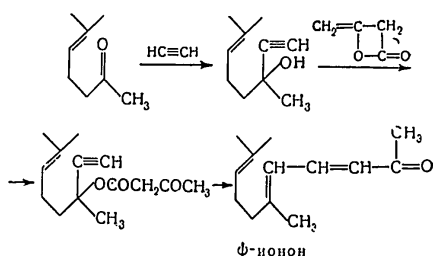
Изучение структурных и пространственных особенностей реакции элиминирования гидроксильной группы в химии терпеноидов привело к синтезу терпеновых спиртов гераниола, нерола, стереоизомерных форм цитраля, псевдоинона и др.



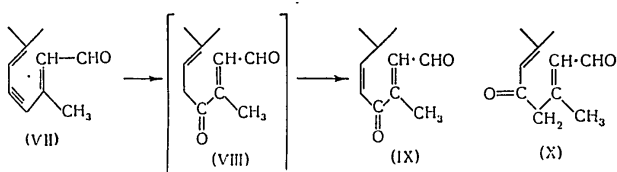
Отмечены структурные и стерические особенности реакции дегидратации путем пиролиза ацетатов третичных карбинолов. Переход к изучению реакции пиролиза ацетоуксусных эфиров третичных непредельных алкоholes привел к открытию нового метода удлинения непредельной цепочки, реализованного в новом синтезе псевдоионона.

Проведены исследования по механизму пиролитических превращений ацетоацетатов непредельных спиртов.

В этом же ряду синтезов в работе авторов нашел применение метод удлинения непредельной цепи. Разработка метода привела к синтезу цитрала. Приложением этого метода является полный синтез природного пигмента с провитамин-А-активностью β -каротина, дающий основу получения этого ценного пищевого красителя химическим путем.



Расширение исследований по синтезу каротиноидов с неустановленным окончательно строением, но обладающих провитамином-А-активностью, привело к необходимости синтеза новых структур, входящих предположительно в эти каротиноиды. Изучено направление гидратации соединения (VII) и показано образование (IX).



Получение соединений типа (IX) и продукта его циклизации открывает возможность синтеза каротиноидов, являющихся, по-видимому, основными источниками накопления витамина А в природе.

Работа выполнена совместно с М. А. Миропольской, Л. А. Вакуловой, Л. В. Лукьяновой, Л. П. Давыдовой, Е. А. Обольниковой, Л. П. Жихаревой, Т. А. Серебряковой, Е. Л. Голиковой и Н. А. Преображенским

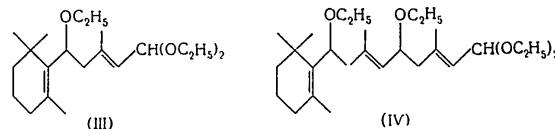
КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТАЛЯ β-ЦИКЛОЦИТРАЛЯ С 1-ЭТОКСИИЗОПРЕНОМ

Ж. А. Красная, И. П. Назаров

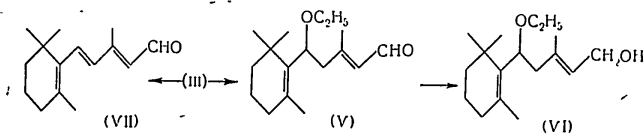
(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Разработанный нами ранее метод синтеза непредельных альдегидов изопреноидного типа, основанный на конденсации ацеталей с 1-алкоксидиенами, позволил легко получить такие полненали, как октатриеналь, 2-метилоктатриеналь, дегидроцистраль, фарнезилаль и 2-метил-додекапентаеналь. Эта интересная реакция открывает простой путь для синтеза β-инолиденукусного альдегида и альдегида витамина А. С этой целью нами изучена конденсация ацетала β-циклоцитраля (I) с 1-этоксизопреном (II).

В присутствии хлористого цинка конденсация I и II приводит к смеси легко разделяемых эфирацеталей (III) и (IV) с выходом соответственно 44,6% и 25%. Наилучшие выходы эфирацеталей (III) и (IV) были получены при 40–45° и соотношении I и II, как 2 : 1



При омылении эфирацетала (III) разбавленной ортофосфорной кислотой гладко получается этоксицидгидро-β-инолиденукусный альдегид (V), восстановление которого натрийборгидридом дало соответствующий α, β-непредельный эфироспирт (VI). Из эфирацетала (III) при действии ортофосфорной кислоты в диоксане с удовлетворительным выходом был получен β-инолиденукусный альдегид (VII)



Подобными же превращениями из эфирацетата (IV) с хорошими выходами удалось осуществить синтез диэтоксисибдигидроальдегида витамина А и диэтоксисибдигидровитамина А, могущих служить исходными продуктами для синтеза самого витамина А.

Разработанный метод позволяет удлинять изопреноидную углеродную цепочку сразу на пять или десять углеродных атомов и дает возможность легко получать важные для синтеза витамина А промежуточные продукты.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА АЛЛО- И ИЗОАЛЛОКСАЗИНОВ

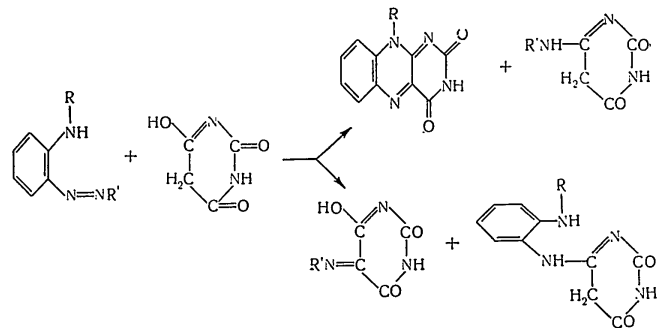
В. М. Березовский

(Всес. научно-исследовательский витаминный институт, Москва)

В качестве важнейших структурных частей для получения алло- и изоаллоксазинных соединений используют оксопиримидины — аллоксан, барбитуровую кислоту или ее галоидо-производные и ароматические орто-диамины или орто-аминоазосоединения.

Разработан новый метод синтеза 4- и 5-замещенных оксопиримидинов конденсацией барбитуровой кислоты и ее производных с азосоединениями.

Реакция взаимодействия барбитуровой кислоты с азосоединениями протекает за счет активных атомов водорода метиленовой группы и сопровождается расщеплением азосоединения по связи N = N. Конденсация барбитуровой кислоты с полови-

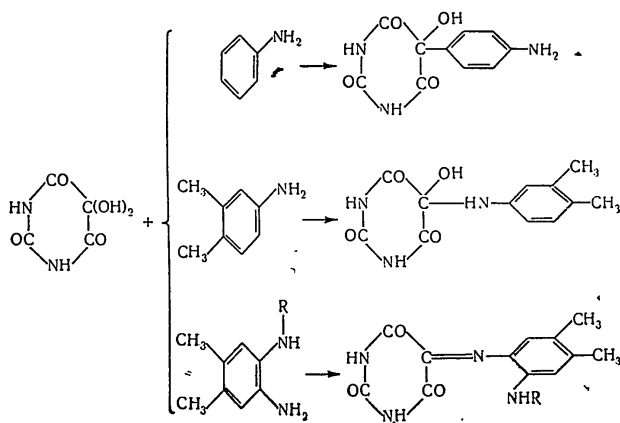


ной молекулы азосоединения носит восстановительный характер, при котором остаток молекулы азосоединения пре-

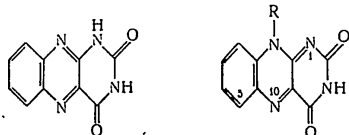
вращается в первичный амин, реагирующий со второй молекулой барбитуровой кислоты. В качестве ароматических азосоединений применялись азобензол и др.

Барбитуровая кислота с ароматическими орто-аминоазосоединениями подвергается циклизации; протекание реакции возможно в следующих направлениях (см. схему на стр. 97).

Аллоксан с ароматическими аминами в зависимости от условий проведения реакции и характера амина образует связи трех типов. Первый тип: C—C образуется при отсутствии у ароматического амина заместителя в пара-положении. Второй тип: C—N характерен для ароматических аминов, имеющих заместители в пара-положении. Третий тип: C=N наблюдается при конденсации аллоксана с ароматическими орто-дiamiнами. Эти реакции характеризуются следующими примерами:



Последний тип реакции в присутствии катализаторов приводит к алло- или изоаллоксазинам:



Помимо изложенных выше синтезов изоаллоксазиннов методами циклизации по принципам: 1) орто-диаминосоединения + аллоксан; 2) орто-аминоазосоединения + барбитуровая кислота; 3) моноаминосоединения + виолуровая кислота; в этом случае второй атом азота, необходимый для построения центрального пиразинового цикла изоаллоксазиннов, получается из виолуровой кислоты.

Введение метильной группы в положение 5 молекулы изоаллоксазиннов связано с выведением атома азота (положение 10) из плоскости кольца и нарушением копланарности сопряженной системы двойных связей, что связано с резким ослаблением интенсивности флуоресценции. Это приводит к заключению, что флуоресценция изоаллоксазиннов обусловливается сопряженной системой двойных связей $\text{—N}=\overset{10}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}=\text{N—}$, в которую входит азометинная группа $\text{—N}=\overset{10}{\text{C}}<$. Настоящие исследования были проведены на 5-метилрибофлавине и его стереоизомерах.

Строение соединений, полученных в данной работе, доказывалось химическими и физическими методами (в том числе ультрафиолетовыми и инфракрасными спектрами поглощения).

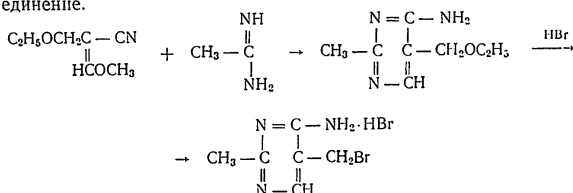
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ВИТАМИНА В₁

И. М. Лиснянский

(Всес. научно-исследовательский витаминный институт, Москва)

Синтез пиримидинового компонента молекулы витамина В₁ осуществляют конденсацией ацетамидина с различными формильными производными.

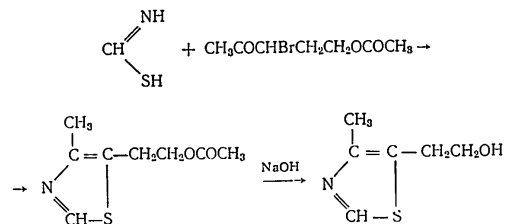
Разработан способ получения ацетонитрила каталитическим путем, исходя из уксусной кислоты и газообразного аммиака, причем применен смешанный катализатор из фосфорной кислоты и кремнезема. Кроме того, нами разработан непрерывный способ получения из ацетонитрила хлоргидрата ацетамидина. Для получения пиримидинового компонента ацетамидин конденсируют с α-метоксиметилен-β-этоксипропионитрилом и после обработки бромистым водородом получают нужное соединение.



Установлено, что при этой реакции образуются в зависимости от условий ее цис- и транс-изомеры, причем для образования пиримидинового цикла используется лишь цис-изомер. Нами установлено, что при обработке реакционной массы газообразным аммиаком количество цис-изомера увеличивается за счет перехода транс-изомера в цис-изомер.

Путь синтеза тиазоловой части молекулы витамина В₁ основан на конденсации α-галогидрированных альдегидов или кетонов с соответствующими тиосоединениями. Нами синтезирован тиа-

золый компонент молекулы витамина В₁ из тиоформамида и бромацетопропилацетата с последующим омылением ацетатной группы:



Изучена реакция образования тиазолового компонента молекулы витамина В₁ без выделения из реакционной массы лабильного тиоформамида. В результате удалось значительно сократить продолжительность процесса, упростить его и сильно повысить выходы.

ДАННЫЕ О БИОСИНТЕЗЕ КОРТИКОСТЕРОИДОВ

Н. А. Юдаев

(Институт биологической и медицинской химии АМН СССР, Москва)

Существующие в настоящее время данные показывают, что кора надпочечников человека и исследованных животных из класса млекопитающих образует в основном три кортикостероида: гидрокортизон, кортикостерон альдостерон. Количественное соотношение двух первых стероидов у отдельных видов животных различно и в зависимости от состояния животного может меняться в известных пределах.

Основным источником синтеза кортикостероидов, согласно существующим представлениям, является холестерин, который в результате укорочения боковой цепи через прегненолон и прогестерон превращается в кортикостероиды. Имеются также доказательства того, что уксусная кислота превращается в кортикостероиды, минуя холестерин. О путях превращения уксусной кислоты в кортикостероиды известно очень мало. Нами получены данные, согласно которым кортикостероиды могут синтезироваться надпочечниками некоторых животных (свинья, морская свинка) из андрогенов: дегидроэпиадростерона, андростендиона и адреностерона. При этом оказалось, что из андростендиона образуется гидрокортизон, а из адреностерона — кортизон. Отмеченное различие в путях превращения двух названных выше андрогенов является доказательством того, что синтез кортикостероидов в этом случае сводится к конденсации стероида C_{19} (андроген) с двууглеродным соединением. Показано, что в этих же условиях не происходит образования заметных количеств кортикостероидов из стероида C_{19} — тестостерона. Очевидно, что для конденсации двууглеродного соединения с андрогеном важно наличие у последнего кетогруппы в положении 17. Было показано также, что биосинтез кортикостероидов может происходить и из строенов (в заметных количествах из 17- β -эстрадиола и в несколько больших количествах из эстрона).

102

Получены данные, которые ставят под сомнение общепринятое представление о том, что основным предшественником кортикостероидов является прогестерон, а действие АКТГ сводится к стимуляции образования прогестерона из холестерина. Показано, что инкубация срезов надпочечников морской свинки с прогестероном приводит к образованию необычного для этого животного стероида — кортикостерона. Стимуляция же биосинтеза с помощью АКТГ приводит к повышенному выходу естественного для морской свинки кортикостероида — 17-оксикортикостерона.

Приведенные данные показывают, что пути образования кортикостероидов более многообразны, чем предполагалось ранее, и позволяют высказать предположение о возможности превращения стероидов одной группы в другие.

СИНТЕЗ КОРТИЗОН-АЦЕТАТА ИЗ СОЛАСОДИНА

П. П. Суворов

(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе, Москва)

Показано, что в настоящее время наиболее перспективным сырьем для промышленного получения кортизона в нашей стране является соласодин — аглюкон стероидных глюкоалкалоидов из растения «паслен птичий». Это растение было введено в культуру в СССР благодаря трудам Н. Я. Ицкова, П. Н. Кибальчича, И. Н. Герасименко. Выделенные соласодина в ползаводском масштабе разработано А. С. Лабенским, Н. Г. Прейн, Н. М. Кашниковой.

Разработанная схема получения кортизон-ацетата состоит из трех основных этапов: а) синтез прогестерона из соласодина, б) микробиологическое гидроксирование прогестерона в 11- α -оксипрогестерон, в) синтез кортизон-ацетата из 11- α -оксипрогестерона.

Синтез прогестерона из соласодина в литературе описан не был и осуществлен нами впервые. Кипячение соласодина с 3 молями уксусного ангидрида в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии *n*-толуолсульфокислоты как катализатора приводит к раскрытию шестичленного гетероциклического кольца. Окисление продукта реакции бихроматом натрия и отщепление боковой цепи ведет к ацетату $\Delta^{5,16}$ -прегнадиенол-3- β -она-20 с выходом 44% от теоретического. Последний был превращен в прогестерон по схеме Бутенаидта-Шмидта-Томе и Опленуэра (выход 33% от теоретического).

На основании работ Петерсона во ВНИХФИ был разработан метод микробиологического гидроксирования прогестерона при помощи грибов *Rhizopus nigricans*, позволяющий получать 11- α -оксипрогестерон с выходом 70% и выше.

Превращение 11- α -оксипрогестерона в кортизон-ацетат было впервые осуществлено Дьерасии и Галлахером. Однако их метод из-за низких выходов и технологических трудностей не мог быть непосредственно положен в основу промышленного син-

теза кортизона. Изменение как схемы, так и условий проведения всех стадий процесса позволило нам добиться выхода кортизон-ацетата из 11- α -оксипрогестерона в 15% от теоретического, что в 4—5 раз превышает выход, указанный в работах американских авторов.

По нашему методу гидрирование 11- α -оксипрогестерона ведут в пиридине, окисление прегнанол-11- α -дионо-3,20 проводят хромовой смесью с образованием прегантриона-3,11,20. Последний восстанавливают борогидридом натрия в преганол-3- α -лион-11,20, который через монозолацетат и моноокись превращают в прегандиол-3- α , 17- α -дион-11,20. Бромирование его в положение 21 диоксандибромидом с последующим окислением *N*-бромсукцинимидом в метаноле дает 21-бромпреганол-17- α -трион-3, 11, 20.

Последнее соединение было получено также по аналогичной схеме из преганол-3- β -лиона-11,20 — продукта каталитического гидрирования прегантриона-3,11,20.

Для получения ацетата дигидрокортизона 21-бромпреганол-17- α -трион-3, 11, 20 обрабатывают ацетатом натрия в диметилформамиде. Бромирование последнего диоксандибромидом в диметилформамиде дает 4-бромпроизводное, превращенное в кортизон-ацетат по методу Кендалла.

Синтез кортизон-ацетата из соласодина осуществляется в 18 стадий с суммарным выходом 3—4% от теоретического.

Настоящая работа выполнена совместно с Э. А. Ярославцевой, Л. В. Соколовой, Л. М. Морозовской, О. К. Никифоровой, Ж. Д. Овчинниковой, В. С. Мурашевой, Ф. Я. Лейбельман и М. А. Воробьевым.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ β-СИТОСТЕРИНА

А. М. Халецкий, А. П. Рудакова, Е. В. Ксенофонтова,
М. В. Васильева, К. А. Мещерская

(Ленинградский химико-фармацевтический институт)

В развитие исследований по изучению реакционной способности β-ситостерина (выделенного из сульфатного мыла сульфат-целлюлозного производства) определено отношение последнего к надбензойной кислоте и выделена смесь α- и β-оксией β-ситостерина т. пл. 148—150° и их 3-ацетатов т. пл. 121—126°.

При обработке смеси оксией хлористым водородом происходит раскрытие окисного цикла с образованием 3,6-диокси-5-хлор- и 3,5-диокси-6-хлор-ситостанов т. пл. 214° и 177—178°; эти же окиси с хлористым бензоилом образуют соответственно 3,6-дibenзоат-5-хлор-β-ситостан т. пл. 205—206,5° и 3-бензоат-5-окси-6-хлор-β-ситостан т. пл. 210,5—212°.

3-ацетаты оксией β-ситостерина при взаимодействии с хлористым водородом образуют соответственно 3-ацетокси-5-окси-6-хлор-β-ситостан т. пл. 202—204° и 3-ацетокси-6-окси-5-хлор-β-ситостан т. пл. 208—209°; с хлористым бензоилом 3-ацетокси-производные оксией образуют 6-бензоильное производное т. пл. 196—198° лишь с изомером т. пл. 208—209°.

При омылении спиртовым раствором едкого кали 3,5-диокси-6-хлор- или 3,6-диокси-5-хлор-β-ситостанов легко происходит дегидрохлорирование с образованием α- и β-оксией β-ситостерина т. пл. соответственно 141—142° и 230—232°.

Смесь оксией 3-ацетатов β-ситостерина под влиянием серной кислоты в ацетоне гидратируется; из упомянутой смеси выделен 3-ацетат-5,6-диокси-β-ситостан т. пл. 218—220°.

3-Оксигруппа β-ситостерина вступает в реакцию с пиридинсерным ангидридом (C₅H₅NSO₃) в среде абсолютного бензола с высоким выходом пиридин β-ситостерилсульфата т. пл. 182—184°, растворимого в горячей воде с образованием коллоидных растворов; последний легко обменивает пиридин на металл

106

(калий, натрий, литий, кальций) при взаимодействии с соответствующими галогенными солями. Полученные при этом соли эфиров плавятся соответственно при 183°, 151°, 172—174°, 120° (с разложением).

Пиридинсерный ангидрид также вступает в реакцию с 5,6-дибром-β-ситостаном с образованием 5,6-дибромпроизводного т. пл. 120—122° (с разложением); упомянутое дибромпроизводное еще лучше растворяется в воде и при взаимодействии с хлоридом натрия образует натриевую соль т. пл. 104—106°.

β-Ситостерин образует молекулярные соединения со щавелевой кислотой т. пл. 145—147° и с мочевиной т. пл. 155—158°; образование последних подтверждено элементарным анализом и количественным определением отдельных компонентов.

Сопровождающий β-ситостерин лигноцеринный спирт — C₂₄H₅₀O также вступает в реакцию со щавелевой кислотой, образуя комплекс C₂₄H₅₀O · C₂H₂O₄ т. пл. 115—117°.

Биологическими исследованиями β-ситостерина на кроликах и крысах показано, что он не токсичен, быстро выводится из организма и является антагонистом холестерина. Фармакологической комиссией Ленгорздраводела β-ситостерин разрешен для испытания в клиниках при лечении атеросклероза.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ D-ГОМОЭСТРОНА

И. В. Торгов, Г. П. Верхолстова

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

В поисках новых путей синтеза производных эстрона осуществлена конденсация 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (I) с бензохиноном и *n*-ацетоксициклогексеноном (II). Исходный диен получен дегидратацией 1-винил-6-метокситетраолола (III), который в свою очередь образуется с почти количественным выходом из 6-метокситетраолона реакцией Нормана.

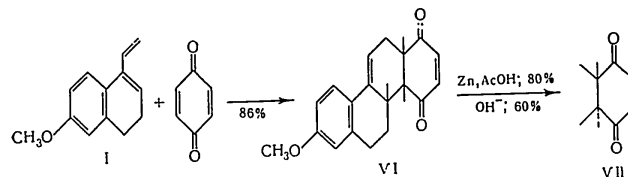
При дегидратации карбинола (III) образуется также и димер диена (I), *n*-Ацетоксициклогексенон (II), ранее неизвестный был получен окислением ацетоксициклогексена трет.бутилхроматом. Его строение было доказано гидрированием *n*-ацетоксициклогексанон, специально синтезированный для этой цели.

Конденсация диена (I) с *n*-ацетоксициклогексеноном (II) проходит при нагревании до 150° и приводит к смеси продуктов, из которой удалось выделить с небольшим выходом ацетат 3-метокси- $\Delta^{1,3,5,9}$ -18-нор-D-гомозстратетраенол-17 α -она-15 (IV), 3-метокси- $\Delta^{1,3,5,9}$ -18-нор-D-гомозстратепентаенона-15 (V) и димер диена I, изомерный упоминавшемуся выше.

Строение оксикетона (IV) и кетона (V) принято по аналогии с многочисленными примерами конденсаций 1,2-замещенных диенов с несимметричными диенофилами, при которых всегда получают так называемые «рядовые» изомеры.

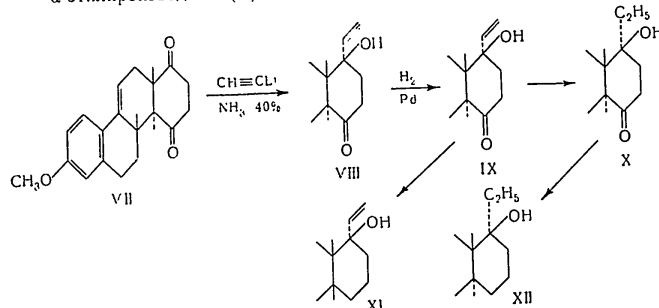
При конденсации диена (I) с бензохиноном с выходом 86% получен соответствующий тетрациклический кетон (VI), спланированный в свое время Дане и позднее Уокером. Последовательным восстановлением цинком в уксусной кислоте и последующей изомеризацией на щелочной окиси алюминия он был превращен в 6-метокси- $\Delta^{1,3,5,9}$ -18-нор-D-гомозстратетраендион-15, 17 α (VII).

108



Попытка селективной защиты 17 α -кетогруппы кетализацией (с целью последующего элиминирования 15-кетогруппы) не удалась, так как образовалась смесь монокеталей и дикеталей. С другой стороны, реакция дикетона (VII) с ацетиленидом лития в жидком аммиаке идет более специфично и с выходом 40% образуется 6-метокси-17 α - α -этил- $\Delta^{1,3,5,9}$ -18-нор-D-гомозстратетраенол-17 β -он-15 (VIII). Пространственное положение заместителей при 17 α -углеродном атоме принято на основании многочисленных примеров этилирования 17-кетостероидов.

Селективным гидрированием оксикетона (VIII) были получены соответствующие 17 α -винилпроизводные (IX) и 17 α - α -этилпроизводные (X).



Восстановление кетонов (IX) и (X) по Кижнеру привело к 6-метокси-17 α -винил- $\Delta^{1,3,5,9}$ -18-нор-D-гомозстратетраенолу-17 β (XI) и 6-метокси-17 α - α -этил- $\Delta^{1,3,5,9}$ -18-нор-D-гомозстратетраенолу-17 β (XII) соответственно.

Получены также и другие продукты восстановления тетрациклических оксикетонов.

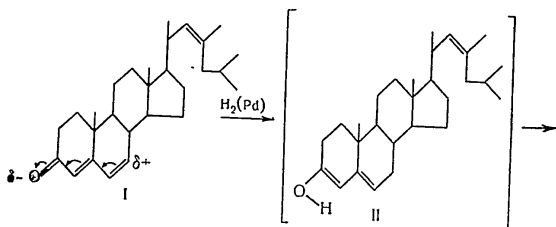
ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ
 $\Delta^{4,6}$ -СТЕРАДИЕНОНОВ-3.
 ПОЛУЧЕНИЕ ЭРГОСТАДИЕН-5,22-ОНА-3
 И ЭРГОСТАДИЕН-4,22-ОНА-3 ИЗ ИЗОЭРГОСТЕРОНА

Г. М. Кадацкий

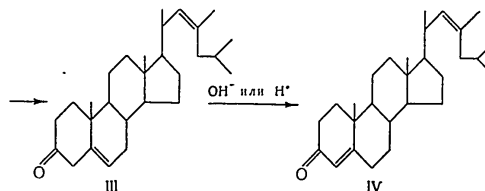
(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
 им. С. Орджоникидзе, Москва)

При получении гормона желтого тела — прогестерона из эргостерина необходимо превратить промежуточное соединение — изоэргостерон (I) (эргостратриен-4,6, 22-он-3) в брасникастерон (IV) (эргостадиен-4,22-он-3). Для этого необходимо насытить одну из сопряженных с кетогруппой двойных связей (Δ^6) изоэргостерона.

При исследовании этой реакции нами было обнаружено, что в случае применения в качестве растворителя пиридина гидрирование останавливалось после поглощения точно 1 моля водорода. Из реакционного раствора был выделен не (IV), а не описанный ранее эргостадиен-5,22-он-3 (III) с выходом выше 90%. Строение последнего подтверждено методом молекулярных вращений, по ультрафиолетовому спектру и изомеризацией в (IV). Изомеризация (III) в (IV) проходит почти количественно при кратковременном* кипячении со спиртовым раствором щавелевой кислоты.



110



Эти результаты дают возможность четко представить механизм гидрирования изоэргостерона.

Высокая селективность гидрирования в пиридине позволяет получать брасникастерон из эргостерона с выходом не 70, а 90% (в 2 стадии).

Работа выполнена под руководством В. И. Максимова.

СИНТЕЗ 14 α -ОКСИТЕСТОСТЕРОНА

Т. Н. Бокова

(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе, Москва)

В развитие работ по изучению влияния заместителей на свойства андрогенных гормонов осуществлено получение синтетическим путем 14 α -окситестостерона, ранее полученного микробиологическим гидроксированием.

Ацетат дегидроэпиандростерона бромированием пиридинтетрабромидом превращался в ацетат 5,6-дибромандростанол-3 β -она-17 и последний окислялся в мягких условиях хромовым ангидридом. После дебромирования цинковой пылью в уксусной кислоте и разделения продуктов реакции образовавшийся ацетат Δ^5 -андростендиол-3 β , 14 α -она-17 подвергался гидролизу и в полученном Δ^5 -андростендиол-3 β , 14 α -оне-17 гидроксильная группа в положении 3 окислялась по способу Оппенауэра. Для защиты кетогруппы в положении 3 Δ^4 -андростендиол-14 α -дион-3,17 кипятился с пирролидином с образованием 3-(N-пирролидил)- $\Delta^3,5$ -андростадиендиол-14 α -она-17 с выходом 90%. Кетогруппа в положении 17 восстанавливалась алюмогидридом лития в растворе тетрагидрофурана. Восстановление проходит стереонаправленно и образуется в основном 17 β -оксигруппа. После гидролиза энаминной группы был получен 14 α -окситестостерон.

Введение оксигруппы в 14 α -положение в соединениях ряда андростана в значительной степени понижает реакционную способность кетогруппы в положении 17.

Работа выполнена под руководством В. И. Максимова.

НОВЫЙ СИНТЕЗ 5-ОКСИТРИПТАМИНА

В. С. Мурашева, Н. П. Суворов

(Всес. научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе, Москва)

5-Окситриптамин (серотонин, энтерамин, тромбостин) — важнейший биогенный амин, обладающий чрезвычайно разнообразным фармакологическим действием. Он находит широкое применение при разнообразных фармакологических и физиологических исследованиях. В клинике он находит применение при лечении некоторых заболеваний крови.

5-Окситриптамин содержится в живом организме в очень небольшом количестве, поэтому его выделение из природных источников практического значения иметь не может. Хотя в литературе описано несколько синтезов 5-окситриптамина, последний до сих пор оставался труднодоступным веществом ввиду многостадийности этих синтезов, зачастую низких выходов и трудностей получения исходных веществ.

Нами осуществлен новый синтез 5-окситриптамина по следующей схеме.

Из диэтилового эфира янтарной кислоты путем конденсации с этилформиатом с последующим гидролизом водой была получена β -формилпропионовая кислота, которая образует *n*-бензилоксифенилгидразон. Нами найдено, что этот гидразон при кипячении со спиртовым раствором сульфосалициловой кислоты превращается в этиловый эфир 3-(5-бензилоксиндиол)уксусной кислоты. Последний без выделения в чистом виде путем кипячения с гидразингидратом в спирте дает соответствующий гидразид. Мы установили, что при нагревании гидразида 3-(5-бензилоксиндиол)уксусной кислоты в спирте со скелетным никелевым катализатором происходит одновременное расщепление связей C—O и N—N с образованием амида 3-(5-оксииндиол)уксусной кислоты. Восстановление последнего алюмогидридом лития дает 5-окситриптамин. Все стадии синтеза проходят с хорошими выходами. Осуществленный нами синтез можно считать препаративным.

По аналогии с синтезом серотонина нами был осуществлен синтез ряда триптаминов.

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛЕТОЧНЫХ ОРГАНОИДОВ РАСТЕНИЙ

Н. М. Снежкян

(Институт биохимии им. А. Н. База АН СССР, Москва)

Совокупность экспериментальных фактов и наблюдений свидетельствует о том, что многие важные биохимические свойства клетки сосредоточены в ее органоидах. Благодаря этому внутри клетки происходит пространственное разобщение биохимических функций. Биохимические свойства клеточных органоидов подвергаются закономерным изменениям в зависимости от условий развития, возрастных особенностей и физиологического состояния организма.

В результате этих изменений в онтогенетическом развитии организма происходит усиление или ослабление тех или иных биохимических процессов, сосредоточенных в различных клеточных органоидах. При выходе из состояния покоя в клеточных ядрах растений происходят существенные сдвиги в ферментативной активности. В структурах типа митохондрий окислительные превращения ди- и трикарбоновых кислот и сопряженное фосфорилирование резко изменяются в зависимости от интенсивности освещения и температуры, при которой выращиваются растения.

Специфические органоиды растительной клетки -- пластиды обладают многогранными биохимическими функциями. В них осуществляются не только процессы фотосинтеза, но и ряд других важных биохимических синтезов и превращений веществ (синтез пептидной связи, фосфолипидов, окисление жирных кислот и другие).

Многогранность биохимических функций пластид обусловливается богатством этих структур белками, энзимами и другими протеидами, а также наличием нуклеиновых кислот. Содержание нуклеиновых кислот пластид закономерно изменяется в процессе развития организма. Разные типы пластид (хлоропласты, хромопласты и лейкопласты) обладают различными био-

химическими свойствами. Так, по данным нашей лаборатории в хлоропластах сахарной свеклы содержится 35,5—41,3% белков, а в лейкопластах корней этого же растения — лишь 15—17,3%. Синтез пептидной связи осуществляется в хлоропластах, а лейкопласты лишены этой способности.

Белки пластид образуют сложный комплекс, взаимодействуя как между собой, так и с другими соединениями: с липидами, нуклеиновыми кислотами, пигментами, углеводами, различными неорганическими элементами и другими веществами.

Пептиды играют важную роль в структурной организации и в проявлении биохимических функций пластид.

Ярко выраженная склонность белков пластид к комплексообразованию создает большие экспериментальные трудности при выделении их в индивидуальном состоянии.

При сочетании различных химических методов с электрофорезом в нашей лаборатории из пластид выделены и охарактеризованы нуклео-, хромо-, глюко- и липопротеиды.

Исследование белков пластид показывает, что они по своему качественному аминокислотному составу не отличаются от белков, входящих в состав других тканей. Качественный состав, естественно, не подвергается изменению в зависимости от условий развития и физиологического состояния организма, но количественный аминокислотный состав белковой молекулы претерпевает существенные изменения. В процессе жизнедеятельности меняются количественные соотношения различных компонентов в протеидах. Это дает основание наметить пути к выяснению причин, которые обуславливают столь высокую каталитическую активность и многогранность биохимических функций пластид.

Особого внимания, как нам представляется, заслуживают те данные, которые характеризуют липондный и липопротеидный состав пластид.

ЭНЗИМАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КЛЕТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ ЗАРОДЫШЕЙ ПШЕНИЦЫ

И. А. Васильева

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Зародыши пшеницы в состоянии покоя и пробуждения лиофильно высушивались, измельчались и дифференциальным центрифугированием делились на три фракции: ядерную, цитоплазматическую и остаточную.

В выделенных фракциях были исследованы нуклеотиды, рибонуклеиновая и дезоксирибонуклеиновая кислоты, а также некоторые ферменты гликолитического, окислительного и нуклеинового обмена.

Так, например, установлено, что ядерная фракция по сравнению с цитоплазматической обладает наибольшей сукцин-дегидразной активностью в состоянии покоя. При прорастании эта активность почти полностью исчезает.

АЗОТИСТЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЛИПОИДОВ ПЛАСТИД

Э. П. Безингер, И. М. Симагова

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Из хлоропластов и лейкопластов различных растений выделен липопротенд. Липиды, связанные с белком, оказались фосфолипидами. Исследование азотистого компонента фосфолипидов показало, что в его составе находятся аминокислоты. Среди аминокислот обнаружены аспарагиновая и глутаминовая кислоты, гликокол, аланин и серин.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -ХРОМОПРОТЕИДА ХЛОРОПЛАСТОВ

С. С. Мелик-Саркисян, С. Я. Френкель

(Институт биохимии им. А. П. Баха АН СССР, Москва,
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Из хлоропластов сахарной свеклы выделен α -хромопротенд, обладающий энзимологической активностью.

В химическом отношении α -хромопротенд отличается сравнительно небольшим содержанием фосфора (0,18%), меньшим сравнительно с другими белками хлоропластов, процентом связанных с ним углеводов и зольных элементов.

При физико-химическом исследовании было показано, что парциальный удельный объем этого белка равняется 0,734 см³/г, а удельный инкремент показателя преломления 0,182 см³/г — величины, характерные для практически чистых белков. Изучение вязкости растворов α -хромопротенда показало, что она обычно велика и составляет $[\eta] = 0,225$ гл/г, т. е. величину, характерную для белков с фибриллярным типом строения молекул. Были определены коэффициенты диффузий этой фракции, по величине отношения которых ($\frac{D_{2m}}{DA} = 1,10$) можно судить, что этот белок является монодисперсным.

Изучение поведения α -хромопротенда в поле ультрацентрифуги показало, что он образует одну границу с $S_{20,w} = 2,5$, что при расчете по формулам Сведберга с подстановкой коэффициентов диффузий дает величину молекулярного веса, равную 40 000. (Все физико-химические исследования проводились с растворами белка в 1%-ном растворе NaOH, pH = 8,0.)

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКИ

М. С. Одицова

(Институт биохимии им. А. П. Баха АН СССР, Москва)

Исследовались нуклеиновые кислоты и нуклеотиды в различных клеточных структурах растений. Нуклеиновые кислоты, и в особенности РНК, подвергаются в них существенным изменениям в зависимости от возраста и физиологического состояния организма. Так, в хлоропластах табака в период цветения содержание РНК снижается более чем в три раза.

Доказано, что количество РНК в тех или иных структурах связано с активностью в них рибонуклеазы. Изучался характер ингибирования рибонуклеазы внутриклеточных структур в растворах никотинамидом

**СИНТЕЗ ПЕПТИДНОЙ СВЯЗИ
В ИЗОЛИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ
РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКИ**

И. И. Филиппович

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

В растительной клетке синтез белка осуществляется на протоплазмных структурах разного типа с различной интенсивностью и своеобразием. Наибольшая скорость включения меченой аминокислоты (C^{14} -глицина) в белки проявляется во фракции митохондрий и микросом. Прирост белка наблюдается только во фракции хлоропластов.

В центрифугате, полученном из гомогената листьев после осаждения структурных элементов, присутствует фактор, ингибирующий процесс энзиматического включения глицина C^{14} в белки структур растительного происхождения и не влияющий на тот же процесс в структурах животной клетки.

Условия синтеза пептидной связи во фракции хлоропластов обнаруживают некоторые отличия от условий, необходимых для синтеза белка в структурных образованиях животной клетки.

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ДИ- И ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
В РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКЕ**

Р. М. Беккина, И. М. Мосолова

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

В растительном организме способностью к окислительному превращению ди- и трикарбонных кислот обладает определенная фракция структур, осаждаемая в интервале от 3000 до 5000 xg.

Эта фракция окисляет различные кислоты цикла Кребса; она не окисляет один пируват, но окисляет его в присутствии малата. Окисление метаболитов цикла Кребса сопровождается связыванием неорганического фосфора. 2,4-Динитрофенол в концентрации 10^{-4} M снимает на 50% поглощение кислорода и полностью подавляет процессы фосфорилирования. Путь окислительных превращений ди- и трикарбонных кислот в изучаемых объектах согласно существующей схеме Кребса подтвержден хроматографическим анализом

ИЗМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ В КЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУРАХ РАСТЕНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В. Я. Калачева

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Отдельные звенья обмена веществ проявляют неодинаковую чувствительность к действию рентгеновского облучения. Одни звенья обмена веществ оказываются сравнительно устойчивыми, в то время как другие легко повреждаются.

Особое внимание было обращено на анализ данных окислительного фосфорилирования в структурных элементах растительной клетки, осаждающихся при 5500 г.

Показано, что процессы окислительного фосфорилирования наиболее легко нарушаются при облучении по сравнению с другими энзиматическими системами.

РОЛЬ ХЛОРОФИЛЛА В СВЕТОВОЙ РЕАКТИВАЦИИ ЦИТОХРОМОКСИДАЗЫ

Е. С. Михайлова, Г. П. Брин

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Исследовалась связь между фотохимической и цитохромоксидазной активностью гомогенатов зеленых листьев. Применен метод торможения цитохромоксидазы суспензий зеленых листьев окисью углерода.

Исследовано влияние окиси углерода на фотохимическую активность — реакцию Хилла, а также возможность реактивации подавленных окисью углерода процессов при действии белого и красного света.

Получены данные о различном реактивирующем действии белого и красного света на подавленную окисью углерода цитохромоксидазную активность суспензий зеленых тканей растений и суспензий, не содержащих хлорофилл.

Установлено, что реактивация цитохромоксидазы, ингибированной окисью углерода, происходит под действием красного света при условии, если суспензия растений содержит хлорофилл.

Таким образом, хлорофилл выступает в качестве необходимого кофактора при световой реактивации цитохромоксидазы

**СИНТЕЗ БЕЛКА В ПОЛОСТНОЙ ЖИДКОСТИ
ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА
ВО ВРЕМЯ МЕТАМОРФОЗА**

Е. Б. Куваева

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

В начале метаморфоза в полостной жидкости тутового шелкопряда обнаруживается значительная активность протенназ, которая к концу гистолиза снижается, а во время гистогенеза и дифференциации сменяется процессами синтеза белковой молекулы.

Энергия, необходимая для синтеза пептидной связи, в первой половине метаморфоза поставляется за счет окисления углеводов полостной жидкости, а на более поздней стадии развития энергия освобождается в результате окисления жиров и жирных кислот.

На стадии наибольшего распада тканей гусеницы, когда снижается интенсивность дыхания, синтез белка активируется добавлением к полостной жидкости донаторов энергии.

**О ПЕПТИДАХ ПОЛОСТНОЙ ЖИДКОСТИ
КУКОЛОК ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА (ВОМ ВУХ МОРИ)**

М. К. Вейнова

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

После удаления из полостной жидкости куколок тутового шелкопряда белков и гликогена, а также низкомолекулярных веществ содержащиеся в остатке полипептиды разделить не удается. После удаления липондов были выделены водорастворимая (I) и водонерастворимая (кислоторастворимая) (II) фракции, содержащие пептиды.

В I фракции хроматографически обнаружено семь пептидов. Установлен качественный аминокислотный состав двух из них (идентифицировано по девяти аминокислот). Помимо пептидов, в этой фракции было обнаружено соединение, содержащее фосфор, устойчивый как к кислотному, так и щелочному гидролизу, а также вещества нуклеотидной природы.

Полипептид, содержащийся во II фракции, разделить пока не удалось, в нем обнаружены и идентифицированы девять аминокислот.

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА

Н. А. Гумилевская

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

В процессе метаморфоза тутового шелкопряда в целой куколке и полостной жидкости обнаружены существенные изменения в содержании различных форм фосфора, нуклеиновых кислот и других азотистых веществ.

Для тканей целой куколочки и полостной жидкости характерна интенсивная минерализация кислоторастворимых фосфорных соединений в период наибольшего гистолиза и начала гистогенеза.

В процессе метаморфоза происходит нарастание нуклеиновых кислот, которое осуществляется за счет синтеза ДНК и сопровождается снижением РНК.

ГЛИКОЛИЗ В КЛЕТОЧНЫХ ФРАКЦИЯХ

Е. А. Пинус

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Изучалось взаимодействие клеточных фракций в связи с процессом гликолиза. Установлено, что примерно половина активности гликолиза гомогената мышц крысы приходится на фракцию конечного центрифугата, получающегося после осаждения всех структур, видимых под фазово-контрастным микроскопом. При добавлении к фракции центрифугата мышц митохондрий, выделенных из печени крысы или из мышц, гликолитическая активность заметно меняется, причем характер влияния митохондрий печени зависит от их концентрации. Большие концентрации митохондрий печени вызывают подавление гликолиза, малые стимулируют его. Установлено, что влияние митохондрий на аэробный и на анаэробный гликолиз одинаково. Митохондрии мышц оказывают только стимулирующее действие. Подавляющее действие митохондрий на гликолиз осуществляется на стадии между глюкозо-6-фосфатом и ГДФ. Стимулирующее действие, очевидно, проявляется после стадии образования глюкозодифосфата.

РЕАКЦИЯ ОБРАТИМОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА, ЕГО АНАЛОГОВ И ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. Красновский

(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Открыта и исследована реакция обратимого фотохимического восстановления хлорофилла и его аналогов, при которой образуются активные фотопродукты, «запасующие» энергию квантов света. Эти фотопродукты обратимо реагируют в темновой стадии реакции с регенерацией исходной молекулы пигмента.

К реакции фотовосстановления способны хлорофилл а и в, протохлорофилл, бактериохлорофилл, соответствующие феофитины, различные порфирины, фталоцианины и их магниевые и цинковые комплексы и другие аналоги и производные этих пигментов. Нам не удалось обнаружить способности к реакциям этого типа у фикобилинов и каротиноидов.

Спектральные свойства продуктов фотовосстановления и скорость их обратных реакций различаются у разных пигментов и в сильной степени зависят от условий кислотно-основного равновесия. Так, например, максимумы поглощения фотовосстановленных форм гематопорфирина могут лежать при 740, 660 и 500 м μ в зависимости от кислотно-основных свойств среды, в которой идет реакция.

В качестве доноров электрона (водорода), приводящих к восстановлению возбужденных молекул пигментов, мы использовали аскорбиновую и диоксималениновую кислоты, цистеин, соединения двухвалентного железа и др. Так, фотовосстановление хлорофилла аскорбиновой кислотой в пиридине приводит к образованию красного фотопродукта.

Экспериментально подтвержден двухступенчатый механизм реакции: возбужденная молекула пигмента воспринимает электрон от молекулы-донора с образованием пары ион-радикалов, затем следует темновая стадия переноса протона. Образующиеся ион-радикалы способны инициировать полимеризацию метил-

метакрилата. В работах В. Б. Евстигнеева в нашей лаборатории образование первичных активных фотовосстановленных форм пигментов было показано с помощью спектральных и электрометрических измерений при низких температурах и других методов.

При освещении красным светом (в максимуме поглощения хлорофилла) тройной системы донор электрона — хлорофилл — акцептор электрона наблюдается сенсibilизированное восстановление молекул-акцепторов. Показано, что в основе фотосенсibilизирующего действия хлорофилла и его аналогов в таких реакциях фотохимического переноса водорода лежит реакция обратимого фотовосстановления: образованная при световом акте реакции активная фотовосстановленная форма пигмента реагирует в темновом акте реакции с молекулой акцептора электрона, приводя к ее восстановлению.

В качестве молекул-акцепторов электрона (водорода) мы использовали широкий круг соединений с величиной окислительно-восстановительного потенциала E_0 от +0,8 до -0,32 в (при pH = 7) — от кислорода до флавинов и пиридиннуклеотидов.

Увеличение свободной энергии системы при реакциях этого типа, служащее мерой «запасания» энергии квантов света, можно приблизительно оценить по величине разности E_0 систем — доноров электрона (аскорбиновая кислота + 0,05 в) и акцепторов электрона (пиридиннуклеотиды — 0,32 в).

Исследование фотохимических реакций хлорофилла в естественном состоянии связи в гомогенатах зеленых листьев показало их способность к подобным реакциям переноса электрона (водорода).

Установление механизма фотосенсibilизирующего действия хлорофилла и его аналогов, в основе которого лежит реакция фотовосстановления пигмента-сенсibilизатора, позволило экспериментально обосновать рабочие гипотезы: 1) об участии хлорофилла в процессах фотохимического переноса электрона при фотосинтезе; 2) об элементарном механизме фотодинамического действия порфиринов; 3) о путях возможного участия порфириновых пигментов в других фотобиологических процессах.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАСПАДА СО-ГЕМОГЛОБИНА

Ю. А. Владимиров

(Московский гос университет им. М. В. Ломоносова)

Изучалась степень фотохимического распада комплекса СО-гемоглобина при освещении светом различных участков спектра. В пленках и в химических «конъюгатах» СО-гемоглобина с красителями была продемонстрирована возможность физической сенсбилизации фотохимического распада комплекса СО-гемоглобина флуоресцирующими красителями, которая обуславливалась миграцией энергии с красителя на гем. Высказывается предположение о том, что в белковых системах возможна миграция энергии между ароматическими аминокислотами и ароматическим аминокислотом на хромофорную группу, протекающая по резонансному механизму. Обсуждается возможность миграции энергии между любыми химическими группами, присоединенными к белку, в частности, возможность энергетического взаимодействия гемов в молекуле гемоглобина.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЕЧНЫХ СТАДИЙ БИОСИНТЕЗА ХЛОРОФИЛЛА В ЖИВЫХ ЛИСТЯХ РАСТЕНИЙ

Ф. Ф. Литвин

(Московский гос университет им. М. В. Ломоносова)

Исследовался процесс образования хлорофилла непосредственно в листьях растений по спектрам флуоресценции листьев при глубоком охлаждении. Обнаружен ряд промежуточных форм протохлорофилла и хлорофилла, образующихся на заключительных этапах его биосинтеза.

Как показали исследования, этот процесс включает в себя как фотохимические, так и темновые (ферментативные) стадии. Кинетика процессов и состояние пигментов в листе связаны с сохранением нативности структур. Особенно значительные изменения состояния наблюдаются при денатурации белков клетки. Измерения спектров флуоресценции в коротковолновой области позволяют судить и о состоянии простетических групп некоторых ферментов.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФИКОЭРИТРИНА

С. В. Конев

(Всес. институт животноводства, Москва)

Исследовались возможные пути переноса энергии внутри молекулы фотосинтетического пигмента красных водорослей фикоэритрина.

Полученные данные позволяют предполагать существование миграции энергии по резонансному механизму между хромофорными группами хромопротенда, а также между его белковым носителем (ароматическими аминокислотами) и эритробилинном.

Обсуждается возможность влияния энергии, поглощаемой небелковой, хромофорной частью пигмента, на белковый носитель. В этой связи рассматриваются явления сенсibilизированной видимым светом термоденатурации и протеолиза.

На основании изложенных экспериментальных фактов и литературных данных предлагаются механизмы и пути энергетических разменов внутри молекулы пигмента, а также объясняется роль изучаемых процессов при фотосинтезе.

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

В. Б. Евстигнеев

(Институт биохимии им. А. И. Баха АН СССР, Москва)

Ранее нами был выяснен механизм обратимого фотовосстановления хлорофилла и его аналогов.

Принимая во внимание свойства первичной восстановленной формы как пол-радикала, обладающего высоким восстановительным потенциалом, можно было предположить, что именно эта форма является промежуточным продуктом обратимого изменения пигмента при его фотосенсibilизирующем действии на окислительно-восстановительные реакции. Это предположение было проверено нами экспериментально.

Показано, что хлорофилл и его аналоги способны к сенсibilизации реакций, идущих с повышением свободной энергии системы, не только при комнатной, но и при низкой температуре, когда образование вторичной протонной формы сильно затруднено.

В случае применения в качестве сенсibilизаторов аналогов хлорофилла, не содержащих магний в центре молекулы, первичная восстановленная форма которых относительно более устойчива, было спектрально установлено, что эта форма может образоваться только тогда, когда акцептор электрона полностью восстанавливается, а в его присутствии сразу исчезает вследствие взаимодействия с ним.

Уменьшение равновесного количества первичной восстановленной формы в присутствии акцептора показано электрометрическими измерениями окислительно-восстановительных потенциалов и электропроводности фотохимически изменяющихся растворов. Отсутствие первичного переноса протона при сенсibilизированных реакциях установлено путем использования дейтерированных восстановителей.

На основании полученных данных можно считать весьма вероятным, что сенсibilизирующее действие хлорофилла и его

аналогов на окислительно-восстановительные реакции в растворах заключается в переносе электрона от донора к акцептору электрона через промежуточное образование «электронной» восстановительной формы сенсibilизатора. Дальнейшее присоединение протона к акцептору является вторичным темновым актом, независимым от сенсibilизатора.

Подобная «электронная» схема сенсibilизирующего действия хлорофилла и его аналогов сближает механизм сенсibilизации этими пигментами в истинных растворах с механизмом сенсibilизации в других состояниях: в коллоидных растворах и в гетерогенных условиях.

Наличие фотохимического обмена электрона на поверхности пигмента с окружающей средой в гетерогенных условиях показано нашими измерениями фотопотенциалов пленок хлорофилла, фталоцианина магния, феофитинов и других пигментов, нанесенных на платиновый электрод.

УЧАСТИЕ МЕТАЛЛОЭНЗИМОВ В ВОССТАНОВЛЕНИИ УГЛЕКИСЛОТЫ РАСТЕНИЯМИ

Е. А. Бойченко, П. П. Захарова

*(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АИ СССР, Москва)*

Применение радиоактивного углерода дало возможность за последние двадцать лет изучить отдельные реакции «пути углерода в фотосинтезе». Было обнаружено, что все разнообразные вещества получаются из одного первичного продукта восстановления углекислоты дальнейшими превращениями в разных ферментативных реакциях. В этих реакциях участвуют многие ферменты, но наибольший интерес представляют те из них, которые осуществляют основную окислительно-восстановительную реакцию — восстановление карбоксильных групп.

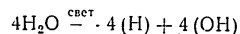
В течение ряда лет, начиная с 1945 г., нами проводилось изучение этой ферментной системы. Она относится к гидрогеназам, группе ферментов, сохраняющих активность в сильно восстановленной среде, близкой к атмосфере молекулярного водорода. Ранее уже были известны гидрогеназы, осуществляющие восстановление углекислоты, у водородных, серных и некоторых других бактерий.

В составе обнаруженной нами гидрогеназы зеленых растений удалось установить две дополняющие друг друга окислительно-восстановительные системы из органических соединений железа и марганца, изменяющиеся в процессе фотосинтеза. Восстановление меченой C^{14} углекислоты происходит после присоединения ее к полнокислоте, содержащей железо и двойные связи. Изучен элементарный состав этой кислоты, входящие в нее функциональные группы и прослежено дальнейшее превращение в процессе фотосинтеза в уроновые кислоты и другие продукты.

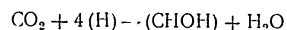
Защита образовавшихся продуктов восстановления от окисления выделяющимся кислородом достигается его поглощением соединением двухвалентного марганца с флавопротенном, бы-

стро окисляющимся на свету. При этом образуется перекись со значением окислительно-восстановительного потенциала, близким к атмосфере молекулярного кислорода. Адсорбция на клеточных структурах делает возможным одновременное прохождение этих реакций, осуществляемых при крайних значениях окислительно-восстановительного потенциала, известных для живых клеток.

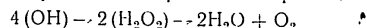
1) Фотохимические реакции с участием пигментов:



2) Ферментативные реакции с участием полнокислоты, содержащей железо:



с участием флавопротеина, содержащего марганец



Действием специфических ферментных ядов можно остановить ту или иную реакцию процесса. Тогда будет происходить только выделение кислорода, как в известной реакции Хилла, без восстановления углекислоты или, наоборот, только восстановление углекислоты без выделения кислорода, как при фотосинтезе с помощью бактерий или некоторых зеленых водорослей, помещенных в анаэробные условия. Дальнейшее изучение этих ферментативных реакций как в растительных клетках, так и вне их поможет открыть пути для массовых синтезов различных органических веществ из углекислоты.

О СТАБИЛЬНОМ ПРЕПАРАТЕ ДИФОСФОРНОКИСЛОГО ЭФИРА ФРУКТОЗЫ, ЕГО ПРАКТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ И О ZSC—НОВОМ ДРОЖЖЕВОМ СТИМУЛЯТОРЕ СЕРДЕЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Б. И. Стенащенко, Л. И. Боброва

(Лаборатория физиологической химии АН СССР, Москва)

Исключительно большое значение фосфатов сахаров, являющихся промежуточными продуктами в многочисленных процессах расщепления и биосинтеза, включая фотосинтез, широко известно. Наше внимание привлек 1,6-дифосфат фруктозы, сильно дециклиризованный и по некоторым данным обладающий биологической активностью.

Разработан метод получения хорошо растворимого в воде стабильного препарата натриевой соли 1,6-дифосфата фруктозы, названного препаратом «Натрий-ДФФ». Метод получения «Натрий-ДФФ» включает следующие этапы: 1) получение бариевой соли ДФФ путем сбраживания сахарозы дрожжами, отравленным толуолом; 2) переведение бариевой соли в натриевую; 3) очистку «Натрий-ДФФ», включая освобождение от пирогенных примесей; 4) стерилизацию фильтрованием через бакфильтры (эта операция имеет особенно большое значение, поскольку нестерильные препараты через 1—2 суток подвергаются бактериальному разложению); 5) ампулирование и в нужных случаях лиофильная сушка. Полученные препараты в виде стерильных 10% водных растворов или сухого препарата могут годами храниться без разложения. Осваивается заводское получение препарата.

Препараты «Натрий-ДФФ» находят применение: в клиниках для выведения из травматического шока и поднятия сердечной деятельности, причем особенно эффективно они действуют после операций на сердце; в клинических лабораториях, особенно для диагностики острых гепатитов (при которых резко возрастает активность альдолазы крови); как исходный продукт для синтеза ряда других фосфатов сахаров: 6-фосфата фруктозы, фосфотриозы, фосфата седогептулезы и др.

Высокое биологическое действие препаратов 1,6-дифосфата фруктозы на сердце, во много раз превышающее активность ряда других фосфорилированных сахаров, привела нас к мысли: не образуется ли при брожении какое-либо другое высокоактивное вещество, быть может, пришивающееся в ничтожных количествах к «Натрий-ДФФ».

Действительно, из дрожжевой ферментационной смеси, а также из препаратов «Натрий-ДФФ» был выделен содержащийся в указанных объектах в виде примеси активный стимулятор сердечной деятельности, названный до полного выяснения строения *Zymostimulator cordis* (ZSC).

Выделение ZSC состоит из: 1) адсорбции на угле и элюции 40% спиртом, содержащим аммиак; 2) фракционирования бариевых солей (ZSC содержится в бариевых солях, выпадающих при pH = 8,5); 3) перевода бариевой соли ZSC в натриевую; 4) очистки хроматографией на бумаге в 77% спирте. Пятно, поглощающее ультрафиолетовый свет и имеющее $R = 0,68$, содержит ZSC. При извлечении таких пятен получается препарат, однородный при повторных хроматографических опытах в разных системах растворителей.

По своей химической природе ZSC является N-гликозидом, уридиновым производным. В ультрафиолетовом свете он имеет максимум поглощения при 260 мк, причем этот максимум полностью снимается обработкой бромом. При pH = 2 отношение $\frac{E_{280 \text{ мк}}}{E_{260 \text{ мк}}} = 0,39$; $\frac{E_{250 \text{ мк}}}{E_{260 \text{ мк}}} = 0,79$. В гидролизате, получаемом при

действии 45% HClO_4 , хроматографически обнаруживается уридил. Реакция на пентозу, по Массарту, с орцином (после бромирования) положительная ZSC содержит фосфор, причем кислотолабильного фосфора содержится половинное количество по отношению к общему органическому фосфору. Реакция образования медного комплекса (по Капутто и др.) свидетельствует о соседнем расположении двух свободных гидроксильных групп в остатке пентозы. Все приведенные факты указывают, что ZSC — соединение, близкое или тождественное уридиндифосфату (УДФ). В настоящее время мы проводим работу по идентификации ZSC с УДФ (полученным Лелуаром в 1950 г. другим методом), а также изучение биологической активности УДФ, действие которого на сердце не известно.

ZSC в разведении 1 : 100 000 восстанавливает работу изолированного сердца лягушки, амплитуда сокращений которого была резко снижена длительной перфузией рингеровским раствором.

Выделение и практическое применение ДФФ, ZSC и других фосфатов сахаров и их N-гликозидов, особенно типа мононуклеотидов и их производных, несомненно является многообещающей областью биохимии и смежных наук.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИГЛЮКОЗИДОВ ТИПА ДЕКСТРАНА ЭНЗИМАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Л. Розенфельд

(Лаборатория физиологической химии АН СССР, Москва)

Расшифровка тонкого строения разветвленных полигликозидов стала возможной лишь тогда, когда для изучения их структуры наряду с химическими методами исследования стали применять энзиматический метод. Так, с помощью ферментов, катализирующих в молекулах полисахаридов распад конечных α 1,4 связей, а также ферментов, расщепляющих связи ветвлений (α 1,6 связи), удалось установить длину внутренних и наружных цепей в молекулах различных гликогенов.

Строение полигликозидов типа декстранов до настоящего времени изучено недостаточно детально. Предлагаемые рядом авторов схемы строения молекул декстранов условны и не основываются на экспериментальных данных.

Недавно в животных тканях нами был обнаружен фермент α 1,6 декстрангликозидаза, отщепляющий конечные глюкозные остатки от молекул декстранов до мест ветвлений с образованием глюкозы и «остаточного» декстрана. Связи ветвлений в молекулах декстранов (α 1,4 и α 1,3 связи) недоступны действию фермента.

Расщепляемость различных препаратов декстранов α 1,6 декстрангликозидазой различна и зависит от степени ветвления и длины концевых ветвлений молекул.

Мы исследовали расщепляемость α 1,6 декстрангликозидазой препаратов клинического декстрана, характеризующихся примерно одинаковой степенью полимеризации. Макродекса — шведского препарата декстрана, интрадекса — английского, полиглюкана — польского и полиглюкина советского препаратов клинического декстрана.

Одновременно определялось содержание α 1,6 гликозидных связей в декстранах методом периодатного окисления.

Было найдено, что полиглюкан и макродекса содержат при-

мерно одинаковые количества α 1,6 связей (87—88%), однако расщепляемость их α 1,6 декстранглюкозидазой различна. Таким образом, при одинаковой степени ветвления они отличаются длиной паружных ветвей молекул, а именно: у макродекса паружные ветви значительно длиннее, чем у полиглюкана.

Исследование различных препаратов советского декстрана — полиглюкина — также позволило установить различия в их расщепляемости декстранглюкозидазой.

Ввиду того, что с особенностями строения связаны иммуногенные свойства некоторых декстранов, а длина концевых ветвей молекул играет существенную роль в процессе их комплексобразования с белками, возможность выяснения некоторых особенностей строения различных декстранов с помощью α 1,6 декстранглюкозидазы представляет несомненный интерес.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФУНКЦИЙ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ АДРЕНАЛИНА И АДРЕНАЛИНОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

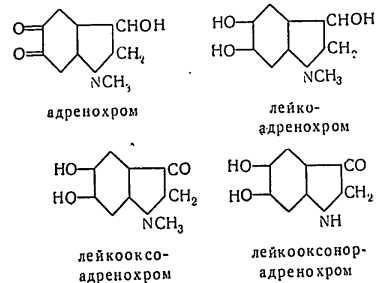
А. М. Утевский

(Украинский институт экспериментальной эндокринологии, Харьков;
Харьковский медицинский институт)

Для выяснения структуры и свойств промежуточных продуктов окисления адреналина и адреналиноподобных веществ большое значение имеет исследование одного из продуктов «хинондного» превращения адреналина, так называемого «флуоресцирующего продукта»

Нашими предыдущими исследованиями, проведенными совместно с В. О. Осипской, было показано, что при образовании «флуоресцирующего продукта» замыкается боковая цепь адреналина. При этом возникает соединение дигидроиндоловой или индоксилановой природы, близкое по своим свойствам к так называемому лейкоадренохрому.

Наша работа по изучению строения «флуоресцирующего продукта» (получение его не только из адреналина, но и из



норадреналина, а также из адреналона и норадреналона и другие данные) позволила расшифровать его строение. Нашими исследованиями показано, что «флуоресцирующий продукт» окисления адреналина — это лейкококсадренохром, а «флуоресцирующий продукт» окисления норадреналина — лейкокосонорадренохром (А. М. Утевский и В. О. Осинская).

На основании изучения строения «флуоресцирующего продукта» и условий его образования из адреналина и норадреналина В. О. Осинская разработала метод дифференциального определения адреналина, норадреналина, адренохрома и норадренохрома. При изучении содержания адренэргических веществ в различных тканях животного организма с помощью этого метода было найдено, что в большей части исследованных тканей содержится обычно не адреналин, а норадреналин и вещества со свойствами продуктов окисления адреналина. Эти обнаруженные нами в тканях животного организма «продукты окисления адреналина» по ряду свойств соответствуют адренохрому, но оказываются более стабильными, чем адренохром при окислении.

Было найдено также, что в сердце животных (кроликов) норадреналин в основном находится в связанном с белками состоянии. Определенную роль в этом связывании гормона-медиатора играют липопротеиды (М. П. Барц). Показано также влияние симпатических нервных импульсов на «протеидизацию» норадреналина и зависимость этого процесса от присутствия кортикостероидов.

Наши исследования показали, что при «хиноидном» превращении адреналина и адреналиноподобных веществ образуется несколько обратимых окислительно-восстановительных систем: адреналин \rightleftharpoons дегидроадреналин; лейкоадренохром \rightleftharpoons адренохром; лейкококсадренохром \rightleftharpoons коксадренохром. Исследования, проведенные нами совместно с М. Ю. Гайсинской по изучению влияния адреналина и норадреналина, а также промежуточных продуктов их превращения на окислительные процессы, показали, что в процессах обмена адренэргических веществ образуются соединения, обладающие окислительными и антиоксидантными свойствами.

Выявление биокаталитических свойств у некоторых промежуточных продуктов окисления адреналина позволяет под новым углом зрения подойти к проблеме участия гормонов и медиаторов в биологическом катализе в ферментативных процессах. Успехи витаминологии в деле обнаружения ряда витаминов в составе коферментов побудили эндокринологов к аналогичным поискам различных гормонов в составе коферментов, а гормонов белковой природы — среди апоферментов. Поиски эти до настоящего времени не увенчались успехом. Современные пред-

ставления об участии гормонов в ферментативных процессах могут быть охарактеризованы следующими основными положениями: 1) гормоны не обладают каталитическим действием *in vitro*, подобным действию ферментов, и не являются ферментами, апоферментами или коферментами; 2) гормоны не оказывают закономерного влияния на изолированные, высокоочищенные ферменты; 3) действие гормонов на ферменты обычно закономерно проявляется только в том случае, когда фермент связан с другими биокolloидами, «встроен» в различные клеточные структуры.

Исследования биокаталитических функций промежуточных продуктов обмена гормона-медиатора (адреналин, норадреналин) позволяют ставить вопрос о возможной коферментоподобной роли подобных соединений. В связи с этим возникают новые аспекты в проблеме участия гормонов в биологическом катализе в ферментативных процессах. Изучение этих вопросов является одной из актуальных и перспективных областей исследования в пограничных проблемах эндокринологии и ферментологии.

БИОСИНТЕЗ АЛКАЛОИДОВ ТАБАКА В СВЯЗИ С АЗОТИСТЫМ ОБМЕНОМ

М. Я. Ловкова

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Особенностью метаболизма табачного растения является первичный синтез в его корнях никотина. Во время роста растения никотин передвигается в листья, где происходит его аккумуляция и частичное превращение.

Проведено исследование состава алкалоидов и аминокислот, синтезируемых в корнях разных видов табака.

Установлены некоторые закономерности между наличием аминокислот и природой самих алкалоидов. Так, глутаминовая кислота и пролин, являющиеся предшественниками никотина, синтезируются в корнях табака наряду с никотином в больших количествах. В корнях другого вида табака, в котором синтезируется анабазин, глутаминовая кислота не найдена, а пролин содержится в виде следов; отсутствует также и триптофан.

БИОГЕНЕЗИС ГЛЮКОАЛКАЛОИДОВ КАРТОФЕЛЯ

А. Р. Гусева, В. А. Пасешниченко

(Институт биохимии им. А. П. База АН СССР, Москва)

Методом меченых атомов изучался биогенезис глюкоалкалоидов картофеля. Радиоактивная уксусная кислота, добавленная в питательную среду, используется ростками и черенками картофеля для образования соланина и чаконина, при этом радиоактивная метка в чаконине почти в два раза выше, чем в соланине. Максимальная радиоактивность обнаруживается в глюкоалкалоидах через двое суток, после чего она падает.

Как в ростках, так и в черенках картофеля глюкоалкалоиды образуются без участия корня.

В нормальных условиях освещения меченый углерод из $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{O}_2\text{H}$ внедряется в основном в аглюконовую часть глюкоалкалоидов, в темноте же меченый углерод из уксусной кислоты входит как в аглюконовую, так и в сахарную часть глюкоалкалоидов.

Полученные данные указывают на участие глюкоалкалоидов в обмене веществ растения.

ЗНАЧЕНИЕ БИОГЕОХИМИИ В РАЗВИТИИ НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ В БИОХИМИИ

В. В. Ковальский

*(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)*

Сравнительное изучение изменчивости обмена веществ у животных и человека, проявляющихся в различных биогеохимических провинциях, облегчает установление причин эндемий и разработку мероприятий, предупреждающих их развитие.

Нами изучены эндемические гипо- и авитаминозы V_{12} у животных в нечерноземной биогеохимической зоне, где почвы бедны кобальтом. Сравнительное изучение показало, что синтез витамина V_{12} у животных осуществляется особенно успешно в условиях геохимических провинций черноземной зоны, где содержание и соотношение отдельных химических элементов в почвах, водах, растительных кормах наиболее близки к удовлетворяющим потребности животного организма. В провинциях, содержащих избыточное количество кобальта (Азербайджанская ССР), синтез витамина V_{12} совершается несколько слабее, чем в черноземных провинциях. Недостаточное усвоение меди, обусловленное недостатком меди или избытком свинца и молибдена в среде (Дагестан), приводит к ослаблению синтеза окислительных ферментов и демиелинизации центральной нервной системы у ягнят, что вызывает неkoordinированные движения и параличи у животных (энзоотическая атаксия). Установлено, что в биогеохимических провинциях нечерноземной зоны, бедных йодом, распространение эндемического увеличения щитовидных желез и зоба коррелируется с недостатком кобальта (В. В. Ковальский) и недостатком молибдена (В. В. Милославский). Интересные изменения минерального обмена в костной ткани наблюдаются у животных и человека в урских биогеохимических провинциях (Читинская и Амурская области). Здесь в почвах, водах, кормах, пищевых продуктах содержится меньше кальция и больше стронция и бария. Это приводит к сме-

щению соотношений между кальцием, стронцием и барием в костной ткани, к деформации костей и суставов, к карликовому росту животных и человека. Избыток никеля (провинция Актобинской области) вызывает помутнение роговицы глаза у ягнят и телят и распространение «никелевой» слепоты. В провинции, обогащенной бором (Сев.-Зап. Казахстан), наблюдается накопление бора в организме животных (нарушается борвывделяющая функция почек), снижение активности протеолитических ферментов кишечника и заболевание «борными» энтеритами. В провинциях с избытком молибдена (Армянская ССР) у животных и человека усиливается синтез ксантиноксидазы и образование мочевой кислоты, что обуславливает заболевание людей «молибденовой» подагрой.

Геохимические факторы (избыток или недостаток в среде определенных химических элементов) вызывают изменения в обмене веществ и даже появление эндемий у животных и человека в различных биогеохимических провинциях. Основой влияния геохимической среды на организм обычно служит недостаточный или избыточный синтез в организме естественных биологически активных металл- или металлоид-органических соединений.

РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СВЯЗИ С ИХ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И ПУТИ ИХ ВОЗДЕЙСТВИЯ

О. К. Добролюбовский

(Одесский сельскохозяйственный институт)

В наших опытах обнаружено взаимосходное влияние соединений Zn и Cd на окислительно-восстановительный потенциал и на связанные с ним окисляемость и йодвосстанавливающую способность тканей, накопление отдельных сахаров, а также активность таких ферментов, как аскорбиноксидаза, полифенолоксидазы и пероксидаза. Так, если активность аскорбиноксидазы составляла там 10,9, то микроэлемент Zn (в количестве 0,005 мг $ZnSO_4$ на куст) оказал положительное влияние, увеличив эту активность до 24,5. Аналогичное воздействие наблюдалось и у микроэлемента Cd, повысившего активность аскорбиноксидазы в листьях также до 24,5. Интересно, что такой рост активности ферментов отмечался для дозировки соли Cd^{2+} в 100 раз меньшей. Активность пероксидазы у листьев контрольных кустов под влиянием солей Zn^{2+} и Cd^{2+} составляла соответственно 87,2, 111,7 и 95,2 мг окисленной аскорбиновой кислоты, что подтверждает указанную закономерность.

В одно из опытов, где не применялись микроэлементы, количество фруктозы в ягодах винограда составляло 8,47%, а в случае Zn^{2+} и Cd^{2+} — 9,1 и 10,05%. При этом отношении количества фруктозы к глюкозе, повышение которого столь хорошо характеризует степень зрелости ягод, было у контрольных кустов 0,82, а в случае применения микроэлементов — 0,96 и 0,98. Микроэлементы взаимосходно влияют на динамическое равновесие: фруктоза \rightleftharpoons глюкоза, сдвигая его в сторону фруктозы. Подобных примеров множество.

Аналогичные явления наблюдаются для различных растительных объектов под воздействием исследованных нами микроэлементов, находящихся в четвертом большом периоде системы Д. И. Менделеева, — соединений Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Так,

содержание аскорбиновой кислоты в листьях винограда в середине периода вегетации составляло 57,2 мг%, а при применении соли Cr^{3+} — 110,2 мг%, соли Mn^{2+} и Co^{2+} — 81,8 и 74,2 мг%. Интересно также, что влияние на организм оказывает не специфика данного иона, а его валентность (или его координационное число).

СОДЕРЖАНИЕ

А. Е. Браунштейн. Механизм действия пиридоксальных ферментов и их классификация	3
Л. А. Шуклина, В. Н. Орехович, В. Б. Спиричев, Чн Чжен-у. Обратимое действие ацилазы	7
К. Т. Порошин. Присоединение аминокислот и пептидов к белковым молекулам	9
Е. С. Чаман. Синтез и свойства α -замещенных α -аминокислот	11
М. М. Ботвинник, В. И. Остославская, С. М. Аваева. Ферментативный синтез оптически деятельных пептидов фенилаланина из гликолевого эфира карбобензоксид, 1-фенилаланина	13
Л. Н. Акимова. О синтезе бензил-карбобензоксид-пептидов	16
С. Е. Северин. Природные дипептиды, их свойства, распространение и биологическое значение	17
М. С. Резниченко. О природе N- и C-концевых групп некоторых растительных белков	19
В. Л. Кретович, А. А. Бундель, М. Р. Фрашер, Н. В. Боровикова. Участие гидроксилamina в синтезе аминокислот в растениях	20
М. А. Прокофьев, З. А. Шабарова, Л. А. Филиппова. Аминоацильные и пептидные производные нуклеотидов и нуклеозидов	22
С. Ю. Юнусов. Исследования по выделению и установлению строения алкалоидов растений Средней Азии	24
О. С. Отрощенко, А. С. Садыков. Изучение строения и химических превращений алкалоидов растений Средней Азии	26
З. Ф. Исмаилов. Исследование алкалоидов рода <i>Thalictrum</i>	27
Г. П. Сидякин. Алкалоиды цельнолиственного	29
А. Х. Абдуазимов. Исследование алкалоидов растений рода <i>Ungernia</i>	30
Н. В. Плеханова. Исследование сорного растения триходесма седая	31
С. Т. Акрамов. Алкалоиды рода <i>Lolium</i>	33
П. Х. Юлдашев. Исследование алкалоидов <i>Vinca erecta</i> Rgl. et Schmalh	34
	151

Н. Г. Синилова, М. Я. Тропп. Новые методы выделения кристаллических алкалоидов спорыньи	35	кова Образование аминокислот при ультрафиолетовом облучении растворов формальдегида и аммонийных солей	75
Ю. М. Хохлова. Получение в чистом виде антибиотика лонгициорина	37	Г. А. Деборн. Белково-липидные комплексы и их энзиматическая активность	76
А. Р. Ветчинкин. Методы выделения естественных органических красящих веществ	38	В. И. Воробьев. Исследование кинетики некоторых ферментативных реакций под давлением	77
А. С. Хохлов, В. М. Байкина, Чи Чан-цин, С. М. Мамнофе, З. Т. Силицына, Д. М. Трахтенберг, Л. В. Черенкова. Новая аппаратура для метода противоточного распределения и опыт ее применения	40	А. Г. Пасынский. О зависимости между тепловой и ультрафиолетовой денатурацией белков	79
Н. К. Абубакиров, В. А. Масленникова. Исследование в области сердечных гликозидов	42	М. Ф. Мережинский, Л. С. Черкасова. Витамины в развитии адаптации животного организма	80
В. Т. Чернобай. Выделение сердечных гликозидов из семян джуга <i>Cochlosoma olitorius</i> L.	44	А. Н. Белозерский. Полифосфаты, их образование и значение для процессов развития некоторых низших организмов	81
Н. П. Максютин. Исследование фурукумаринов семян пастернака. Получение нового лекарственного препарата пастиначина	45	И. С. Кулаев. Изучение полифосфатно-рибонуклеиновых комплексов из <i>Aspergillus niger</i>	82
А. П. Прокопенко. Получение и химическое исследование фурано-хромонов амми зубной	47	Л. П. Гаврилова, А. С. Спири. Физико-химическое изучение инфекционной рибонуклеиновой кислоты вируса табачной мозаики	83
А. С. Садыков. Комплексное химическое изучение веществ, выделенных из хлопчатника	48	С. О. Урысон. Изучение нуклеотидного состава дезоксирибонуклеиновых кислот высших растений	84
Л. И. Кургульцева. Участие сахаров в биологическом синтезе хлопковой целлюлозы	50	М. Н. Любимова, Ф. С. Файн. Характеристика нуклеотидного компонента дезаминазы мнзина	85
Т. К. Чумбалав. Химическое исследование дубильных растений Казахстана	51	Д. Л. Фердман, С. Ф. Эпштейн. Об обновлении компонентов молекулы аденозинтрифосфорной кислоты	86
С. М. Манская, Л. А. Кодица. Лигнин ископаемой и современной древесины	53	Г. И. Зайцева. Электрофоретическое изучение белковых компонентов азотобактера в зависимости от вида, возраста культуры и источника азотистого питания	87
В. Н. Сергеева, З. Н. Крейцберг, Л. Н. Можейко. К вопросу о путях образования лигнина в живом растении	55	Г. В. Сухов. Изотопно-кинетический метод исследования углеродного обмена у растений	88
Х. К. Рауд, Э. Б. Рямет. Новый метод очистки сырого скипидарного масла от сернистых соединений	57	Н. А. Андреева. Обмен фолиевой кислоты в растениях	89
Н. А. Преображенский. Синтетические исследования в области алкалоидов	59	И. К. Сарычева. Синтетические исследования в области липидов	90
Р. П. Евстигнеева. Синтез алкалоидов ипекакуаны	61	Г. И. Самохвалов. Исследования в области синтеза витамина А, каротиноидов и других терпеноидов	91
А. Д. Кузовков. Изучение строения алкалоида зонгорина	62	Ж. А. Красная, И. Н. Назаров. Конденсация ацетата β-циклоцетрала с 1-этоксинпропеном	95
Г. В. Лазурьевский. Синтезы на основе скарсола	65	В. М. Березовский. Исследование путей синтеза алло- и изоаллоказинов	97
З. Г. Исасва, Б. А. Арбузов. О восстановлении бициклических терпеновых оксидов	67	И. М. Лиснянский. Исследования в области синтеза витамина В ₁	100
М. Н. Колосов. Изучение путей синтеза тетрациклинов	68	Н. А. Юдаев. Данные о биосинтезе кортикостероидов	102
Э. И. Будовский, Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Е. С. Северин, Н. К. Кочетков. Синтез физиологически активных веществ на основе гидроксамовых кислот	69	Н. Н. Суворов. Синтез кортизон-ацетата из соласодина	104
Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Э. И. Будовский, Е. С. Северин, Н. К. Кочетков. Синтез циклосерина и его аналогов	71	А. М. Халецкий, А. Н. Рудакова, Е. В. Ксенофонтова, М. В. Васильева, К. А. Мещерская. Изучение реакционной способности β-ситостерина	106
А. И. Опарин. Ферментативные процессы в коацерватных каплях	73	И. В. Торгов, Г. П. Верховлетова. Синтез некоторых производных D-гомоострона	108
Н. С. Гельман. Ферментативное окисление в структурных элементах бактериальной клетки	74	Г. М. Кадатский. Избирательное гидрирование Δ ^{4,6} -стероидено-	153
Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, А. И. Гребенни-			

нов-3. Получение эргостадиев-5,22-она-3 и эргостадиев-4,22-она-33 из изоэргостерона	110
Т Н. Бокова. Синтез 14 α -окситестостерона	112
В С. Мурашева, Н. Н. Суворов. Новый синтез 5-окситриптамина	113
Н. М. Сисакян. Биохимические свойства клеточных органелл растений	114
Н. А. Васильева. Энзиматическая активность клеточных фракций зародышей пшеницы	116
Э Н. Безингер, И. М. Симакова. Азотистые компоненты липондов пластид	117
С. С. Мелик-Саркисян, С. Я. Френкель. Некоторые физико-химические свойства α -хромопротенда хлоропластов	118
М. С. Одицова. Нуклеиновые кислоты в структурных образованиях растительной клетки	119
И. И. Филиппович. Синтез пептидной связи в изолированных структурах растительной клетки	120
Р. М. Беккина, И. М. Мосолова. Окислительные превращения ди- и трикарбоновых кислот в растительной клетке	121
В. Я. Калачева. Изменение окислительного фосфорилирования в клеточных структурах растений при радиационном воздействии	122
Е. С. Михайлова, Г. П. Брнн. Роль хлорофилла в световой реактивации цитохромоксидазы	123
Е. Б. Куваева. Синтез белка в полостной жидкости тутового шелкопряда во время метаморфоза	124
М. К. Вейнова. О пептидах полостной жидкости куколок тутового шелкопряда (<i>Bombyx mori</i>)	125
Н. А. Гумилевская. Нуклеиновые кислоты тутового шелкопряда	126
Е. А. Пинус. Гликолизы в клеточных фракциях	127
А. А. Красновский. Реакция обратимого фотохимического восстановления хлорофилла, его аналогов и производных	128
Ю. А. Владимиров. Изучение фотохимического распада СО-гемоглобина	130
Ф. Ф. Литвин. Исследование конечных стадий биосинтеза хлорофилла в живых листьях растений	131
С. В. Конев. Изучение фотохимических свойств фикозантрина	132
В. Б. Евстигнеев. О механизме фотосенсибилизирующего действия хлорофилла и его аналогов	133
Е. А. Бойченко, Н. И. Захарова. Участие металлоэнзимов в восстановлении углекислоты растениями	135
Б. Н. Степаненко, Л. Н. Боброва. О стабильном препарате дифосфорнокислого эфира фруктозы, его практическом применении и о ZSC — новом дрожжевом стимуляторе сердечной деятельности	137

Е. Л. Розенфельд. Исследование строения полиглюкозидов типа декстрана энзиматическим методом	139
А. М. Утевский. Исследование строения и функций некоторых продуктов окисления адреналина и адреналиноподобных веществ	141
М. Я. Ловкова. Биосинтез алкалоидов табака в связи с азотистым обменом	144
А. Р. Гусева, В. А. Пасешничко. Биогенезис глюкоалкалоидов картофеля	145
В. В. Ковальский. Значение биогенохимии в развитии новых направлений в биохимии	146
О. К. Добролюбский. Роль микроэлементов в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева и пути их воздействия	148

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда:
М. И. Мительман и В. И. Холмское

Сдано в набор 17/IX 1958 г. Подп. в печать 29/X 1958 г.
Формат бум. 60X92¹/₄. Печ. л. 9,75. Учетно-изд. л. — 6,1.
Т-09991. Тираж 3000. Изд. № 3602. Тип. зак. 951

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР,
Москва, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР,
Москва, Шубинский пер., д. 10

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда:
М. И. Мительман и В. И. Холматов

Сдано в набор 17/IX 1958 г. Подп. в печать 29/IX 1958 г.
Формат бум. 60x92/16. Печ. л. 9,75. Учетно-изд. л.—6,1.
Т-09991. Тираж 3000. Изд. № 3602. Тип. зак. 961

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР,
Москва, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР,
Москва, Шубинский пер., д. 10

VIII



СЕКЦИЯ
ИСТОРИИ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии

*Рефераты докладов
и сообщений*
№ 17

СЕКЦИЯ
ИСТОРИИ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1958

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
НАУЧНОЙ РАЗРАБОТКИ ИСТОРИИ ХИМИИ

П. А. Фигуровский

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

В настоящее время в мировой литературе нет курса истории химии, удовлетворительного в качестве элементарного учебника или пособия-справочника для систематического изучения развития химии.

Основные недостатки большинства трудов по истории химии — современных и более старых следующие: 1) неправильное построение курсов и очерков, ограничивающее и даже исключающее рассмотрение развития химии в связи с последовательным прогрессом производительных сил, науки и техники и, наконец, в связи с общественным развитием. Поэтому содержание большинства изданий не отвечает в достаточной степени требованиям научного изложения истории химии; 2) буржуазно-националистические тенденции западноевропейских авторов, полностью или частично игнорирующих достижения науки и практики восточноевропейских и неевропейских народов; 3) игнорирование в курсах и очерках вклада в развитие химии русских и советских ученых, а также отдельные искажения фактов и недостаточная документированность выводов.

Ограничение задачи историко-химических трудов чисто фактологическим материалом, без всяких обобщений и попыток вскрыть закономерности в развитии науки, делает такие курсы мало интересными.

Историю науки лишь тогда можно считать наукой, когда она преследует задачи теоретико-познавательные и объединяет в стройное целое факты, идеи, доказательства, выводы и обобщения. Поэтому основная задача истории химии — это научное исследование, а не литературный труд.

Выходящая у нас обширная литература по истории химии в значительной части может рассматриваться в лучшем случае как подготовительная, собирательная литература, как введение

к научному исследованию. Правда, у нас, как и в других странах, наблюдается сейчас переход от работ по истории фактов к работам по истории проблем. В этом — некоторый шаг вперед.

Главная проблема, стоящая перед историей химии, — это создание обобщающих трудов по истории химии в целом и по истории развития отдельных химических наук. Уже одна эта задача требует решения ряда вопросов: 1) научной периодизации развития химии, отражающей специфические черты и логику накопления химических знаний; 2) решения вопроса об истоках химических знаний; 3) научного, объективного освещения возникновения и развития главных химических проблем и важнейших периодов в развитии химии (эпоха возрождения, теория сродства, теории флогистона, «химическая революция», история атомистики, история возникновения и развития главных направлений современной химии и т. д.); 4) научной разработки истории химии в дореволюционной России и в СССР; 5) установления и изучения связей и взаимодействия химии в ее развитии с ростом производительных сил, прогрессом техники, науки и культуры и другими общественными явлениями и др.

Подготовка к созданию таких обобщающих трудов должна вестись по линии исследований и монографического освещения истории крупнейших химических проблем и издания разнообразных материалов подготовительного характера. В их числе важное значение имеет выпуск сочинений классиков науки на русском языке, научных биографий, публикаций документов (со строгим отбором), создание справочных трудов, картотек и т. д.

Особо важное значение при этом приобретают подготовительные работы по истории отечественной химии, истории химии в СССР, а также работы, освещающие важнейшие направления развития химии за последние десятилетия.

Таким образом, перед историками химии нашей страны стоят весьма широкие задачи. Их выполнение в чисто литературном или компилятивном плане совершенно недостаточно.

В настоящее время значительно расширилось число ученых, занимающихся различными вопросами истории химии. Представляется необходимым координировать работу таким образом, чтобы по возможности исключить случайные и второстепенные темы и объединить основные силы вокруг важнейших и первостепенных работ и главнейших вспомогательных тем. Такая координация должна осуществляться Секцией истории химии Национального объединения советских историков естествознания и техники.

В нашей стране в настоящее время особенно большое значение придается подготовке и выпуску справочных материалов по истории химии (библиографические указатели, хронологические таблицы и пр.), а также учебников по истории химии для университетов и педагогических институтов. Одновременно необходимо значительно расширить работы по монографическому освещению основных проблем истории химии, особенно истории русской и советской химии.

О НОВЫХ АРХИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА, КАСАЮЩИХСЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

В. М. Кедров

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

В течение последних десяти лет (с 1949 по 1958 г.) в различных архивах страны, прежде всего в Музее-архиве Д. И. Менделеева при Ленинградском университете, было обнаружено, расшифровано, систематизировано и отчасти опубликовано большое число рукописных материалов, касающихся истории открытия и последующей разработки периодического закона Д. И. Менделеевым. С хронологической точки зрения и со стороны анализа содержания самих документов и их места в истории науки эти материалы можно разделить на четыре группы.

1. *Материалы, относящиеся ко времени подготовки открытия периодического закона (1855—1868 гг.)*. Сюда относятся материалы первых двух диссертаций Менделеева («Изоморфизм» и «Удельные объемы»), записи лекций по химии, читавшихся в конце 50-х и начале 60-х годов, наброски статьи «Опыт теории пределов органических соединений» (1861 г.) и различного рода выписки, касающиеся атомных весов элементов и систем элементов Дюма и Ленсена, которые, по словам Менделеева, оказали на него влияние в части поисков зависимости свойств элементов от атомного веса. Особое место по важности занимают первоначальные планы «Основ химии», составленные в 1868 г. и, возможно, в начале 1869 г., в канун открытия периодического закона, которое совершилось именно в процессе написания «Основ химии».

2. *Материалы, относящиеся ко дню открытия закона (17 февраля 1869 г.)*. Сюда относятся наиболее ценные, раскрывающие историю данного открытия, материалы: первые заметки, сделанные на обороте письма Ходнева; две неполные таблички элементов; карандашный список атомных весов, перешедших затем на карточки для раскладывания «химического

пасьянса»; полная черновая таблица элементов, отразившая процесс открытия закона и создания «Опыта системы элементов»; беловая таблица «Опыта», отправленная в типографию в тот же день. Эти материалы в сопоставлении с другими источниками дают возможность восстановить ход открытия и проникнуть в творческую лабораторию ученого.

3. *Материалы, относящиеся ко времени завершения сделанного открытия (1869—1871 гг.)*. Сюда относятся рукописи, в которых отразился процесс доведения открытия до его логического завершения (до выводов об изменении атомных весов ряда малоисследованных элементов; предсказания свойств еще не открытых элементов; распространения периодического закона на другие области химии, в частности, на комплексные и вообще молекулярные соединения, например гидраты). Значительная часть этих материалов опубликована в т. I «Научного архива» Д. И. Менделеева. Сюда же относятся многочисленные лабораторные записи хода и результатов экспериментальных исследований, посвященных отдельным группам элементов и проводившихся параллельно тому, как излагался материал об элементах этих групп во второй части «Основ химии»; в 1871 г. эти работы касались поисков экзалиция и анализа редкоземельных элементов в целях определения их места в системе. Эти материалы объясняют нам причину перехода Менделеева в конце 1871 г. от химических исследований к физическим (изучение разреженных газов, среди которых он предполагал найти гипотетический «эфир» — легчайший химический элемент, дающий якобы ключ ко всей системе элементов и разъясняющий, возможно, природу тяготения (веса)).

4. *Материалы, относящиеся к последующей разработке периодического закона (1872—1906 гг.)*. Это — наименее исследованная часть менделеевского архива. Сюда относятся рукописи, касающиеся проверки и подтверждения на практике истинности закона, переписка с зарубежными учеными, участвовавшими в этой проверке, особенно с Б. Ф. Браунером (Прага), взявшим на себя задачу проверки и подтверждения периодического закона в самых трудных его пунктах. Сюда же относятся первые отклики Менделеева на открытие инертных газов, попытки определения для них места в периодической системе, отклики на открытие радиоактивности и превращаемости элементов; критические заметки по адресу спиритуализма и энергетиков, которые пытались использовать новые физические открытия во вред естествознанию и материализму.

Перед историками химии стоит задача довести до конца разбор и публикацию громадного научного наследия великого химика. После выхода в свет в 1953 г. т. I «Научного архива» ныне подготовлен к изданию т. II, содержащий эксперименталь-

ные работы Менделеева 1869—1871 гг. Работа по подготовке остальных двух томов, посвященных периодическому закону (т. III — Труды 1872—1906 гг. и т. IV — Труды 1855—1868 гг.), пока еще не развернулась. В 1958 г. выходит в свет книга автора данного сообщения «День одного великого открытия», посвященная анализу некоторой части архивных материалов Д. И. Менделеева. Готовятся другие работы. Необходимо обеспечить завершение в течение ближайших двух-трех лет всей работы по изданию трудов и рукописей Д. И. Менделеева, касающихся периодического закона.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Берлиц, С. Р. Рафигов

(Лаборатория анизотропных структур АН СССР, Москва)

Развитие химии высокомолекулярных соединений нельзя рассматривать в отрыве от развития материальной культуры и производительных сил общества; оно было также теснейшим образом связано с общим уровнем развития фундаментальных наук и, прежде всего, органической химии.

При учете всех этих факторов историю развития химии высокомолекулярных соединений можно разделить на четыре основных этапа.

1. Начальный период развития общих представлений о высокомолекулярных соединениях охватывает период до 70-х годов XIX в.

В этот период происходило постепенное внедрение природных полимеров в различные области деятельности человека. С развитием ремесел, а затем и промышленности появляются простейшие, но все усложняющиеся приемы переработки природных высокомолекулярных соединений (изготовление бумаги из целлюлозы, выделяемой из различных растений, дубление кожи, переработка и вулканизация каучука, крашение шелка, шерсти и хлопка, беление тканей, изготовление и применение лаков из природных смол. В связи с потребностями переработки природных полимеров начинается усиленное изучение их состава (элементарный анализ), пиролитическое и гидролитическое расщепление высокомолекулярных соединений на простейшие составляющие и расшифровка состава каучука и целлюлозы, получение первых производных целлюлозы — нитроцеллюлозы и т. д.

В 1830 г. Берцелиусом было введено понятие о полимерии. Отсутствие структурной теории и достаточного экспериментального материала не позволило еще создать общетеоретические положения о строении и специфичности свойства полимерных веществ.

2. Второй этап охватывает период с 70-х годов XIX в. до 20-х годов XX в. Этот период характеризуется бурным развитием различных отраслей промышленности и соответственно резким расширением применения полимерных материалов. Особо большое значение приобретает каучук, используемый для пневматических шин и ряда военных нужд. Расширяется производство нитроцеллюлозы для получения бездымного пороха, целлулоида, искусственных волокон, лаков.

В этот период получает распространение эбонит — первая пластмасса в современном смысле, создаются фенольно-альдегидные смолы, белковые пластики.

Химия и многие отрасли технологии высокомолекулярных соединений развиваются на основе теории строения органических соединений Бутлерова. Усиливается интерес к изучению химического строения и реакций природных высокомолекулярных соединений (Бушарда, А. М. Настюков, Г. М. Гесс); в работах А. М. Бутлерова, Бушарда, Манассе, И. Л. Кондакова, С. В. Лебедева, Бекеланда, А. М. Настюкова, Г. С. Петрова, Луньяк и др. находят отражение вопросы синтеза полимеров и изучения реакций полимеризации и поликонденсации. Складываются представления о составе и макромолекулярном строении природных и синтетических полимеров (А. М. Бутлеров, И. Л. Кондаков, Пуммерер и др.). Создаются экспериментальные методы определения молекулярных весов полимеров.

3. Третий этап охватывает период с 20-х по 40-е годы XX в. В течение этого периода происходят резкое увеличение потребности в синтетических каучуках и синтетических смолах для различных целей, вызванное, с одной стороны, развитием авиации, автостроения, электротехники и радиотехники, с другой, — неравномерным распределением природных высокомолекулярных соединений (каучук, целлюлоза); появление производства СК, пластмасс, ионообменных смол; начало организации промышленного производства синтетических волокон; бурное развитие методов синтеза; цепная реакция Н. Н. Семенова и реакции полимеризации; работы Карозерса и теория поликонденсации; совместная полимеризация; развитие работ по синтезу различных классов полимеров и изучению физико-химии растворов полимеров (Штаудингер, Марк); применение физических и физико-химических методов исследования высокомолекулярных соединений; развитие физики полимеров и становление взглядов на строение и физическую структуру полимерных веществ (Штаудингер, Марк, Флори, Александров, Кобеко, В. А. Каргин, З. А. Роговин и др.).

4. Четвертый период — с 40-х годов до настоящего времени. Развитие скоростной и реактивной авиации, радиолокации, электроники, атомной энергии, ракетной техники предъявляет

к полимерным материалам все возрастающие требования. Это стимулирует бурное развитие работ по созданию методов, позволяющих получать полимерные материалы с заранее заданными свойствами. Решение этих задач делается возможным благодаря: 1) созданию новых областей химии полимеров на стыке химии, физико-химии и механики (механо-химия полимеров), химии и физики (радиохимия высокомолекулярных соединений); 2) развитию новых методов синтеза полимерных веществ (стероспецифическая полимеризация, привитая и блоксополимеризация); 3) развитию синтеза новых классов органических, элементоорганических и неорганических полимеров.

Широкое практическое использование полимеров в различных условиях эксплуатации стимулирует развитие работ по исследованию механизма процессов старения и деструкции высокомолекулярных соединений.

Всестороннее развитие химии полимерных веществ поднимает на более высокий уровень биохимию, биологию и ряд других областей знания. Начинаются работы по синтезу высокомолекулярных полипептидов и биологически активных высокомолекулярных соединений. Методы полимерной синтетической оплодотворяют органический синтез (полимеризационная и поликонденсационная теломеризация).

Историческими решениями майского пленума ЦК КПСС об ускорении развития химической промышленности и, особенно, производства синтетических материалов перед химией высокомолекулярных соединений поставлены новые задачи.

НЕОПУБЛИКОВАННЫЕ ПРОГРАММЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО ИЗУЧЕНИЮ РАСТВОРОВ

А. В. Сторонкин, Р. Б. Добротин

(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

При ознакомлении с наследием Д. И. Менделеева в области изучения растворов поражает широта и глубина охвата проблемы. Однако работы Менделеева явились лишь небольшой частью обширной программы по изучению растворов, которая им намечалась.

О содержании менделеевской программы можно составить себе некоторое представление по опубликованным работам ученого. Но наиболее полно судить о широте замыслов Менделеева можно лишь изучая его рукописное наследие. При этом особый интерес представляют заметки в записных книжках и специальная программа по изучению растворов, вклеенная в рабочую тетрадь 1884—1887 гг.

Основной задачей, которую ставил Менделеев перед исследователями в области растворов, была задача изучения по возможности большего числа свойств различных растворов. Менделеев указывал на важность изучения таких свойств, как электропроводность, вязкость, упругость пара, расширение при нагревании, кристаллизация, оптические свойства и т. п.

Важной задачей Менделеев считал изучение неводных растворов. В своих записках Менделеев перечисляет ряд неводных растворов, особое внимание уделяет аммиаку как растворителю и растворам взаимодействующих веществ (спирты и кислоты).

В заметках Менделеева встречаются проекты опытов с коллоидными растворами неорганических окислов и сульфидов, а также белковых веществ.

Наконец, немало внимания уделяет Менделеев таким вопросам, как критическая температура растворов и смешиваемость газов при высоких давлениях в процессе кристаллизации.

ВЗГЛЯДЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА НА СМЕШАННЫЕ (ИЗОМОРФНЫЕ) КРИСТАЛЛЫ И ОТКРЫТИЕ ИМ НОВОГО ВИДА ИЗОМОРФИЗМА

В. П. Барзаковский

(Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград)

При определении изоморфизма Д. И. Менделеев подчеркивал, что говорить о полном изоморфизме двух химических соединений можно лишь в том случае, если, помимо сходства кристаллической формы и химического состава, эти вещества обладают способностью совместно кристаллизоваться с образованием однородных кристаллов. Менделеев обращал главное внимание на выяснение природы таких кристаллов, видя недостаточность учения об изоморфизме, развитого Митччерлихом, который ограничивался лишь рассмотрением различных кристаллов, сходных по форме и составу.

Уже в диссертации «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (Соч., т. 1, 1855 г., стр. 7—137) Менделеев рассматривал две возможные трактовки смешанных кристаллов и изоморфных рядов. Можно принимать: 1) что при образовании сложного изоморфного кристалла происходит замещение некоторых составных частей в одном веществе другими атомами и группами или же 2) что в изоморфный кристалл целиком входят два изоморфных вещества, составляющих такой кристалл. В 1855 г. Менделеев придерживался второго взгляда, не противоречащего атомической теории. Он писал, что «... мы должны признать соединение двух составных атомов, т. е. обеих солей или целых соединений, в один сложный» (Соч., т. 1, Л., 1937, стр. 30), но и в этой работе, а особенно в магистерской диссертации «Удельные объемы», разбирал замещения при образовании изоморфных кристаллов.

Особенно интересна интерпретация Менделеевым изоморфных кристаллов силикатов. К тому времени среди силикатов было известно много минеральных видов, сходных по кристал-

лической форме, но отличающихся по составу. Менделеев доказывал, что в силикатах должно происходить замещение кремнезема другими окислами, и не соглашался с Лораном, который ограничивал замещения только окислами вида RO и R_2O_3 . Но Менделеев возражал и против взглядов Шерера и Раммельсберга, допускавших, что кремнезем, в том или ином количественном соотношении, просто замещает глинозем. В 1856 г. Менделеев высказал чрезвычайно важное и глубоко правильное положение: «...глинозем замещает одновременно и часть кремнезема, и часть окислов RO » (Соч., т. 25, Л.—М., 1952 г., стр. 194). Сравнивая два изоморфных минерала из полевошпатовой группы, Менделеев доказал, что здесь происходит замещение пары кремний — калий парой алюминий — кальций. Менделеев показал и другие случаи таких сложных замещений и, как легко видеть, предугадал новый вид изоморфизма, названный много лет спустя гетеровалентным или компенсационным изоморфизмом. Впервые мысли об этом виде изоморфизма были опубликованы в книге «Стеклоянное производство» в 1864 г. (Соч., т. 17, Л.—М., 1952, стр. 47—401). Однако эти высказывания Менделеева остались незамеченными. Открытие нового вида изоморфизма имело громадное значение для установления рядов элементов с последовательно изменяющимися химическими свойствами.

Развивая свои представления об изоморфизме силикатов, Менделеев принял, что эти соединения можно рассматривать как состоящие из двух частей: постоянной, содержащей обязательно кремнезем и не подвергающейся изоморфным замещениям, и переменной, которая может замещаться в соответствии с правилами замещений, установленными Менделеевым в 1856 г.

В лекциях по теоретической химии 60-х годов Менделеев подробно разбирает второй из указанных выше взглядов на изоморфные кристаллы (смещение целых частиц), называя здесь такие изоморфные кристаллы растворами. Хотя Менделеев имел предшественников в этом отношении (Эйнбротт, Франкенгейм, Абашев и др.), но он наиболее обоснованно доказал, что «изоморфные смеси суть не что иное, как растворы одного тела в другом» (Научн. архив Д. И. Менделеева, ЛГУ, П-А-17-19-1, стр. 38).

Мы видим, что Менделеев при рассмотрении изоморфных кристаллов совершенно ясно понимал, что их можно трактовать двояко: или с точки зрения явления замещения, или рассматривать как взаимные растворы целых соединений (молекул). Такой двойственный взгляд на изоморфные кристаллы мы находим и в современных нам книгах (см., например, А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, 2-е изд., М., 1956).

РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В РАЗВИТИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ В РОССИИ (60—80-е ГОДЫ XIX в.)

А. А. Екимов

(Музей-архив Д. И. Менделеева
при Ленинградском гос. университете им. А. А. Жданова)

История возникновения и развития производства минеральных смазочных масел в России неразрывно связана с именем Д. И. Менделеева. Это положение столь же неоспоримо, как и то, что благодаря трудам Д. И. Менделеева были созданы научные основы производства смазочных масел. Однако нет правильного представления об исторической обстановке, времени, характере и силе этого влияния, давшего столь большие результаты в развитии данной отрасли производства.

Менделеев начал изучать возможности получения и очистки смазочных масел с 1863 г.; в его программу работ на заводе в Сурахах входит и этот вопрос, сформулированный в задании В. А. Кокорева «употребление в дело остатков». Этот вопрос продолжает интересоваться Менделеева в течение 60-х годов и, особенно, во время поездки на Парижскую международную выставку 1867 г. В этот период (включая и начало 70-х годов) его влияние на отдельных научных деятелей (А. А. Летний и др.), а также предпринимателей (В. А. Кокорев, В. И. Рагозин и др.) уже было значительным.

Было бы, конечно, неправильно объяснять рост этой отрасли производства, сложившейся уже к концу 70-х годов, только действительностью научных советов Д. И. Менделеева.

Эти советы Д. И. Менделеева основывались на понимании им особенностей тяжелой русской бакинской нефти и перспектив ее рентабельного использования в капиталистической промышленности в условиях механизации производства и развития средств механического транспорта.

Было еще одно серьезное обстоятельство, обычно опускаемое историками технологии производства смазочного масла в России, серьезно влиявшее на развитие производства смазочных масел. Обложение осветительных масел акцизом (с 1873 г.) влияло отрицательно на их производство и сбыт. В то же время свобода от акциза содействовала развитию производства смазочного масла из мазута и созданию новых более совершенных предприятий, рассчитанных на экспорт продукции. В частности, изучение «Рагозинского дела» по архивным материалам свидетельствует о большом значении этого фактора.

**РАБОТЫ СОТРУДНИКОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМУ ПОДТВЕРЖДЕНИЮ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
(1870—1873 гг.)**

А. А. Макареця

*(Музей-архив Д. И. Менделеева
при Ленинградском гос. университете им. А. А. Жданова)*

Разрабатывая вопросы, связанные с положением элементов в периодической системе, Д. И. Менделеев столкнулся с необходимостью уточнить некоторые свойства элементов, в основном составляющих теперешние дополнительные подгруппы (U, Se, Zr, V). В его рабочей тетради 1870 г. (Д. И. Менделеев, Научный архив, т. 1, 1953) вместе с различными сведениями об элементах и их соединениях, а также результатами опытов можно найти и целый ряд общих соображений, которые определяли направление работ его сотрудников. Это, прежде всего, относится к указаниям на недостаточность теории атомности для отнесения элемента к той или иной группе периодической системы, необходимость изучения конкретных свойств элементов, внимание к индивидуальным свойствам элементов.

Работы его сотрудников этого периода связаны с экспериментальным подтверждением периодического закона, т. е. выяснением связи свойств элементов с их положением в периодической системе элементов. Такого рода работы и были выполнены в лаборатории С.-Петербургского университета Г. Г. Густавсоном (1870—1873 гг.) и А. Л. Потылицыным (1871 г.).

Имеющиеся в настоящее время в нашем распоряжении материалы архива Г. Г. Густавсона свидетельствуют о том, что в январе 1868 г. Густавсон, ранее занимавшийся вопросами органической химии, начинает, по-видимому, изучать литературу по общей и неорганической химии.

Но особенный интерес представляют его рабочие тетради начала 70-х годов. Они являются хорошим дополнением к ма-

териалам архива Д. И. Менделеева (частично опубликованным, частично готовящимся к печати), связанным с работами Д. И. Менделеева по периодическому закону. Так же как тетради Д. И. Менделеева, они полны записей с изложением свойств элементов: в сентябре 1870 г. большое внимание было уделено металлам группы платины, затем двойным соединениям различных элементов, большое место занимает изучение вопросов о формах соединений, причем изложение ведется в соответствии с системой элементов Д. И. Менделеева, а в конце следуют выписки из «Основ химии».

После такой предварительной подготовки Г. Г. Густавсоном была выполнена работа по изучению взаимодействия хлоридов В, Si, Ti, As, Sb с Сb; в ней была показана связь предела, до которого доходит равновесие реакции, с положением элементов в периодической системе (1871—1873 гг.).

Примерно в это же время были начаты исследования взаимного вытеснения оксидов магnezияльной группы. Их проводил другой ученик Д. И. Менделеева — А. Л. Потылицын, бывший тогда еще студентом. В упомянутой выше тетради Д. И. Менделеева имеется запись, из которой видно, что первые работы были проведены в апреле и октябре 1871 г. (взаимодействие $ZnCl_2$ с HgO). Проанализировав результаты этих первых опытов, Д. И. Менделеев пишет о необходимости исследовать теперь реакции с MgO и CdO , «и тогда закон ясен». Эти вопросы были изучены А. Л. Потылицыным и была показана связь предела протекания реакций с положением элементов в периодической системе.

Интересно, что работы Г. Г. Густавсона касались протекания реакций в отсутствие воды, а работы А. Л. Потылицына были проведены в водных растворах. Известно, что в дальнейшем Д. И. Менделеев обращается к изучению газов. Таким образом, работы Г. Г. Густавсона и А. Л. Потылицына были не только первыми работами, показавшими «зависимость чисто специальных реакционных способностей от величины атомного веса и от такого основного свойства их, которое выражено в формах их соединений» (Д. И. Менделеев), но и важной вехой во всей программе работ, намеченных Д. И. Менделеевым.

ЛЕКЦИИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 1857—1867 гг.

(по неопубликованным материалам)

В. А. Кротков

(Музей-архив Д. И. Менделеева при Ленинградском гос. университете им. А. А. Жданова)

В 1857 и 1861—1867 гг. Д. И. Менделеев читал в С.-Петербургском университете лекции по теоретической химии. Сохранившиеся программы (1857 г.), рукописные конспекты (1857 и 1861 гг.), литографированные издания (1862 и 1864 гг.) и записи, сделанные слушателями (Г. Г. Густавсон, 1862—1863 гг.), дают возможность судить о построении и содержании этого курса лекций и об его эволюции.

По своему содержанию курс лекций по теоретической химии был тесно связан с различными работами Д. И. Менделеева предшествующих лет («Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу», «Удельные объемы» и др.). В этих лекциях содержатся и отчасти разрабатываются также идеи, нашедшие затем свое развитие в более поздние годы в «Основах химии», в работах Д. И. Менделеева по изучению растворов и при исследовании упругости газов.

В частности, в лекциях по теоретической химии 60-х годов Д. И. Менделеев впервые формулирует свои представления о неразрывной связи определенных химических соединений с неопределенными (такими, как растворы, изоморфные смеси, металлические сплавы, силикаты), доказывая их химическую природу.

В лекциях по теоретической химии мы встречаем, по-видимому, первое сопоставление атомных весов химических элементов различных групп, сделанное Д. И. Менделеевым (конспект лекций 1861 г.), что представляет несомненный интерес для истории открытия периодического закона.

В лекциях широко освещаются труды многих ученых (Жерара, Лорана, Канницаро, Дюма, Берцеллуса, Бертолле, Праута и др.) и в ряде случаев дается их оценка.

В целом лекции по теоретической химии 1856—1867 гг. представляют собой важнейший материал для характеристики начального периода научной и педагогической деятельности Д. И. Менделеева.

ТРУДЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В ОБЛАСТИ МЕТРОЛОГИИ И ИХ РАЗВИТИЕ В РАБОТАХ СОВЕТСКИХ МЕТРОЛОГОВ

Г. Д. Бурдун

(Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, Москва)

На протяжении всей своей деятельности Д. И. Менделеев придавал большое значение измерениям. Он писал: «Наука начинается... с тех пор, как начинают измерять; точная наука немислима без меры» и «В природе — мера и вес — суть главные орудия познания...» (Соч., т. 22, Л.— М., 1950, стр. 217).

Еще в первый период своей деятельности при выполнении работ «О частичном сцеплении некоторых органических жидких соединений», «О соединении спирта с водой» и др. Д. И. Менделеев уделял большое внимание метрологическим принципам исследований, усовершенствованию методики измерений, анализу погрешностей.

Он выступил на заседании Русского физико-химического общества с предложением температурной шкалы с одной основной точкой. Как известно, в 1954 г. Десятая генеральная конференция по мерам и весам установила термодинамическую шкалу температур с одной реперной точкой (тройной точкой воды).

Последние 15 лет жизни Д. И. Менделеев работал в созданной им Главной палате мер и весов. Под его непосредственным руководством было выполнено значительное число метрологических работ, из которых можно отметить следующее: возобновление основных прототипов русских мер, исследование и усовершенствование весов, определение удельного веса воды и воздуха, начало работ по определению ускорения силы тяжести.

Советские метрологи продолжают развивать метрологические работы Д. И. Менделеева.

В работах по подготовке к переходу на новое определение метра через длину световой волны используется штрихо-конце-

вая платиноиридиевая мера, созданная по предложению Д. И. Менделеева.

Во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева созданы точные метрологические весы для сличения эталонов массы с погрешностью не свыше 0,001—002 мг.

В Харьковском государственном институте мер и измерительных приборов проведены обширные работы по исследованию колебаний маятников, завершающие исследования данного вопроса, начатые Д. И. Менделеевым.

Известные работы Д. И. Менделеева по составлению таблиц плотностей спирто-водных растворов продолжены на более широкий диапазон температур.

В 1956 г. завершены многолетние исследования по определению ускорения силы тяжести для пункта Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии, начало которым положил Д. И. Менделеев. Определена с высокой степенью точности одна из основных метрологических констант.

Больших успехов добились советские метрологи в разработке аппаратуры для воспроизведения международной шкалы температур, а также расширении ее пределов.

В настоящее время важнейшими работами советских метрологических институтов является разработка новых, более совершенных эталонов единиц физических величин, основанных на атомных постоянных (метра — через длину световой волны, секунды — через время колебаний молекул и атомов, электрических и магнитных единиц — через гиромагнитное отношение протона). Переход на эти эталоны дает возможность независимого воспроизведения принятых единиц измерения в отдельных лабораториях.

РАБОЧИЕ ТЕТРАДИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО ПИРОКОЛЛОДИЮ

А. Я. Авербух, Т. С. Кудрявцева

(Музей-архив Д. И. Менделеева
при Ленинградском гос. университете им. А. А. Жданова)

В 1890 г. Д. И. Менделеев был привлечен Военным и Морским министерствами к решению вопросов усовершенствования технологии производства бездымного пороха. Сразу же, не ожидая открытия специальной лаборатории, Менделеев начал энергичные исследования в университете, в результате которых был открыт пироколлодий и найдены способы его получения.

Полученный Менделеевым новый вид нитроклетчатки в то время являлся непревзойденной основой для производства бездымного пороха.

Исследования в области нитрации и стабилизации полученного продукта и разработку на его основе пироколлодийного пороха Д. И. Менделеев продолжал со своими помощниками в Научно-технической лаборатории морского ведомства.

В музее Д. И. Менделеева при ЛГУ хранятся девять рабочих тетрадей с собственноручными записями великого ученого. Эти тетради (1890—1893 гг.) включают 158 листов текста.

Среди записей имеются условия нитрации, разработанные Менделеевым, наброски схем процессов и аппаратов и различные мысли и идеи дальнейшей переработки пироколлодия в бездымный порох и последующего совершенствования порохового производства.

Из этих записей в тетрадях за 1890—1891 гг. необходимо отметить идеи Менделеева о обезвоживании пироксилина спиртом, улавливании растворителя, укреплении кислотных смесей различными водоотнимающими средствами, примене-

нии различного целлюлозного сырья и многие другие, оказавшие решающее влияние на технологию порохового производства.

Значение этих собственноручных записей Д. И. Менделеева, не опубликованных до настоящего времени, тем более велико, что они дают неоспоримое право закрепить приоритет русской науки в решении основных научных и технических проблем пороходелия.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ИЗУЧЕНИИ ИСТОРИИ НАУКИ, ТЕХНИКИ
И МАТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ
(НА ОПЫТЕ ИСТОРИИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ)**

И. Л. Значко-Яворский

*(Ленинградское отделение
Института истории естествознания и техники АП СССР)*

Письменные источники очень слабо отражают предисторию и ранний период развития различных отраслей науки, техники и материальной культуры, в них много неясностей, противоречий, искажений и ошибок. Они нуждаются в серьезном корректировании и дополнении экспериментальными исследованиями вещественных исторических источников. Экспериментальное изучение археологических находок, архитектурных памятников, материалов, продукции и отходов старинных производств и т. д. является важнейшим, наиболее надежным средством историко-технологического и археологического исследования. Исчерпанность основных письменных источников наряду с их тематической ограниченностью и субъективностью изложения определяет важное, иногда превалирующее значение археологических источников и экспериментального их изучения также и для определенных разделов исторической науки.

Подобное положение характерно для истории производства и применения цемента и его предшественников. Всестороннее исследование строительных растворов и вяжущих веществ прошлого имеют наряду с историческим также и практический интерес. Они облегчают реставрацию и сохранение памятников культуры, позволяют использовать проверенный временем опыт прошлого в текущей строительной практике. Они содействуют уточнению теоретических представлений о процессах твердения и коррозии вяжущих, что имеет отношение к проблеме долговечности бетонных и железобетонных сооружений и экономии цемента.

Нами совместно с Я. Г. Беликом и В. Т. Иллиминской проводится комплексное химическое, петрографо-минералогическое и физико-механическое исследование растворов и вяжущих прошлого из различных районов страны. Первым объектом систематического изучения являются растворы древних сооружений Крыма — многовековой (с VII в. до н. э.) арены развития и смены разнообразных строительных традиций многих народов. Местная творческая переработка некоторых из них явилась основой для строительной культуры древней Руси и других славянских стран.

Установлено использование с V—IV вв. до н. э. жирной и тощей воздушной и гидравлической известей, с гидравлической добавкой — цемянкой (с III в. до н. э.) или без нее, с явным учетом условий службы растворов. Обнаружено применение в то же время карбонатных заполнителей для приготовления известково-карбонатных и смешанных растворов (бетона). До настоящего времени этот прогрессивный даже по современным представлениям прием относят к XII в., а сознательное применение гидравлической извести связывали с XVIII в. н. э.

Изучение новообразований при длительном твердении растворов VI в. до н. э.—XVIII в. н. э. свидетельствует о завершении первичных физико-химических процессов твердения (включая карбонизацию извести) и о продолжающихся часто до сих пор, иногда тысячелетиями, последующих процессах взаимодействия первичных новообразований с углекислым газом воздуха. Выделяемый при карбонизации гидросиликатов кальция гель кремнезема в определенных условиях выполняет полезную для прочности раствора функцию. При длительном твердении раствора происходит взаимодействие вяжущего с так называемыми инертными заполнителями, также содействующее прочности раствора.

Выяснено сходство исходных составов древнейших ольвийских растворов V—I вв. до н. э. (известь: заполнители) и растворов многочисленных сооружений последующих времен на территории нашей и других стран. Сопоставление состава и прочности растворов Ольвии, средневековой Руси и России XI—XVII вв., Риги и Таллина XIII—XIX вв., Петербурга XVIII в. и др. дает отчетливое представление о влиянии рода и количества извести и активных заполнителей (добавок) на свойства растворов, в том числе их долговечность и воздухоустойчивость.

Исследование первого русского гидравлического цемента, изготовленного из искусственной сырьевой смеси в 1825 г. Егором Челиевым, позволило установить характеристику этого вяжущего, приближающегося к теперешнему романцементу, относительное место изобретателя среди современных ему уче-

ных и техников, а также значение его работы в общем развитии производства цемента.

Регулярные экспериментальные исследования вещественных исторических источников комплексными группами различных специалистов с использованием новейших методов должны явиться важнейшим средством при изучении истории науки, техники и материальной культуры, а иногда и основой для постановки специальных исследований с целью практического использования опыта прошлого.

СТЕКЛОДЕЛЕНИЕ У СЛАВЯН В ДОМОНГОЛЬСКОЕ ВРЕМЯ (ДРЕВНЯЯ РУСЬ, ПОЛЬША И БОЛГАРИЯ)

М. А. Безбородов

(Академия наук БССР, Минск)

Вещественные памятники материальной культуры прошлого являются, как известно, одним из главных источников для изучения истории техники, поскольку письменные свидетельства о состоянии техники и научных знаний древнего мира или раннего средневековья почти вовсе отсутствуют.

Стекло принадлежит к древнейшим материалам, созданным человеком, и насчитывает, по имеющимся ныне данным, по крайней мере 5000 лет.

Наиболее распространенный способ изучения стеклянных изделий — это исследование их формы, стиля и декорировки. Однако этих способов изучения недостаточно не только для описания стекла как продукта техники, но и как предмета материальной культуры. Только всестороннее исследование его всеми доступными ныне методами, которые находятся в распоряжении естественных наук, и в первую очередь химии и физики, может дать полное представление о нем. Среди разных методов исследования особенно большую ценность имеет полный химический количественный анализ, дающий химический состав стекла и позволяющий делать выводы о сырьевых материалах и технологии производства, устанавливать локальные и хронологические особенности изучаемого стеклянного предмета и даже высказывать догадки о культурных и торговых связях между разными народами.

Современные знания о составе и технике производства древних и раннесредневековых стекол, основанные на строго научных исследованиях и дающих объективные характеристики их, пока весьма ограничены. Археологическая технология стекла находится еще в самом зачаточном состоянии.

Мало или почти ничего не известно до сих пор о химических составах венецианских, сирийских, позднеегипетских, ви-

зантийских, персидских, бемских, германских, французских и других исторических группах стекол.

В 1950 г. в Научно-исследовательской лаборатории силикатов и стекла Белорусского политехнического института (в Минске) было начато химическое, физическое и технологическое изучение древнерусских стекол домонгольского времени. Позже лаборатория расширила область своих исследований и занимается стеклами Средней Азии, Кавказа, а также Польши, Болгарии и Венгрии.

На основании 500 анализов стекол различных стран (датируемых временем от 1500 г. до н. э. по X в. н. э.), опубликованных в литературе и имеющихся в распоряжении лаборатории, дана их химическая классификация с подразделением на группы по составу.

Значительное число стекол принадлежит к группе изготовленных по «античному рецепту». К ним относятся египетские, ассирийско-вавилонские, индийские, с о. Крита, византийские и римские. До X в. н. э. стеклоделы изготавливали натриевые стекла, позже, в Европе, начинается производство калиевых стекол.

Самостоятельное русское стеклоделие зарождается в Киеве в конце X в. До этого времени Русь получала стеклянные изделия с Юга или Востока. Наиболее типичные самобытные древнерусские стекла — свинцово-кремнеземные и калиево-свинцово-кремнеземные; из них изготавливались: посуда, мозанка, бусы, браслеты и оконные стекла. Свинцово-кремнеземные стекла обнаружены также в Польше (в других странах они пока нигде не обнаружены). Анализы русских и польских свинцово-кремнеземных стекол часто очень сходны, а в некоторых случаях практически почти тождественны. Важно отметить, что на Руси и в Польше изготавливались стекла, которые не производились в других странах.

Болгарские стекла изготавливались по античному рецепту.

Исследования древних и раннесредневековых русских, польских и болгарских стекол домонгольского времени, а также находки самих стеклоделательных мастерских на Руси, в Польше и в Болгарии свидетельствуют о том, что восточные, западные и южные славяне имели собственное стеклоделие и изготавливали стекла как по античному рецепту, так и отличные от них и неизвестные в Западной Европе.

ИСТОРИЧЕСКИЙ МЕТОД И ХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В ИСТОРИКО-НАУЧНОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Ю. С. Мусабеков

(Ярославский технологический институт)

Научное исследование, как известно, должно начинаться с изучения истории вопроса. Значение историко-научного метода неодинаково в различных отраслях знания и в разные стадии развития наук. В географических, геологических науках, а также в астрономии изучение истории науки приводило к крупным открытиям. В экспериментальных науках, как физика и химия, роль историко-научного подхода к решению проблем несколько иная. Но и в этих областях естествознания изучение истории науки имеет большое значение для глубокой разработки научных проблем. Наиболее яркими примерами этого рода могут служить некоторые труды С. Канницаро, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева, В. И. Вернадского и др.

С. Канницаро в середине прошлого столетия в процессе исторического исследования различных представлений об атомах и молекулах пришел к своему атомно-молекулярному учению, легшему в основу всего последующего развития химии (после международного съезда 1860 г. в Карлсруэ). А. М. Бутлеров пришел к теории химического строения путем критического анализа всех предшествующих односторонних взглядов на «конституцию» органических соединений. Он говорил: «К понятию о химическом строении привела историческая необходимость... Отвергать необходимость гипотезы химического строения значит игнорировать свидетельство истории» (Избр. работы по органической химии. М., 1951, стр. 456). Историческим методом Бутлеров широко и успешно пользовался и в ряде своих более поздних трудов и в полемиках выступлениях.

Аналогичный путь критического исторического анализа взглядов своих предшественников прошел и Д. И. Менделеев. Единая геохимическая концепция у В. И. Вернадского также

30

возникла в результате историко-научного анализа трудов предшественников и т. д.

Естественно, что и в настоящее время глубокая разработка историко-научных проблем приводит к новым естественнонаучным результатам. В этом — сила историзма в области естествознания.

Длительное время отдельные авторы используют химический эксперимент для более глубокого изучения отдельных вопросов истории науки и техники. Еще М. Бергто не только изучал и переводил папирусы, но и кропотливо анализировал археологические находки. Благодаря такому подходу М. Бергто удалось проследить начальный период развития химии: зарождение практической химии и алхимии на Востоке, у египтян и вавилонян, перемещение ее через Иудею в Грецию, к арабам и итальянцам и, наконец, к алхимикам Западной Европы. М. Бергто собрал новый материал и о других народах древней культуры: китайцах, индийцах, иранцах.

Для восстановления утерянных рецептов, для выяснения природы красок, эмалей, силикатных изделий химический анализ применялся до и после М. Бергто (работы Д. де Монтани, И. Е. Забелина). Этот метод историко-химических изысканий используется с успехом в наше время рядом советских и зарубежных ученых (П. М. Лукьянов, М. А. Безбородов, И. Л. Значко-Яворский, Ю. В. Морачевский, Р. А. Штрихман, Е. Калей, Дибель, Лукас и др.).

Перечисленные и ряд других экспериментальных химических исследований носят проверочный характер, т. е. дают ответ на вопрос о составе изделий или рецептах прошлого. На современном уровне развития историко-научных исследований желательнее предпринимать постановочные экспериментальные работы, которые должны дать новый естественнонаучный результат и явиться достижением не истории науки, а конкретной отрасли естествознания, в частности, химии. Такого рода экспериментальные исследования вызываются необходимостью подтвердить или отвергнуть естественнонаучный вывод, который сделан в ходе исторического анализа тех или иных результатов или выводов экспериментального или теоретического характера. Следующие два примера из работ Лаборатории органической химии Ярославского технологического института разъясняют содержание «постановочного эксперимента».

Изучение истории синтеза мочевины привело к выводу, что наблюдение Ф. Вёлера с современной точки зрения не может рассматриваться как органический синтез. Отсюда вытекала необходимость обоснованного доказательства близости природы мочевины к неорганическим веществам. Опыты хроматометрического окисления мочевины подтвердили это заключение, до-

31

казав, что процесс образования мочевины из двуокиси углерода и аммиака экзотермичен, а не эндотермичен, как раньше считали биохимики.

Исторический анализ показал, что на современном этапе закономерно слить учение о строении трифенилметановых красителей и учение о долговечных свободных радикалах. Если трифенилметановые красители рассматривать как соединения, в которых свободнорадикальные их формы существуют в равновесии с другими их структурами, то многочисленные ранее непонятные свойства этой группы красителей получают определенное объяснение. На этой основе предсказанный парамагнетизм некоторых трифенилметановых красителей получил у нас экспериментальное подтверждение.

ОБ ИСТОЧНИКАХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИСТОРИИ ХИМИИ

Г. В. Быков

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

До настоящего времени еще не сделано ни одной серьезной попытки разработать источниковедческие вопросы истории химии — классификацию источников, методы их анализа и оценки. В соответствии с этим нами и предпринята попытка решения этих вопросов, основанная в большой степени на принципах общен исторического источниковедения и иллюстрированная примерами из истории химии.

Источники для изучения истории химии можно подразделить на два основных вида: первичные и вторичные. Первичные содержат самые факты, интересующие историка, а из вторичных источников можно получить сведения об этих же фактах, так сказать, из вторых рук. Один и тот же источник в зависимости от цели исследования может являться и первичным и вторичным. Например, мемуары — первичный источник для изучающего теоретические взгляды автора, но вторичный, притом не очень надежный, для изучающего взгляды других химиков, о которых идет речь в мемуарах. Надежные сведения о фактах можно получить лишь из первичных источников, но ни одно более или менее широкое исследование не может обойтись без использования вторичных источников.

К первичным источникам принадлежат:

а) материальные памятники, археологические находки, остатки химической техники и продуктов химических производств (краски, ткани, посуда, монеты и т. п.). Для изучения этих источников необходимо применение современных методов химического анализа;

б) химические термины в составе языка. Для изучения их необходимо применение методов историко-этимологического анализа;

в) письменные источники, которые можно разделить на две группы. Первая группа — это печатные источники: специальная химическая литература, статьи в научных периодических

изданиях и сборниках, монографиях, учебники. При использовании этих источников надо учитывать особенности полемических и учебных изданий, а также переизданий (переводов) и публикаций. Вторая группа — это рукописные источники и вообще все документы, не увидевшие почему-либо печатного стапка: архивные документы (деловые бумаги, планы, чертежи и описи лабораторий, отчеты о преподавании химии и научных исследованиях, формулярные списки и анкеты, автобиографические записки и т. д.). Особенную документальную ценность имеет переписка между химиками. Стенографированные записки лекций и научных докладов могут считаться первичными источниками, если они авторизованы.

Ко вторичным источникам относятся:

- а) перечисленные письменные источники, если они дают косвенные сведения об интересующих историка фактах;
- б) справочная литература: энциклопедии, словари и т. п.;
- в) историко-химические исследования, обзоры, монографии;
- г) юбилейные статьи, некрологи, биографии, библиографии;
- д) работы из других областей знания, а также газетные и журнальные статьи, художественная литература и т. п.;
- е) воспоминания и устные предания.

Для правильного понимания и истолкования сведений, содержащихся в источниках, необходимо:

а) знание предмета и языка, понимание специальных оборотов, расшифровка терминов. Смысловая модернизация терминологии старинных источников — очень частая ошибка историков химии;

б) умение вскрыть фактические ошибки в источниках, которое достигается, прежде всего, сравнением данных нескольких по возможности разнообразных источников;

в) при использовании вторичных источников особенно важно обратить внимание на сознательные или подсознательные ошибки авторов источников, вызванные влиянием социальной среды, в которой они находились, и их личными качествами. Идеалистическая или метафизическая подоплека рассуждений, шовинистические установки, личные симпатии и антипатии авторов, а также стремление выставить в лучшем свете свое собственное направление и умолчать о работах соперников — вот причины таких ошибок. Это приводит к сознательному или бессознательному искажению истории химии и обязывает историков с очень большой осторожностью заимствовать факты из подобных источников.

Следует иметь в виду, что ошибки свойственны и крупным химикам всех времен и народов, а поэтому даже и к их трудам надо также относиться не менее строго, чем к работам ученых менее авторитетных.

И. С. КУРНАКОВ И ФРЕЙБЕРГСКАЯ ГОРНАЯ АКАДЕМИЯ

А. Ф. Капустинский

(Московский химико-технологический институт им Д. И. Менделеева)

В истории физико-химического анализа имя Н. С. Курнакова как создателя этого направления общей химии занимает особое место, а близящееся столетие со дня его рождения (1860—1960) делает желательной подготовку материалов из его биографии.

Интерес к химии Н. С. Курнаков проявил, еще будучи учеником Нижегородской военной гимназии. В это время он, устроив у себя дома небольшую лабораторию, занимался опытами. В возрасте 20 лет он сделал свои первые научные доклады: сообщения о кристаллизации квасцов и соли Шлиппе в Минералогическом обществе, основанном в 1817 г. при Горном институте в Петербурге. В этом институте он получил серьезную химическую и инженерную подготовку, хотя его учителя, профессора Сушин и Лисенко, не были особенно выдающимися химиками.

По окончании Горного института он был оставлен при химической лаборатории и командирован для усовершенствования в Фрейбергскую горную академию.

Фрейберг — маленький саксонский город средневекового облика — издавна был центром преподавания горного дела, металлургии и минеральной химии. Здесь в свое время бывал живший по соседству, в Хемнице (ныне Карл-Маркштадт); Агрикола (1494—1555), в этом городе у Генкеля учился М. В. Ломоносов (1739—1740 гг.). Первым крупным химиком в Фрейбергской горной академии, основанной в 1765 г., был профессор Лампадиус, учениками которого были братья д'Элиар, открывшие вольфрам, и дель Рио, получивший ванадий.

В свое время в районе города Фрейберга было найдено серебро, и в 1510 г. в охотничьем домике курфюрста была организована плавильня; в 1829 г. она была приспособлена для химической лаборатории; в ней профессор Рейх и его ассис-

стент Рихтер в 1863 г. открыли индий. Лаборатория помещалась в маленьком одноэтажном, состоящем из нескольких зал помещений, примыкавшем к старинному двухэтажному зданию, где на втором этаже была квартира профессора химии. Оборудование было примитивным, но вполне приспособленным для работ по химии металлов и проведения точных анализов.

В описываемое нами время главой научной школы химиков Фрейберга был Клеменс Винклер. Коренной фрейбержец, дед и отец которого работали в горной промышленности Саксонии, он получил среднее и высшее образование и провел всю свою академическую деятельность в Фрейберге, только докторскую диссертацию он защитил (1864 г.) в Лейпциге. Автор 140 трудов по химии и технологии, он 29 лет был профессором химии в Горной академии и к приезду в Германию Н. С. Курнакова был уже известным ученым, разработавшим основы контактного метода получения серной кислоты (1875 г.) и начавшим тот цикл аналитических исследований, который через три года после отъезда Н. С. Курнакова в 1886 г. привел к открытию в минерале ангримоните германия — элемента, предсказанного Д. И. Менделеевым и названного им экасилицием. Заметим, что Винклер, имя которого ныне носит Химический институт Академии и которого Менделеев, посетивший Фрейберг (май 1894 г.), именовал одним из укрепителей периодического закона, был выдающимся учителем химии. Вместе с ним вели преподавание профессор Рихтер, великий знаток анализов с паяльной трубкой, а также Ледсбург — крупный специалист по металлургии железа, автор почти ста работ и десяти томов книг.

Итак, работая в этой маленькой лаборатории, славною своими традициями, Н. С. Курнаков имел выдающихся и авторитетных руководителей. В архиве Фрейбергской горной академии сохранилась копия матрикула, выданного Н. С. Курнакову, со сведениями о его успеваемости.

В целом в этом документе отчетливо сказывается характерное для Н. С. Курнакова в те годы тяготение к практическим дисциплинам, которым и была посвящена представленная им по возвращении (1885 г.) диссертация на звание адъюнкта «Испарительные системы соляных варниц».

О НАУЧНЫХ СВЯЗЯХ БЕРЦЕЛИУСА С РУССКИМИ ХИМИКАМИ

Ю. И. Соловьев

(Институт истории естествознания и техники АП СССР, Москва)

О научных связях Берцелиуса с русскими учеными до сего времени почти ничего не было известно. Изучение архивных материалов, главным образом переписки русских ученых с Берцелиусом (из архива Берцелиуса в Стокгольме и архивов АН СССР и др.), показывает, что Берцелиус поддерживал тесные научные связи со многими русскими химиками.

В архиве Берцелиуса в Стокгольме хранятся 25 писем Г. И. Гесса (1826—1842 гг.), 15 писем Ю. Ф. Фрише (1838—1847 гг.), четыре письма Г. В. Струве (1846—1847 гг.), пять писем Р. И. Германа (1826—1834 гг.), два письма Ф. И. Гизе (1813 г.), одно письмо П. И. Эйенбротта (1836 г.), одно письмо Т. Гротгуса (1821 г.).

Большой интерес к трудам Берцелиуса был проявлен в России еще в начале XIX века. В 1820 г. академики А. И. Шерер, Я. Д. Захаров и П. А. Загорский представили к избранию в почетные члены Петербургской Академии наук Я. Берцелиуса, «имеющего величайшие заслуги в области химии». Согласно протоколу конференции Академии наук от 15 ноября 1820 г. (§ 381) «... знаменитый химик был избран в почетные члены Академии единогласно».

В связи с этим избранием Берцелиус направил неременному секретарю Академии наук письмо от 17 января 1821 г., в котором выражал свою «почтительную признательность за лестное отличие, оказанное ему этим избранием» и заверял, что «будет стремиться заслужить эту честь до конца своих дней» (Архив АН СССР, ф. 1, оп. 1а, № 31).

В России была сделана попытка перевести на русский язык фундаментальный учебник химии Берцелиуса. Нами найдены интересные данные о том, что 17 августа 1831 г. состоялось заседание Петербургской Академии наук, посвященное обсуж-

денно «русского перевода первой части химии Берцелиуса, сделанного Еремеевым».

Берцелиус был особенно прочно и дружески связан в научном отношении с Г. И. Гессом, выдающимся русским химиком, основателем термохимии.

Г. И. Гесс в своих письмах к Берцелиусу подробно информировал его о своей жизни и научной деятельности. Научная переписка Я. Берцелиуса с Г. И. Гессом длилась с 1826 по 1842 г. О работах русских химиков Берцелиуса часто информировал Н. Норденшельд, который работал в Петербурге. В своих письмах он сообщал Берцелиусу об исследованиях П. П. Шубина, Р. И. Германа, П. И. Евреннова, А. И. Ходнева и др.

В лаборатории Берцелиуса в Стокгольме, кроме Г. И. Гесса, работали Ю. Ф. Фрише и Г. В. Струве. 27 октября 1846 г. Берцелиус писал Ф. Велеру: «У меня находился в течение месяца Фрише из Петербурга и с ним также сын астронома Струве, который, если я не заблуждаюсь, станет со временем отличным химиком. К этому он имеет все основания, также что касается глубоких размышлений и выдержки. Они работали у меня с платиновыми металлами...».

В истории химии 1844 г. был ознаменован открытием рутения профессором Казанского университета К. К. Клаусом. В связи с этим открытием Берцелиус писал Клаусу 24 января 1845 г.: «Примите мои искренние поздравления с превосходными открытиями и изящной их обработкой: благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии. В наше время очень принято, если кому-либо удалось сделать настоящее открытие, вести себя так, как будто вовсе не нужно упоминать о прежних работах и указаниях по тому же вопросу, в надежде, что ему не придется делить честь открытия с каким-либо предшественником. Это — плохое обыкновение, и тем более плохое, что преследуемая им цель все же через некоторое время ускользает. Вы поступили совсем иначе. Вы упомянули о заслугах Осанна и выдвинули их, причём даже сохранили предложенное им название. Это — такой благородный и честный поступок, что Вы навсегда вызвали во мне самое искреннее, глубокое почтение и сердечную симпатию, и я не сомневаюсь, что у всех друзей доброго и справедливого это встретит такой же отклик.

Я взял на себя смелость представить извлечение из Вашей статьи Академии наук, которая напечатает его в своем Отчете об этом заседании. С глубочайшим уважением имею честь оставаться

Преданный Вам Як. Берцелиус» (ЦИАЛ, ф. 44, оп. 2, № 769, л. 35—36).

Из писем русских ученых Берцелиус узнавал многое из того, что делалось в России в научном отношении. Советы знаменитого шведского ученого помогали им плодотворно вести научную работу. В свою очередь при составлении ежегодных обзоров, при проведении исследований в различных областях химии и минералогии Берцелиус использовал данные, полученные русскими учеными.

ФРАГМЕНТЫ ОДНОЙ АРМЯНСКОЙ РУКОПИСИ
XIV—XV вв.

А. Х. Арутюнян

(Ереванский медицинский институт)

Специальные исследования состояния химико-технических знаний в древней и средневековой Армении начались только за последние 20—30 лет. Основные материалы о развитии этих знаний в Армении находятся в Матенадаране (библиотека рукописей) Армянской ССР. В опубликованных работах (К. Гафадарян, А. Арутюнян и др.) приводятся многочисленные и разнообразные рецепты приготовления сплавов, красок, чернил, позолоты, стекол, пергамента и др.

За последнее время в Матенадаране Л. Хачикян обнаружил рукопись автора XIV—XV вв. Матевоса Джугаеци. В ней наряду с историческими, богословскими, поэтическими текстами имеются фрагменты, относящиеся к металлургии, технической химии, медицине. М. Джугаеци подобно своим учителям, основателям Татевского университета, Григору Татеваци и Ованесу Воротнеци, кроме богословских вопросов, интересовался и занимался изучением явлений, происходящих в окружающем его мире.

Страницы 331-а, б, 332-а этой рукописи (Матенадаран Арм. ССР, № 774) посвящены вопросам происхождения земной коры, а также описанию физических и химических свойств и применений известных ему металлов и драгоценных камней.

Как известно, в XVI в. в Европе появились труды Г. Агриколы по минералогии, в частности, по технической химии и химии металлов, а в русской ремесленной литературе до XVI в. встречаются некоторые приемы пробирного анализа, например, отделение золота от серебра.

Нами сделан сокращенный перевод с древнеармянского языка фрагментов рукописи М. Джугаеци. Он дает довольно подробное и правильное (по тому времени) описание свойств металлов и рассказывает об их значении и применении. При-

веденные материалы еще раз показывают, что в средневековой Армении не только было известно практическое применение металлов, но и делались попытки обобщить результаты этих знаний.

На основании изучения формы и возможности использования различных металлов и драгоценных камней М. Джугаеци пытается объяснить причины социального расслоения современного ему общества на имущих и неимущих.

Знания, которые нашли отражение в рукописи М. Джугаеци, были известны и применялись в Армении за несколько столетий до него, о чем свидетельствуют древние богатейшие памятники материальной культуры армянского народа.

ИЗ ИСТОРИИ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА В РОССИИ

П. М. Лукьянов

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

В 1899 г. химик В. Крукс высказал предположение о возможности гибели человечества после истощения запасов чилийской селитры, если не будут найдены методы фиксации атмосферного азота. Работы по фиксации атмосферного азота начали проводить с конца XIX в. В США был разработан метод получения азотной кислоты из воздуха с применением электропечей. Однако этот метод, предложенный Брайлем и Ловежей, не получил практического применения. В Норвегии Биркеланд и Эйде успешно разработали метод получения азотной кислоты из воздуха, который был практически осуществлен на одном крупном заводе (Ноттоден) на базе дешевой гидроэнергии (1906 г.).

Значительный импорт чилийской селитры в Россию побудил Военное министерство организовать при Главном инженерном управлении междуведомственную «Комиссию по вопросу добывания азотной кислоты окислением воздуха». Эта комиссия приступила (в Петербурге) к работе в 1906 г. Еще в 1905 г. русские ученые А. И. Горбов (1859—1939) и В. Ф. Миткевич (1872—1951) начали лабораторные опыты по фиксации атмосферного азота в электропечи. В мае 1906 г. они закончили конструированием электрическую печь, запатентованную сначала в Германии (1906 г.), затем в России (1908 г.) и, наконец, в Норвегии (1909 г.). Горбов и Миткевич разработали конструкцию полужаводской электропечи, более простой, чем печь Биркеланда и Эйде.

В 1910 г. был поставлен вопрос о постройке на Онежском озере гидроэлектростанции с целью использования ее энергии для производства азотной кислоты. Тогда же возник вопрос и о постройке (для той же цели) электростанции на р. Волхов. Пред-

ложения о постройке на Волхове гидроэлектростанции принадлежали инж. В. Ф. Добровольскому (90-е годы), а позднее 1904 г.— Г. О. Графитно.

Опыты получения азотной кислоты в печах Горбова-Миткевича, проведенные в химической лаборатории Михайловской артиллерийской академии (1911—1912 гг.), были положительными. В разработке методов поглощения окислов азота водой принимал деятельное участие А. В. Сапожников. Полужаводские опыты были проведены на Сестрорецком заводе, где была построена печь мощностью 176 кВт; результаты опытов на этой печи превзошли результаты работы зарубежных печей, в частности, и печи Биркеланда — Эйде.

В 1910 г. при Московском сельскохозяйственном институте под председательством И. А. Каблукова была организована Комиссия по фиксации атмосферного азота, в которой участвовали Д. Н. Прянишников, Н. Я. Демьянов и другие. И. А. Каблуков был за границей (1911—1912 гг.), где ознакомился с работами и установками по фиксации атмосферного азота. Прянишников осмотрел завод Биркеланда и Эйде в Норвегии.

Военное ведомство предполагало построить электростанцию мощностью 16 тыс. кВт на р. Суна, используя водопады Кивач, Пор-Порог и др. В 1912 г. Горбов и Миткевич на Сестрорецком заводе испытали печь мощностью 200 кВт. Процент превращения азота воздуха в окись азота оказался выше, чем в печах Биркеланда и Эйде. Однако русское правительство не торопилось с организацией производства азотной кислоты из воздуха, а начавшаяся первая мировая война на несколько месяцев затормозила все работы, связанные с этим вопросом. Лишь в 1915 г. была организована «Комиссия работ по изысканию в бассейне р. Суны и по составлению проекта завода азотной кислоты».

Учитывая трудность постройки электростанции своими силами, русское правительство обратилось к иностранцам. Переговоры не были удачными. В 1916 г. была организована «Временная хозяйственно-строительная комиссия по постройке завода азотной кислоты», которая наметила постройку завода с годовой производительностью в 415 тыс. пуд. (6800 т) азотной кислоты. Однако в дальнейшем правительство отказалось от постройки завода в связи с успешным разрешением вопроса о постройке завода по получению азотной кислоты из аммиака в г. Юзово по способу инж. И. И. Андрусина.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ О ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА В XVIII И ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

И. П. Ушакова, П. А. Фигуровский

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Химическая лаборатория Московского университета была создана в XVIII в. Долгое время считалось, что в этот период при медицинском факультете существовал лишь кабинет для хранения химических и фармацевтических препаратов, а фармацевтическую практику студенты-медики проходили в лаборатории Покровской аптеки. Так как химия в эти годы входила к тому же в число предметов медицинского факультета, то на основании всего этого сложилось мнение, будто бы студенты-естественники при прохождении курса химии обучались практически лишь изготовлению лекарств под руководством провизоров.

Обнаруженные в последние годы документы свидетельствуют о неправильности таких представлений. В XVIII в. университет имел химическую лабораторию, которая помещалась в самом университетском доме у Воскресенских ворот. Первые документы о лаборатории относятся к 1758 г. Функционировать она начала в 1762—1763 гг. По своему оборудованию и характеру практических занятий студентов это была лаборатория, где изучалась главным образом аналитическая химия в применении к нуждам металлургии, горного дела и минералогии, а также фармации. Об этом с очевидностью свидетельствуют названия курсов химии, прочитанных в эти годы Керштенсом и изучаемых студентами в лаборатории («рудокопная и пробирная химия», «металлургическая и доцмастическая химия» для тех студентов, «...которые впредь к горному и монетному делу определены быть могут»), а также сохранившаяся в архиве МГУ опись этой химической лаборатории, которая является в этом отношении чрезвычайно ценным документом. Опись относится к 1770 г.

Первая химическая лаборатория просуществовала недолго, до переезда университета в здания на Моховой улице.

Химическая лаборатория физико-математического отделения была создана, видимо, в 1808 г., но она погибла при пожаре 1812 г.

В дальнейшем вопрос о создании химической лаборатории при университете поднимался учеными университета многократно; в 1819 г. в основном было закончено восстановление и строительство университетских зданий; в этом же году были получены ассигнования «...для построения университетской аптеки и при ней химической лаборатории». За неимением точных данных создание этой лаборатории обычно относят к 1821—1823 гг., но в действительности в эти годы был создан химический кабинет с богатой коллекцией препаратов, который был открыт для посетителей и пользовался известностью среди московской публики. Химическая лаборатория была устроена в 1826 г. «в доме университетской аптеки и предназначена для занятий по части опытной химии». После 1826 г. данные о химической лаборатории помещались во всех отчетах университета, чего не было ранее. Химическая лаборатория была расположена в нижнем этаже аптечного здания; в ней читались лекции по аналитической и опытной химии студентам физико-математического отделения. В подвальном помещении находилась химическая аудитория, где читались лекции по химии студентам-медикам. Относительно оснащения этой лаборатории в архиве МГУ сохранилось много документов.

Химическая лаборатория, однако, была очень мала; здание не было специально приспособлено к занятиям по химии. В связи с этим встал вопрос о постройке специального здания для химической лаборатории. История создания и оснащения новой лаборатории, выстроенной в 1837 г., уже нашла отражение в литературе.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРОТТГУСА

Я. П. Страдынь

(Институт органического синтеза АП Латв. ССР, Рига)

Прибалтийский физико-химик Теодор Гроттгус (1785—1822) широко известен своей теорией электролиза и трудами по фотохимии. Систематического же изучения биографии и трудов этого самобытного ученого до сих пор не проводилось, между тем оно позволяет вскрыть ряд интересных для истории науки фактов.

Уроженец Курляндии, Т. Гроттгус получил образование во Франции и Италии (1803—1807 гг.), состоял некоторое время вольнослушателем Парижской политехнической школы. Материалистическое мировоззрение его учителей — Бертолле, Фуркруа и других оказало сильное воздействие на Гроттгуса и в дальнейшем убергло его от влияния идеалистической немецкой натурфилософии.

Первый трактат Гроттгуса о гальваническом разложении воды (Рим, 1805 г.) положил начало известности автора как ученого. Затем Гроттгус дал электрохимическую теорию образования дендритов (Париж, 1807 г.), положительно оцененную Гей-Люссаком в докладе комиссии по присуждению учрежденной Наполеоном медали за лучшую работу в области гальванизма. Однако медаль за 1807 г. получил Г. Дэви. Гроттгус же был избран почетным членом Парижского гальванического общества.

В этих трудах впервые выступает идея органической связи вещества и электричества, идея электрополярности молекул, развитая в систему Дэви и Берцелиусом. Рассматривая заряд как свойство, присущее микрочастице, Гроттгус критиковал опыты Дэви, пытавшегося доказать тождественность элементарного заряда с макрочарядом тела при электризации трением (1807 г.).

После возвращения на родину (1808 г.) Гроттгус жил в своем имении Геддуд, на границе Литвы и Курляндии, общался

с учеными Митавы, состоял деятельным членом Курляндского общества литературы и искусства.

В 1812 г., спасаясь от нашествия Наполеона, Гроттгус временно проживал в Петербурге, где сблизился с акад. А. Шерером.

Неизлечимая продолжительная болезнь довела Гроттгуса до самоубийства: свое состояние он завещал Курляндскому обществу для поощрения научных работ и учреждения профессуры по физике и химии в Митаве при условии освобождения крестьян своего имения от всех сборов в пользу казны.

Гроттгусу, помимо его общеизвестных трудов в области электрохимии и фотохимии, принадлежит множество оригинальных идей и экспериментальных открытий общего значения.

Гроттгус установил (1808—1811 гг.), что воспламенение газовых смесей ($H_2 + O_2$, $H_2 + Cl_2$ и т. д.) не наступает ниже определенного разрежения, и пытался количественно установить пределы давлений. Он отметил также невозможность вызвать воспламенения горючих смесей путем контакта с раскаленным телом без пламени или искры.

В отсталой Курляндии эти работы не привлекли внимания, но в Англии, в связи с развитием промышленности и необходимостью использования глубинных пластов каменного угля, Дэви, продолжая опыты Гроттгуса, пришел к изобретению безопасной рудничной лампы (1815 г.). Впоследствии Гроттгус возражал против приписывания Дэви некоторых своих заслуг и критиковал теоретические воззрения Дэви о механизме действия лампы (1818 г.).

Гроттгус впервые описал явление электростенолиза (1818 г.), заново открытое и изученное Брауном (1891 г.).

В 1808 г. Гроттгус открыл электризацию при изменении агрегатного состояния, которой он пытался обосновать роль электричества в явлениях микромира, а также происхождение северного сияния.

Гроттгус установил появление синего окрашивания при действии роданидов на соли двухвалентного кобальта и исчезновение этой окраски при разбавлении водой (1818 г.) и предложил пользоваться этой реакцией для открытия кобальта (так называемая «реакция Фогеля», 1877 г.). Гроттгус был одним из пионеров внедрения реакции роданидов для открытия солей окиси железа. Аналитическими таблицами Гроттгуса (1821 г.), положительно оцененными Троммслорфом, пользовались в Германии.

Гроттгусу принадлежит анализ метеорита Ликсна (1820 г.) и оригинальные воззрения о происхождении небесных камней, отмеченные основателем научной метеоритики Хладни. Однако нашумевшее сообщение Гроттгуса (1819 г.) о метеоритном про-

исхождении черного пласта, упавшего в 1686 г. в Курляндии, основанное на неточном анализе, и вывод о существовании «аэрофитов» оказались неверными и были опровергнуты Берцеллиусом. По этому вопросу имеется интересная переписка Берцеллиуса с Гроттгусом.

Предпринятое Гроттгусом (по просьбе А. Шерера) изучение серных источников Смардоны привело к оригинальному взгляду на происхождение серных источников в природе в результате восстановления залежей гипса органическими веществами (1816 г.); имеются указания, что такого мнения уже ранее придерживался И. В. Гёте, но оно не упоминается в его печатных трудах.

Менее значительные труды Гроттгуса посвящены изучению фосфатов, поискам целебных средств, анализу пылицы тюльпанов, описанию разных растительных веществ и другим вопросам.

Ознакомление с сочинениями Гроттгуса и его современников показывает, что Гроттгус был выдающимся и разносторонним ученым своего времени, пользовавшимся авторитетом в научных кругах, в особенности Германии. Он предвосхитил ряд глубоких идей и экспериментальных открытий будущего. Однако неблагоприятная для работы обстановка, оригинальные, зачастую спорные, воззрения, отсутствие учеников и обобщающих сочинений помешали Гроттгусу занять подобающее место среди крупнейших ученых своего времени. Долг историков науки критически изучить и оценить научное наследие Гроттгуса и уделить ему должное место в истории отечественной и мировой науки.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ Ф. И. ГИЗЕ

В. П. Курпиной

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

Два неопубликованных письма Ф. И. Гизе к Берцеллиусу, хранящиеся в библиотеке Шведской Академии наук, по-новому освещают важный для истории химии в России период деятельности Гизе, а именно, время написания им известного учебника химии «Всеобщая химия для учащихся и учащихся». Оба письма написаны на немецком языке и посланы из Харькова: первое — 28 июля 1813 г., второе — 29 ноября 1813 г.

В письмах Гизе впервые показано, что уже в 1813 г. он отказался от представления о хлоре как о сложном теле и о соляной кислоте как кислородном соединении, в состав которого входит вода. «Предположение о наличии воды в соляной кислоте находится в полной дисгармонии с законами, так основательно развиваемыми из года в год*, тогда как, в противоположность, предположение о ее составе из галогена и водотвора и простоте газа окисленной соляной кислоты, или галогена, по-видимому, очень хорошо согласуется с этими законами» (письмо Гизе от 29 ноября).

К этому выводу Гизе пришел вслед за Г. Дэви, который в 1810 г. впервые определенно установил, что хлор — простое тело. В 1812 г. к нему присоединились К. Л. Бертолле, Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Ж. Тенар. Однако ряд химиков, в том числе Берцеллиус и Дж. Муррей, несколько лет продолжали придерживаться старых взглядов.

Другой важной частью переписки Гизе с Берцеллиусом являются его высказывания об отношении к учению об определенных пропорциях. Они показывают, что харьковский ученый уже в период подготовки учебника химии полностью принял химическую атомистику Берцеллиуса. «Ваши прекрасные работы, — писал Гизе шведскому химику 28 июля, — которые устанавливают определенные и простые отношения в неорганиче-

* Имеются в виду стехиометрические законы

ской природе, уже позволили мне многое улучшить в общей химии, которую я теперь издаю на русском языке, и пролить ясный свет на соединение тел». В другом письме Гизе писал: «Учение об определенных пропорциях в моем труде представлено полностью и применяется настолько, насколько было возможно» (письмо Гизе от 29 ноября).

Письма Гизе еще раз подтверждают мнение, что он был одним из первых ученых в России, кто смело выступил с пропагандой и широким применением в своих работах атомистической теории.

Переписка Гизе, так же как и относящиеся к рассматриваемому периоду его научные работы, многие из которых не получили еще необходимой оценки в нашей историко-химической литературе, говорит о широте его научных интересов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УЧЕНИЕ ГИББСА И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В РОССИИ

А. Я. Кипнис

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Ленинград)

В Европе химическая термодинамика возникла в 70—80-х годах прошлого века в трудах ряда ученых, главным образом А. Ф. Горстмана (1873 г.), Г. Гельмгольца (1882 г.) и, в особенности, Я. Вант-Гоффа (1884—1885 гг.), как результат приложения общей термодинамики к вопросу о мере химического сродства. Основным ее предметом первоначально были равновесия химических реакций и частично электрохимические реакции, осмотические явления и простейшие случаи гетерогенного равновесия. Главным методом был метод круговых процессов.

Новой научной дисциплине предстояло длительное развитие не только в смысле распространения среди химиков и применения к различным экспериментальным данным, но и главным образом в отношении разработки теории: следовало развить аналитические методы, основанные на применении принципа равновесия (Горстман) и характеристических функций (свободная энергия, Г. Гельмгольц), и установить связь между ними, найти критерии равновесия для различных условий изоляции системы, дать способ выражения роли отдельных веществ в равновесии; кроме того, предстояло теоретическое исследование новых, более общих случаев равновесия, в особенности сложного гетерогенного равновесия в растворах.

Указанные теоретические проблемы, несомненно, были бы разрешены в ходе дальнейшего развития химической термодинамики. Но эта огромная работа уже была выполнена Дж. Гиббсом (1873—1878 гг.).

Исходя из двух начал термодинамики, Дж. Гиббс чисто дедуктивно построил общее учение о термодинамическом равновесии, в основе которого лежит принцип равновесия, развитый с помощью аппарата характеристических функций, выражае-

мых фундаментальными уравнениями. Конкретизацией этого учения применительно к химии с помощью понятий «фаза», «компонент», «химический потенциал» является созданная Дж. Гиббсом система химической термодинамики, охватывающая все основные вопросы равновесия в химии: химические и фазовые равновесия, равновесия с участием капиллярных и электрических сил, теорию устойчивости равновесия.

Сочинения Дж. Гиббса становятся известными в Европе уже в середине 70-х — начале 80-х годов. Но дальнейшее развитие учение Гиббса получает только с середины 80-х годов, когда термодинамика была уже подготовлена к его усвоению работами А. Ф. Горстмана, Ф. Массье, Дж. Максвелла, Г. Гельмгольца. С этого времени учение Гиббса было воспринято и развито в основном в Голландии физико-химической школой Ван-дер-Ваальса, связавшей систему Дж. Гиббса с экспериментальным материалом химии.

Однако ко времени, когда началась разработка учения Гиббса, уже сложилось и продолжало развиваться вполне жизнеспособное направление химической термодинамики, оформленное Вант-Гоффом.

Таким образом, произошло раздвоение пути развития химической термодинамики на направления, которые можно назвать догиббсовской и гиббсовской химической термодинамикой. Оба направления были разграничены генетически (догиббсовская химическая термодинамика возникла непосредственно в связи с запросами химии, а учение Дж. Гиббса — как логическое развитие общей термодинамики), а также в отношении применяемых методов и, в значительной мере, в отношении областей приложения. Эта своеобразная особенность исторического развития химической термодинамики обусловлена тем, что система Гиббса, которая логически должна была бы завершить развитие догиббсовской термодинамики, исторически возникла еще до того, как последняя сформировалась.

Хотя с 90-х годов догиббсовская термодинамика начала испытывать серьезное влияние со стороны учения Дж. Гиббса (в особенности, правило фаз благодаря своей простоте и большому классификационному значению получило широкое распространение в физической химии), размежевание обоих направлений продолжало сохраняться в течение длительного периода; постепенное вытеснение догиббсовской термодинамики более совершенным термодинамическим учением Дж. Гиббса относится к 20—40-м годам текущего столетия.

История химической термодинамики в России отражает эти особенности путей развития мировой химической термодинамики.

Рассмотрение литературы по истории химии показывает, что из работ отечественных ученых известны почти исключительно сочинения, принадлежавшие к догиббсовскому направлению (работы П. Д. Хрущева, И. А. Каблукова, Д. П. Коновалова, М. С. Вревского, И. Ф. Шредера, В. А. Тюрина и др.). Однако главной линией развития химической термодинамики в России следует считать линию Дж. Гиббса. Ученые России не только одними из первых овладели учением Гиббса (Д. А. Гольдгаммер, 1884 г.; В. Ф. Алексеев, 1884 г.; А. Эттинген, 1885 г.; Н. А. Умов, 1889, 1894 гг.), но и развили его далее.

Из отдельных достижений отечественных ученых в развитии гиббсовской термодинамики наиболее значительны следующие:

а) создание П. Т. Пасальским первой в мировой литературе обзорной монографии по химической термодинамике, построенной на последовательном применении метода Гиббса (1895 г.);

б) постановка А. Н. Шукаревым проблемы о функциональной зависимости от состава химического потенциала компонента, входящего в состав определенного и неопределенного соединений, в связи с теорией определенных и неопределенных соединений (1900 г.);

в) создание Н. М. Витторфом единственной в мировой литературе сводки — классического вывода диаграмм состояния двойных систем из кривых термодинамического потенциала (1909 г.);

г) разработка Р. Ф. Холлманом геометрической термодинамики тройных систем и установление им для тройных систем правил, аналогичных законам Д. П. Коновалова и М. С. Вревского (1907 г.);

д) детальная разработка Р. Ф. Холлманом термодинамики фазовых равновесий в двойных системах и установление ряда зависимостей, в частности, уточнение закона Гиббса — Коновалова и обобщение второго закона Вревского на любые двойные системы (1916—1917 гг.);

е) разработка Н. Д. Пильчиковым термодинамической теории электрохимических явлений, вывод условий образования двойного электрического слоя и анализ полуэлементов и гальванических элементов (1896 г.);

ж) обобщение П. Н. Павловым правила фаз для систем, в которых участвуют капиллярные силы, и создание классификации таких систем (1910 г.).

АКАДЕМИК Э. Г. ЛАКСМАН (1737—1796 гг.) И ЕГО
УЧАСТИЕ В ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ
ПРОМЫСЛОВ В СИБИРИ

И. М. Раскин

(Архив АН СССР, Ленинград)

Эрик Густавович Лаксман (1737—1796) был одним из наиболее активных химиков — членов Петербургской Академии наук. Как и большинство ученых того времени, он был энциклопедистом. Его научные интересы охватывали не только химию и химическую технологию, но и широкий круг вопросов в области географии, минералогии, ботаники, зоологии и т. д.

С его именем связаны выдающиеся достижения прикладной химии XVIII в. — введение природного сульфата натрия в стеклоделие взамен поташа или древесной золы и изучение флоры и фауны Сибири. Э. Г. Лаксманом были также открыты многие новые минералы: сибирский лазурит, гроссуляр, вылуит, байкалит.

Он не только принимал активное участие в открытии и изучении природных богатств Сибири, но много работал над использованием их в промышленности. Свои усилия Лаксман направил на создание солеваренного, сернокислотного и стеклоделательного производства в Сибири.

Большое внимание Э. Г. Лаксман уделял возможности получения поваренной соли из рапы многочисленных сибирских озер. При этом он учитывал отсутствие других источников соли в ряде районов Сибири. Сочинение Лаксмана «Предупреждение о действиях в соли, производимых стужей в пользу соляных заводов в Даурии (Восточной Сибири)», в котором он рассматривал вопросы, связанные с практическим осуществлением предложенного им метода «ледяного градирования», не было опубликовано. Только недавно оно было выявлено в Центральном государственном историческом архиве в Ленинграде А. Х. Баталным. В этом сочинении Лаксман описывал свое открытие, «состоящее в рафинировании и очищении поварен-

ной соли от всех находящихся в ней чуждых примесей... одним действием мороза». Практического применения предложенный Лаксманом способ не получил.

Также не удалось Э. Г. Лаксману осуществить свои планы организации в Сибири производства серной кислоты. Новая технология производства серной кислоты из отечественного сырья была разработана Э. Г. Лаксманом во время его экспериментальной работы в химической лаборатории Академии наук. В 80-х годах XVIII в. Лаксман пытался организовать «завод» для производства «купоросного масла» в Сибири. Вновь выявленные в Центральном историческом архиве в Ленинграде документальные материалы дают возможность составить представление о технологическом процессе, разработанном Э. Г. Лаксманом.

Производство стекла было той областью, в которой Лаксман не только теоретически разработал новый технологический процесс, но и осуществил его на построенном в Тальцинске (близ Иркутска) стекольном заводе. Письма Э. Г. Лаксмана из Тальцинска и других мест Сибири (выявленные в Архиве АН СССР) дают возможность установить некоторые новые сведения о деятельности этого промышленного предприятия, в частности, установить дату начала производства стекла по новому способу.

ИЗ ИСТОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СОВЕТСКОГО ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛОВАРЕНИЯ

И. Н. Качалов

(Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград)

Россия не имела отечественного оптического стекла перед первой мировой войной 1914 г. Это тяжело отразилось на положении русской армии во время войны из-за отсутствия оптических приборов. Царское правительство дало распоряжение об организации производства отечественного стекла. С этой целью был организован опытный завод по варке оптического стекла при императорском фарфоровом заводе (ныне завод им. Ломоносова); к этому делу были привлечены крупнейшие ученые, была создана научная коллегия при заводе во главе с акад. Н. С. Курнаковым. В состав коллегии входили проф. В. Е. Тищенко (будущий академик), проф. Н. А. Пушин, проф. В. Е. Грум-Гржимайло (будущий член-корреспондент), молодой ассистент проф. Пушина И. В. Гребенщиков (будущий академик), который был приглашен в качестве заведующего отделом оптического стекла. Техническим директором завода был автор настоящего доклада.

С лета 1915 г. велись обширные экспериментальные исследования по варке оптического стекла. Работа терпела неудач. Было решено обратиться за помощью в Англию и Францию. С этой целью был командирован за границу проф. Пушин. Однако французские и английские фирмы отказались раскрыть секрет варки оптического стекла. Была сделана вторичная попытка получить секрет варки стекла у английской фирмы братьев Ченз. Автор доклада поехал в Бирмингем, заключил договор и получил первые научные и технические сведения. И. В. Гребенщиков был отправлен туда с рабочими на длительный срок для обучения процессу варки оптического стекла.

В мае 1916 г. началась постройка русского завода оптического стекла по английскому способу; параллельно изготовлялось стекло по новому методу в старой установке. К февральской революции появилось небольшое количество оптического

стекла двух сортов низкого качества, изготовленных по английскому методу.

Первоначально оборудование института было получено в Германии. После Великой Октябрьской социалистической революции и гражданской войны завод был временно остановлен в связи с хозяйственной разрухой и блокадой России. К 1918 г. Д. С. Рождественский начинает создание Оптического института и создает свою замечательную школу, из которой вышли будущие академики А. Н. Теренин, В. А. Фок, член-корреспондент Е. Ф. Гросс и др. В 20-х годах в Оптическом институте начал работать И. В. Гребенщиков.

В 1923 г. Советское правительство дало указание о восстановлении завода оптического стекла в Ленинграде. Техническим директором завода был назначен автор настоящего доклада, консультантами — Д. С. Рождественский и И. В. Гребенщиков. После восстановления завод стал выпускать шесть-семь сортов стекла лучшего качества и более дешевого сравнительно с дореволюционным.

С осени 1925 г. появился в стекле дефект «мошка»; все силы ученых были мобилизованы на борьбу с этим. Проблема эта решена в 1926 г. путем разработки нового прогрессивного метода варки оптического стекла, с использованием идеи американского физика Морей (высказанной еще в 1918 г., но не нашедшей в течение семи лет практического применения).

В годы пятилеток начинается расцвет промышленности оптического стекла, ставшей лучшей в мире.

РОЛЬ В. И. ВЕРНАДСКОГО И ЕГО ШКОЛЫ В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИИ МОРЯ — НОВОЙ ОТРАСЛИ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

В. И. Вульфсон

(Ленинградское высшее инженерное морское училище
им. адмирала В. О. Макарова)

Наши представления о природных водах своими корнями уходят в глубь исторических эпох, однако только в конце XVIII в. Лавуазье доказал, что по своей химической природе вода — сложное вещество, и установил ее количественный состав.

Вклад ученых нашей Родины в изучение природных вод и водных растворов исключительно велик. В этой области работали М. В. Ломоносов, Т. Е. Ловиц, Д. И. Менделеев, И. А. Каблуков и многие другие.

Формированию химии моря как отдельной отрасли прикладной гидрохимии предшествовали химические исследования океанов и морей, которые были связаны с многочисленными экспедициями и работами прибрежных морских станций. Особенно большое значение имели результаты английской океанографической экспедиции на «Челендрере», позволившие установить химический состав воды Мирового океана.

Установлением в океанской воде концентрации макрокомпонентов завершился первый период развития химии моря.

В конце XIX в. химическое изучение океанов и морей получило новое направление, продиктованное запросами промышленной практики, позволившее установить концентрацию микро-составляющих (биогенных элементов) и газов в морской воде.

На второй период развития химии моря приходится более полное изучение состава морской воды, установление колебаний в содержании некоторых ингредиентов в морской воде и выяснение вопросов динамики взаимодействия химических элементов, поступающих в океан и имеющихся в нем, с живым веществом океана. Это значительно расширило сведения о

химических и физико-химических процессах, протекающих в океане.

Третий период развития химии моря, завершившийся формированием новой отрасли прикладной химии, связан с именем В. И. Вернадского и его школой.

Вернадский неоднократно обращался к рассмотрению химизма гидросферы и, в частности, к химическим процессам, протекающим в океане. Разрабатывая проблемы геохимии и биогеохимии, Вернадский специально исследовал геохимическую роль океана. В этой области он высказал ряд глубоких и оригинальных идей, легших в основу химии моря.

Дав исторический обзор сведений о химии моря, начиная с XVII в. от Роберта Бойля, который ввел химию в океанографию, Вернадский пришел к выводу, что химическое изучение морей и океанов проводилось без общего плана. Случайные исследования представляли определенную ценность, поскольку они были продиктованы практикой, которой они в определенной мере отвечали. С возникновением новой науки — геохимии появилась возможность разрабатывать проблемы химизма океанов и морей в плане химии гидросферы, являющейся частью химии земной коры.

Отсутствие общего плана изучения химии моря сказывалось весьма неблагоприятно на развитии этой науки, что побудило Вернадского в 1921 г. прочесть первый публичный курс по химии моря. В рамках химической океанографии начала создаваться новая научная дисциплина, которую Вернадский назвал химической технологией моря, изучающая возможности использования морской воды для потребностей человека. В настоящее время проблемы химии весьма актуальны, так как океанская вода — это мощный источник минерального и органического сырья.

Идеи Вернадского, относящиеся к молодой отрасли прикладной химии, связанной с важнейшими проблемами гео- и биогеохимии Мирового океана — химии моря, — сыграли роль основополагающих. Они получили свое практическое воплощение в многочисленных работах советских и зарубежных ученых. Изучение истории химии моря позволяет считать, что ее по праву можно рассматривать научным детищем академика Вернадского, его многочисленных учеников и последователей.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ШКОЛЫ А. Е. ФАВОРСКОГО

Т. А. Фаворская

(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

На основании созданной им теории химического строения А. М. Бутлеров положил начало изучению целого ряда вопросов органической химии, в том числе и изучению полимеризации этиленовых углеводородов. Стремясь расширить эту область исследований, А. М. Бутлеров предложил своему ученику, студенту А. Е. Фаворскому, изучить полимеризацию кротонилена. Разрабатывая способ получения этого ацетиленового углеводорода, А. Е. Фаворский сделал свое первое важное открытие — установил явление изомеризации ацетиленовых углеводородов, которое легло в основу его магистерской диссертации.

Желая разработать общий способ определения строения углеводородов ряда C_nH_{2n-2} , А. Е. Фаворский изучил взаимодействие этих углеводородов с хлорноватистой кислотой. При омылении полученных таким образом дихлоркетонов им были выделены кислоты акрилового ряда, имеющие в настоящее время важное значение в промышленности пластических масс. Изучению происходящих при этом изомерных превращений посвящена его докторская диссертация. Вопросы, разработанные в этой диссертации, послужили поводом для изучения взаимодействия кетонов с фенилацетиленом в присутствии едкого калия, а на основании происходящей в тех же условиях реакции ацетона с ацетиленом был разработан способ получения изопренового и хлоризопренового каучуков.

Получение этилизопренового эфира из спирта и аллилена положило начало обширным работам в области виниловых эфиров, находящихся широкое применение в разнообразных отраслях промышленности.

Изучая дегидратацию различных α -гликолей, Фаворский получил диоксан при перегонке этиленгликоля с серной кислотой. Эта реакция в настоящее время — основа промышленного спо-

соба получения этого ценного растворителя. Большое теоретическое значение имеют работы Фаворского в области кислород-содержащих соединений, в результате которых им была создана теория спиртового брожения. На основании работ о превращениях диметилвинилкарбинола в изопрен и терпеновые спирты им была предложена гипотеза об образовании терпенов в природе.

С точки зрения стереохимии большой интерес представляют работы, касающиеся введения тройной связи в полиметиленовые циклы.

Работая в университете, в Технологическом институте, на Высших женских курсах и в Академии наук, А. Е. Фаворский создал обширную школу химиков-органиков; многие из его учеников являются выдающимися деятелями химической науки. К ним относятся: С. В. Лебедев — создатель отечественной промышленности синтетического каучука; А. Е. Порай-Кошиц — один из основоположников англо-красочной промышленности в СССР; И. Н. Назаров, создавший на основе винилэтиленкарбинолов новые, весьма интересные в теоретическом и практическом отношении области органической химии; С. Н. Данилов, известный своими весьма ценными работами в области химии целлюлозы, и многие другие.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

В. В. Разумовский

*(Ленинградский электротехнический институт связи
им. М. А. Бонч-Бруевича)*

В процессе борьбы электрохимического дуализма Берцелиуса с теорией замещения Дюма — Лорана появились первые зародыши учения о взаимном влиянии атомов в молекулах и было установлено наличие в органических соединениях различных по химической природе «металептического» и «металлического» водородов. Далее А. А. Воскресенский, развивая и экспериментально разрабатывая теорию замещения, пришел к выводу, что свойства атомов элементов, «их характеристические признаки» изменяются при вхождении в состав органических веществ. Атомы элементов при этом испытывают действие сложного радикала, с которым они соединяются.

Обобщение большого опытного материала позволило Ш. Жерару установить различное значение одних и тех же элементов в органических соединениях. Жерар сформулировал в общей форме положение о влиянии на свойства данного элемента других элементов, находящихся с ним в соединении. Проблема, поставленная Жераром, получила дальнейшее развитие в работах Н. Н. Зинина и его учеников. Зинин показал ограниченность определения свойства вещества по их составу, предполагая существование зависимости между свойствами химических соединений и порядком расположения в них атомов. Н. Н. Бекетов установил принцип «химического значения» элементов и указал на влияние каждого отдельного атома на химическую природу других атомов, находящихся с ним в одном соединении. Н. Н. Соколов выдвинул положение о зависимости химической природы атомов водорода от их положения в соединении. Он полагал, что химическое различие между водородами усиливается по мере удаления их друг от друга, когда взаимодействие атомов падает.

Впоследствии А. Кекуле пришел к выводу, что способность

атома к замещению зависит от свойств окружающих его внутри молекулы атомов.

На основе принципов химического строения идея взаимного влияния атомов получила теоретическое обоснование и была поднята на высшую ступень А. М. Бутлеровым. Теория химического строения Бутлерова не только раскрыла единство части и целого в молекуле, переход количественных изменений в молекуле в качественные, но и два качественно различных друг от друга типа химического взаимодействия в ней атомов. Новые закономерности взаимного влияния атомов в молекулах были открыты В. В. Марковниковым. Валентные состояния атомов элементов, природу химических связей в молекулах Марковников поставил в непосредственную связь со взаимным влиянием атомов. Внутримолекулярное взаимное влияние атомов, устойчивость молекул он рассматривал в прямой зависимости от условий внешней среды. Учение о взаимном влиянии атомов в трудах Марковникова стало мощным средством в изучении строения и превращения органических веществ, в изучении механизма органических реакций.

Раскрывая значение периодического закона химических элементов для изучения строения и свойств химических соединений, Д. И. Менделеев указывал на всеобщее взаимодействие атомов в молекулах. Причину взаимного влияния атомов он видел в сложной структуре атома. Электронная теория позволила понять сущность взаимного влияния атомов. На рубеже XIX и XX вв. понятие о средстве атомов было заменено понятием об электросродстве, т. е. средстве атомов к электронам. С 1914—1916 гг. А. М. Беркегейм последовательно применял электронную теорию для разъяснения вопросов взаимного влияния атомов в молекулах. При этом он исходил из положения о смещении электрона, находящегося одновременно в поле двух связанных атомов, к одному из них.

Важной вехой в развитии учения о взаимном влиянии атомов явилась теория ковалентной связи Г. Н. Льюиса. На фундаменте принципов теории химического строения и электронной теории химической связи возникла теория электронных смещений. Эта теория позволила глубже подойти к закономерности взаимного влияния атомов в молекулах. Рассматривая проявление взаимного влияния атомов как результат различных типов смещения электронов межатомных связей, оказалось возможным объяснить направление многих органических реакций. Далее выяснилось, что взаимное влияние атомов обуславливает различные химические превращения: молекулярные, ионные и радикально-цепные. Успехи атомной физики в синтетической химии позволяют сейчас проникнуть в механизмы взаимного влияния атомов, установить их причины в электронно-ядерных взаимодействиях.

ВОПРОСЫ ИСТОРИИ ХИМИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

В. П. Кузнецов

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

В 1952 г. на основе изучения истории химии металлоорганических соединений автором были сделаны выводы о некоторых дальнейших перспективах развития этой области. В числе возможных направлений развития были названы исследования, связанные с металлоорганической интерпретацией роли металло-содержащих катализаторов в реакциях органического катализа. Эти выводы, однако, содержали существенный недостаток. Химия не располагала в то время примерами собственно металлоорганических катализаторов.

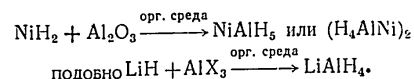
К настоящему времени химия металлоорганических соединений обогатилась новым материалом, не только подтверждающим правомерность указанных выводов, но и позволяющим выяснить конкретную роль металлоорганических соединений в отдельных реакциях органического катализа.

Благодаря успехам в исследованиях алюминийорганических соединений впервые в истории химии специально предпринятый металлоорганический синтез был введен в каталитический цикл. Установлены факты наличия каталитических свойств и у ряда других металлоорганических соединений.

Рассмотрение этих достижений является исключительно интересным дополнением к имеющимся материалам по истории химии металлоорганических соединений. С другой стороны, это может служить указанием на то, что исследования в области истории химии в состоянии привести к правильной оценке предстоящих научных задач.

История химии металлоорганических соединений показывает, что для ее развития всегда имели важное значение успехи, достигнутые в пограничной области неорганической химии и органической химии. Но эти успехи играют важную роль и для реше-

ния современных проблем катализа. Большой научный интерес в этом аспекте представляет открытие методов получения с помощью металлоорганических соединений гибридов тех металлов, которые являются основными катализаторами процессов гидрогенизации. Это обуславливает необходимость исследования вопроса об образовании вполне определенных гибридов металлов при процессах сорбции в одной из фаз гидрогенизационного катализа. Селективность действия катализатора часто зависит от носителей или примесей. Особая селективность алюмогидрида лития как восстановителя в органических реакциях дает повод к изучению вопроса об образовании в следующей стадии каталитического цикла комплексного соединения, обладающего избирательным действием, например:



В каталитических реакциях изомеризации, алкилирования и полимеризации также происходит образование комплексов, в том числе неорганических, фиксировать и изучать которые оказывается легче в органических средах.

После работ в области химии алюминийорганических соединений становится более перспективным изучение вопросов каталитического действия алюминийсодержащих веществ в реакциях Густавсона, Фриделя и Крафтса, Ипатьева, Циглера и др. Теперь есть известные основания к исследованиям бор- и алюминийорганических, а также бор- и алюминийсодержащих неорганических катализаторов с точки зрения общей категории причин их активности.

Настоящим сообщением преследуется цель показать возможность исследований по истории химии для развития одного из актуальных вопросов собственно химии.

Важная роль в решении проблемы катализа, как и всякой другой современной проблемы химии, принадлежит не только экспериментам и теориям сегодняшнего дня. В идеях таких крупнейших химиков, основоположников учения об органическом катализе, как А. М. Бутлеров, М. Бергло, Д. И. Менделеев, В. И. Вернадский, А. Е. Фаворский, Н. Д. Зелинский, Вильштатер, В. Н. Ипатьев, П. Сабатье, идеях, намного опережавших свое время, содержится многое из того, что является актуальным именно сегодня.

РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ НА УКРАИНЕ

Я. П. Турченко

(Киевский технологический институт легкой промышленности)

На протяжении более ста лет исследователи украинских научных учреждений активно участвуют в решении одной из важнейших проблем современной химии — проблемы катализа. Еще в середине прошлого столетия профессор Харьковского университета А. И. Ходнев, выступая с критикой взглядов Берцелиуса, высказал мысль о том, что каталитический процесс обусловлен действием химических сил (образование промежуточных продуктов), а также действием физических (адсорбционных) сил, благодаря которым реагенты удерживаются «в сжатом состоянии притяжением поверхности». Тогда же Ходнев указал на существование у одного и того же вещества поверхности с различной степенью каталитической активности.

Видное место в истории развития идей о цепных процессах в катализе должны занять исследования условий окисления окиси углерода в присутствии влаги, проведенные в 1885—1886 гг. Н. Н. Бекетовым. Определяя роль атомарных кислорода и водорода, образующихся при действии электрической искры, в ускорении этой реакции, он высказал идею существования реакций, приобретающих разгон при тепловом взрыве, вызывающем цепь новых превращений за счет вовлечения реагентами новых частиц, за счет развития внутренних потенциальных сил системы.

В начале XX столетия исследования в области катализа проводились в Харьковском технологическом институте под руководством Е. И. Орлова, изучавшего процессы окисления аммиака, спиртов, эфиров на платине, окислах ванадия, тория, цезия.

Работы в области теории и практики промышленного катализа получили большой размах в послеоктябрьский период, когда были проведены обширные исследования по вопросам изыскания и усовершенствования катализаторов для сернокислотного и азотнокислотного производства (И. Е. Ададулов, Г. К. Борсков, В. И. Атрошенко, М. О. Хармадарьян и другие ученые Харькова и Одессы), по синтезу метанола из водяного газа (Киев).

Обширную школу катализа создал Л. В. Писаржевский. Со своими учениками он выдвинул и в 1924—1938 гг. детально разработал электронную теорию катализа металлами и окислами проводников, в которой сочетались химические и адсорбционные взгляды на каталитические процессы.

Теория Писаржевского связывала каталитическую активность с ролью свободных электронов металла или полупроводника при первичном акте катализа, с ионизацией адсорбированных на катализаторе молекул и их активацией. В ней отводилось видное место процессам окисления-восстановления на поверхности катализатора через электронную систему последнего и отмечалось, что легко окисляющиеся молекулы способны восстанавливать на катализаторе адсорбированные молекулы окислителя. Подчеркивалось существенное значение для катализа недостоенных электронных оболочек у атомов катализатора.

Наблюдаемые при катализе электронные эффекты все чаще возвращают ученых к электронным представлениям в катализе и делают воззрения Писаржевского не только интересными исторически, но и актуальными для современных исследований. Многие идеи Писаржевского развиваются в работах как советских (С. З. Рогинского, Ф. Ф. Волькенштейна и др.), так и зарубежных (Г. Шваба, Д. Даудена, Р. Зурмана, К. Хауффе) ученых.

Электронные представления находят отражение и в работах, проводимых в настоящее время в институте им Л. В. Писаржевского. В их основе лежит изучение механизма элементарного каталитического акта, который рассматривается как неразрывная во времени реакция компонентов с катализатором и друг с другом, с образованием и распадом активного комплекса.

Продолжая работы Л. В. Писаржевского в области кинетики и катализа, сотрудники института в то же время создали новое оригинальное направление исследований, связанное с изучением явления переноса на пористых катализаторах. На базе этих исследований были разработаны методы выявления и учета искажений кинетики гетерогенных каталитических процессов макроструктурными факторами, а также побочными химическими явлениями. Выполненные работы подвели исследователей к измерению истинной активности катализатора и позволили им развернуть поиски активных катализаторов на новой основе. Успехам этих поисков содействуют недавно разработанные способы регулирования пористости катализаторов.

Проведенные на Украине исследования являются важным вкладом в построение общей теории катализа, создание которой откроет перед химией новые широчайшие возможности.

**К ИСТОРИИ ВОПРОСА
ОТКРЫТИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В ПРИСУТСТВИИ БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ
АЛЮМИНИЯ**

В. П. Есафов

(Уральский гос. университет, Свердловск)

Прошло более восьмидесяти лет с момента открытия Г. Г. Густавсоном, Ш. Фриделем и Д. Крафтсом органических реакций с применением безводных галогенидов алюминия, однако вопросы истории этой области исследования продолжают освещаться в иностранной химической литературе с явным преуменьшением роли Г. Г. Густавсона и других русских химиков. Среди отечественных химиков по данному вопросу также не достигнуто единого мнения. Между тем наличие большого фактического материала позволяет восстановить подлинный ход развития исследований и окончательно решить вопрос как о приоритете относящихся сюда открытий, так и о вкладе, который был сделан в эту область органической химии Густавсоном и независимо Фриделем и Крафтсом.

Утверждение Кренцлейна, что реакция Цинке является «предвестницей» реакции Фриделя и Крафтса, а также мнение М. и Л. Физер, что эти реакции связаны с реакцией Вюрца, опровергаются высказыванием самого Фриделя, который прямо указал на связь сделанного им открытия реакции алкилирования ароматических углеводородов с исследованиями Г. Г. Густавсона. В 1874 г. Г. Г. Густавсон впервые применил йодистый алюминий для превращения хлоропроизводных в йодопроизводные, а 16 и 17 марта 1877 г., неожиданно для себя, открыл реакцию металепсии (в том числе исчерпывающего бромирования ароматических углеводородов) и доказал, что они катализируются присутствием бромистого алюминия. Вскоре Г. Г. Густавсон при бромировании цинзола обнаружил также реакцию дезалкилирования. Открытие реакции алкилирования ароматических углеводородов Фриделем и Крафтсом произошло позже

Первое сообщение они сделали 18 мая 1877 г. и затем в течение нескольких недель открыли ряд новых реакций, в том числе реакцию ацилирования ароматических углеводородов в присутствии хлористого алюминия.

В 1878—1879 гг. Г. Г. Густавсон обнаружил изомеризацию пропильного радикала в изопропильный при синтезе по методу Фриделя — Крафтса, получил молекулярные соединения ароматических углеводородов с безводными галогенидами алюминия, установил образование комплексных соединений безводных галогенидов алюминия с непредельными углеводородами, сложными эфирами, сернистым газом. Г. Г. Густавсон в 1879 г. впервые высказал предположение о существовании двух типов органических реакций, идущих в присутствии Al_2X_6 , и указал, что эти реакции катализируются комплексными соединениями Al_2X_6 . В ходе развернувшейся между Густавсоном и Фриделем и Крафтсом дискуссии последние признали существование комплексных соединений ароматических углеводородов с алюминиевой солью, но не отказались и от сделанного ранее допущения о промежуточном образовании алюминийорганических соединений.

Начиная со второй половины 80-х годов, Г. Г. Густавсон отошел от этой области исследования и вернулся к ней примерно через 17 лет. За этот период в этой области было сделано многое. Работы Г. Г. Густавсона второго периода привели его к открытию комплексных соединений типа $Al_2Vt_6C_6H_3(R)_3$, названных им «ферментами», способными соединяться с ароматическими углеводородами и HX и благодаря этому стимулировать реакцию алкилирования. В последней работе Г. Г. Густавсон доказал, что в присутствии Al_2Cl_6 бензол, насыщенный HCl , подвергается гидрогалогенированию с последующим замещением хлора на фенильные радикалы и изомеризацией шестичленного цикла в пятичленный, а далее, возможно, в четырехчленный и т. д.

Будучи одним из основоположников рассматриваемой области органической химии, Г. Г. Густавсон всегда признавал приоритет в открытии реакции алкилирования ароматических углеводородов за Фриделем и Крафтсом. Такую же позицию занимали А. М. Бутлеров, М. И. Коновалов и Н. Д. Зелинский. Однако в последнее время ряд отечественных химиков стали считать Г. Г. Густавсона соавтором реакции Фриделя — Крафтса, что затрудняет признание действительных заслуг Г. Г. Густавсона. Другое дело, когда речь идет об открытии каталитического действия безводных Al_2X_6 и различных их углеводородистых комплексов: приоритет Г. Г. Густавсона в этом отношении несомненен. Между тем иностранные химики продолжают упорно именовать Al_2X_6 и их комплексы «катализаторами Фри-

деля — Крафтса». Для увековечения памяти выдающегося русского химика-органика Г. Г. Густавсона следует: 1) присвоить название «реакций Г. Г. Густавсона»: а) реакции двойного замещения между галондными соединениями, идущими в безводной среде; б) реакции исчерпывающего галондирования ароматических углеводородов в присутствии безводных Al_2Hg_6 и в) реакции изомеризации алифатических радикалов в присутствии Al_2Hg_6 ; 2) низкотемпературный крекинг нефтяных продуктов и алифатических углеводородов с использованием Al_2Hg_6 называть крекингом по Г. Г. Густавсону; 3) безводные галогениды алюминия и их углеводородистые комплексы называть катализаторами Г. Г. Густавсона.

**В. М. РОДНОНОВ — ОДИН ИЗ ОСНОВАТЕЛЕЙ
ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**
(по неопубликованным материалам)

К. Ц. Елагина

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

Академик В. М. Родионов, выдающийся химик-органик, широко известен своими разносторонними исследованиями в области синтеза промежуточных продуктов и красителей, фармацевтических препаратов, алкалоидов, душистых веществ, а также как автор нового способа получения β -аминокислот. Значительно меньше освещена в литературе его деятельность как инженера-химика, одного из организаторов ряда отраслей отечественной химической промышленности.

Инженерное образование В. М. Родионов получил в Дрезденском политехническом институте, который он окончил в 1901 г. По возвращении в Россию он поступает в Московское высшее техническое училище, которое заканчивает в 1906 г.

Свою практическую деятельность В. М. начинает на химических заводах фирмы Байер, сначала в Эльберфельде и Леверкузене, а затем с 1909 по 1914 г. в филиале той же фирмы в Москве в качестве заведующего лабораторией. С 1915 по 1930 г. он работает техническим руководителем и затем директором завода «Тригор» в Москве, где организует ряд новых производств промежуточных продуктов и красителей. Круг его интересов не ограничивается производством красителей, и уже в 1915 г. он является одновременно и одним из организаторов мастерской медикаментов при МВТУ, возникшей в связи с острой потребностью в лекарствах для нужд фронта. На базе этой мастерской в 1917 г. возник первый в России алкалоидный завод, в проектировании, монтаже и пуске которого В. М. Родионов принимает самое активное участие. С этим заводом он не порывал до конца жизни, там им были внедрены новые методы ряда производств, сохранившиеся по сей день. В. М. Родионов с первых же дней Советской власти начинает кипучую деятель-

ность по организации химической промышленности, а также по восстановлению и развитию ряда производств, доставшихся от дореволюционной России; революция предоставила для этого широкие возможности.

Однако развитие химической промышленности тормозилось недостатком квалифицированных инженеров, которые могли бы руководить ею. В связи с этим, по мнению В. М. Родионова, необходимо коренным образом перестроить преподавание в высших учебных заведениях, приблизив его к запросам промышленности.

Советское правительство высоко оценило большой инженерный и организаторский талант В. М. Родионова, и в 1925 г. он назначается директором Анилтреста ВСНХ, оставаясь одновременно директором завода «Тригор». Кроме того, как профессор МВТУ В. М. Родионов ведет огромную работу по подготовке отечественных квалифицированных инженеров-химиков для работы в промышленности.

В 1925 и 1928 гг. его командировали за границу для ознакомления с состоянием промышленности за рубежом.

Тесной связи с промышленностью В. М. Родионов не прерывает и будучи членом корреспондентом и действительным членом Академии наук СССР. Он консультирует различные химические производства, делает доклады на заводах, живо интересуется созданием новых отраслей химической промышленности. Уже в преклонном возрасте он неоднократно выезжает на Урал и в Сибирь для выяснения возможности создания там новых химических предприятий. В. М. Родионов никогда не ограничивался рамками институтских лабораторий, до конца жизни он считал себя инженером. Оглядываясь на пройденный путь, он под конец жизни писал: «...и я стоял, да и сейчас придерживаюсь того мнения, что практическая работа должна развиваться не в институтах, а в заводских лабораториях, которые должны быть так же хорошо оборудованы, как институтские, и снабжены как журнальной, так и научной литературой на русском и иностранных языках».

Вся деятельность В. М. Родионова является ярким примером умения сочетать блестящий талант исследователя с плодотворной практической работой инженера.

ОБЗОР ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИКИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В. В. Михайлов

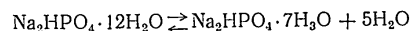
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева)

Основным уравнением термодинамики фазовых превращений является уравнение Клапейрона — Клаузиуса, впервые выведенное в 1834 г. Клапейроном. Но подлинной датой выведения уравнения Клапейрона — Клаузиуса надо считать 1850 г., когда появилась статья Клаузиуса, базирующаяся на точном термодинамическом фундаменте.

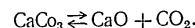
Однако отдельные проблемы фазовых равновесий разрабатывались теоретически и до цитированной выше работы Клаузиуса. Так, еще в 1849 г. Дж. Томсон установил теоретическим путем, что повышение давления понижает температуру плавления льда; это в 1850 г. проверил и подтвердил экспериментально В. Томсон.

Наиболее важная область применения уравнения Клапейрона — Клаузиуса — использование его для установления условий химического равновесия, в частности, химических реакций, протекающих с участием конденсированной и газообразной фазы, подобных диссоциации карбоната кальция. В этом отношении интерес представляют две почти одновременно опубликованные работы: известного немецкого физико-химика Августа Горстмана (1872 г.) и гораздо менее известного французского инженера Песлина (Peslin, 1871 г.).

Горстман применил уравнение Клапейрона — Клаузиуса к расчету равновесия разложения NH_4Cl на NH_3 и HCl , а также к расчету реакций диссоциации



и



Песлин рассматривает только последнюю реакцию, но зато,

по-видимому, первый применяет уравнение Клапейрона—Клаузиуса в интегрированной форме.

Обе эти работы явились первыми попытками применения термодинамических уравнений к решению задач химического равновесия.

Несколько позже была установлена возможность применения уравнения Клапейрона—Клаузиуса для описания равновесия между двумя твердыми фазами одного и того же вещества (между аллотропическими модификациями). ПIONEРОМ в этой области явился ле Шателье со своим сотрудником Малларом (1884 г.). Они рассмотрели равновесие йодида серебра в кубическую модификацию и установили, что экспериментально измеренная величина изменения объема системы при этом превращении имеет один порядок с вычисленной величиной.

С развитием применений уравнения Клапейрона—Клаузиуса тесно связано и развитие применений графического его образа-диаграммы состояния. Еще в 1858 г. Кирхгофф установил характер кривых возгонки и испарения вблизи тройной точки. Более подробно этот вопрос был рассмотрен в работах Натансона (1891 г.). В настоящее время диаграммы состояния однокомпонентных систем изучаются в курсе физической химии в разделах «фазовое равновесие», «правило фаз» или «физико-химический анализ».

Проблема интегрирования уравнения Клапейрона—Клаузиуса с учетом зависимости теплового эффекта испарения или возгонки от температуры осложняется принципиальной неприемлемостью закона Кирхгоффа к моновариантным системам. Тем не менее можно наметить некоторые пути решения подобной задачи.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АВОГАДРО (1809 г.)

М. Г. Фаерштейн

(Тираспольский педагогический институт им. Т. Г. Шевченко)

Развивая идеи Вольта и Дэви, Авогадро разработал в 1809 г. оригинальную электрохимическую теорию, согласно которой электрохимические свойства элементов относительны и зависят от внешних условий и от качества взаимодействующих элементов. Исходя из этих соображений, Авогадро впервые предложил расположить все элементы в один электрохимический ряд в порядке убывания их электроотрицательности. Ряд начинался кислородом. Элементы, стоящие ближе к кислороду, назывались более «кислородистыми» (*oxigéniques*), стоящие дальше — менее «кислородистыми». Считая, что электрический заряд элемента появляется в связи с актом химического взаимодействия (при соприкосновении), Авогадро приписывал любому элементу двойственную электрическую природу в зависимости от элемента, с которым он взаимодействует химически: по отношению к элементам, расположенным после данного элемента в электрохимическом ряду, этот элемент является электроотрицательным, а по отношению к предшествующим — электроположительным.

Авогадро считал в связи с этим, что любой элемент обладает не только «кислородностью» (*oxigénicité*), т. е. «электроотрицательностью», но и «окисляемостью» (*oxidabilité*), что соответствовало электроположительным свойствам элемента. Эти свойства Авогадро понимал как сопряженные свойства веществ как в электрическом, так и в химическом отношениях, причем не только качественно, но и количественно.

Таким образом, «кислородистый» и «окисляемый» соответствуют современным терминам «окислительный» и «восстановительный» не только в химическом, но и в электрохимическом смысле.

В 1813 г. Берцелиус, развивая идею Авогадро о двойственной электрической природе элементов, выдвинул гипотезу о «готовых» полярных (дипольных) атомах.

В связи с изложенным своей электрохимической теорией, Аво-

гадро дает более *общее* представление о кислотности и щелочности, считая, что вообще «из двух веществ, которые соединяются, одно играет роль кислоты, а другое — основания». Это приводит его к идее об амфотерности веществ, высказанной впервые им. Он указывает, что один и тот же элемент (или сложное вещество) в непрерывном электрохимическом ряду может играть роль кислоты по отношению к последующим и основания по отношению к предыдущим членам ряда. Следует отметить, что только в 1814 г. Гей-Люссак и Тенар развивали идею об амфотерности веществ, исходя из чисто химических соображений.

Авогадро развивает свою электрохимическую теорию в статье, опубликованной в 1811 г., где он выдвигает свою знаменитую гипотезу о молекулах. Так, опираясь на атомистическую гипотезу и электрохимические представления, Авогадро доказывает невозможность постулировать, что при образовании нейтральных солей соответствующие кислоты и основания будто бы соединяются обязательно в молекулярном отношении 1 : 1, как это вытекало из некоторых обобщений Гей-Люссака и выводов Томсона и Уолластона.

После того как Берцелиус опубликовал в 1812 г. первый набросок своей электрохимической теории, Авогадро выступил в 1813 г. со статьей, в которой он отстаивал свой приоритет и дал весьма обоснованную критику некоторых положений теории Берцелиуса. Однако Берцелиус не ответил на эту критику. В 1814 г. был опубликован немецкий перевод статьи Авогадро в «Анналах Гильберта». И на этот раз Берцелиус не реагировал. Только после того как редактор «Анналов физики» Гильберт обратился к нему с предложением высказаться по некоторым научным проблемам, в том числе и по поводу критических замечаний Авогадро, Берцелиус в своем ответном письме признал, что он статью Авогадро читал еще в 1813 г. Не ответив по существу критических замечаний Авогадро, Берцелиус указал, что он недавно опубликовал новые статьи, в которых дальше развивает свою электрохимическую теорию. Интересно отметить, что в дальнейшем при изложении своих электрохимических взглядов Берцелиус учел критику Авогадро по многим вопросам и, например, если в статье, опубликованной в 1812 г., Берцелиус располагал химические элементы в нескольких электрохимических группах, то позже он расположил их уже в один электрохимический ряд.

Таким образом, Авогадро, являясь предшественником Берцелиуса, в то же время оказал известное влияние на формирование его электрохимической теории в окончательном виде.

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ТОМСКОГО ПЕРИОДА ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ Н. М. КИЖНЕРА

Г. Н. Ходалевиц

(Томский политехнический институт)

Н. М. Кижнер заведовал кафедрой органической химии Томского технологического института с 1901 по 1913 г. Много труда вложил он в дело организации педагогического процесса и научно-исследовательской работы на кафедре. Читая курсы лекций по органической химии для студентов химического отделения (полный курс) и горного отделения (краткий курс), Н. М. Кижнер руководил также и лабораторными занятиями. До 1906 г. в этом помогал ему лаборант Д. В. Алексеев, впоследствии крупный профессор, автор известного руководства «Физическая химия».

Лаборатория органической химии Томского технологического института благодаря усилиям Н. М. Кижнера была хорошо оборудована. Ряд студенческих работ, выполненных под руководством Н. М. Кижнера, был опубликован в форме научных статей в печати. В 1904 г., по настоянию Н. М. Кижнера, в его лабораторию была допущена для ведения научной работы окончившая Высшие женские курсы Цветаева, которую следует считать первой женщиной-химиком, появившейся в стенах Томского технологического института.

Сам Н. М. Кижнер, несмотря на тяжелую и мучительную болезнь (сухая гангрена), которая постигла его в Томске, систематически вел ценнейшие научные исследования. Томский период научной деятельности Н. М. Кижнера был особенно продуктивен. За время с 1903 по 1913 г. им было опубликовано в печати свыше 40 работ. Знаменитая кижнеровская реакция каталитического разложения алкилпентгидринов была открыта им в Томске (1910 г.). Имя Кижнера навсегда вошло в историю химии.

За время своей работы в Томске Н. М. Кижнер неоднократно выступал с чтением научно-популярных лекций по химии по

линии Общества попечения о начальном образовании и Томской бесплатной библиотеки. Он был одним из немногих профессоров Томского технологического института того времени, открыто оппозиционно настроенных по отношению к царскому правительству. За свои прогрессивные взгляды и действия Н. М. Кижнер подвергался репрессиям. 12 февраля 1906 г. по постановлению томского генерал-губернатора он был административно выслан на запад и находился вне Томска весь год. А 7 июля 1912 г. Н. М. Кижнер был «уволен от службы, согласно прошению, по болезни, в отставку». В действительности же это был вынужденный уход с любимой им работы. Вскоре, однако, Министерство народного просвещения поручило «бывшему профессору» Н. М. Кижнеру преподавание в Томском институте курса органической химии в 1912/13 учебном году. Последний курс лекций им был прочитан в первой половине 1913 г. В этом же году им было выполнено и опубликовано семь научных работ.

Во второй половине 1913 г. Н. М. Кижнер уехал из Томска. В своем письме к Г. В. Хонину от 27 июля 1913 г. из г. Алупки Н. М. Кижнер писал: «Живу чисто растительной жизнью... гуляю сколько могу, читаю, но несерьезные вещи. Мне все кажется, что я не окончательно уехал из Томска; так трудно привыкнуть к мысли, что я перешел в разряд «бывших людей».

Уже после Великой Октябрьской социалистической революции, в 1920 г., вспоминая о Томске, Н. М. Кижнер пишет: «...несмотря на все мои злоключения — это была лучшая полоса в моей химической деятельности»

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАБОТКИ МЫЛА НА РУСИ В XVII В.

А. С. Ключевич
(Казань)

В XVII в. ассортимент вырабатывавшихся на Руси мыл был весьма богат. Можно назвать много сортов хозяйственных специальных («мельничное», лечебное) и туалетных мыл. Однако в это время в России не было ни дворцового, ни крупного монастырского мыловарения, оно велось в ремесленных мастерских Костромы, Ярославля и т. д. Известен, впрочем, приказ царя Алексея Михайловича разведать о мыловарении в названных городах, свидетельствующий об его намерении организовать мыловарение в хозяйстве дворца.

Ремесленной форме производства свойственно секретничество, передача изустно «тайн» ремесла по наследству, поэтому подробные прописи типа «технологических инструкций», как правило, не составлялись и дошло до нас из всех областей хамических производств крайне немногое. Сохранились, однако, две прописи по мыловарению: сравнительно краткая «О варени (и) мыла» и чрезвычайно обстоятельная «Статья о том, как мыло варить». Последней предшествует наставление о приготовлении щелока, органически с нею связанное.

Первая пропись датирована концом XVII—началом XVIII в. Филенгрань бумаги полностью соответствует таблице IX книги Н. П. Лихачева, что позволяет нам датировать ее началом XVIII в. Анализ обеих прописей показывает, что это — продукты копирования (и, очевидно, неоднократного), так что прографы являются более древними.

Согласно прописи «О варении мыла» варка мыла ведется на зольном щелоке с вводом (в несколько приемов) большого количества поваренной соли. Триглицериды сала омыляются, следовательно, за счет гидролитически образующейся щелочи; обменная реакция переводит жирные кислоты в основном в натриевое масло. При каждом обновлении щелока варимая масса выгружается в чан, а затем возвращается в котел. Пропись изобилует искажениями и пропусками, но по литературе более

поздних лет ее можно в значительной степени реконструировать.

Пропись «Статья о том, как варить мыло» начинается ценным указанием о сырье: «Сало говяж(ь)е или какое нибуд(ь)е и масло коров(ь)е или вдруг смешано или одно...». Что коровье масло действительно применялось при мыловарении, известно также из других материалов 80-х годов XVII в. (и также XVIII в.) и обосновано технологически и экономически. Применение коровьего масла существенно улучшило качество мыла. В этом, возможно, одна из причин вывоза мыла из России в XVII в.

В описании процесса варки мыла в котле последнее названо товаром (термин бытует до сих пор), основной критерий — «ключ» (термин бытовал еще в XIX в.), регулировка — солью («до ключа не солить, в ключ смотреть»). Ключ должен быть «хоробер», а товар на первом этапе варки «шереховат и бел», что можно обосновать технологически и аналогиями с более поздними описаниями процесса.

Образно и подробно описаны возможные случаи осложнений в варке (в частности, от пересола) и способы их устранения, а также признаки готовности мыла (проба деревянной лопаткой, «наперсток» на пальце и т. д.), в значительной степени сохранившие значение до сих пор.

Указаны способы получения от одной варки мыла трех сортов: тугого, подбойного и «слабкого». Тугое и «слабкое» действительно известны нам из хозяйственных документов периода 1634—1679 гг. Подбойное и «слабкое» — мыла легкие, содержащие пену. Материалы XVII в. подтверждают, что в ходу было мыло, плавающее на воде. Крупным потребителям его продавали не по весу, а штучно — косяками.

В целом выявляются основы многообразия ассортимента отечественных мыл — варьирование подбора жиров и приемов обработки сваренного мыла. Этим объясняются, между прочим, некоторые противоречия в показаниях иностранцев о русских мылах XVII в.

Аппаратура описана в обеих названных прописях кратко, но все же имеются интересные подробности об охлаждении мыла в «бездонных коробках» (конечно, подвязанных холстиной), резке «крутой нитью» или проволокой и т. д. Некоторые сведения по этой части можно получить также из одной судебной описи конца XVII в. и других документов.

Выступающая в ряде мест бессистемность изложения, а также вся терминология прописей не дают оснований видеть в них переводы; к тому же, насколько нам известно, и за рубежом не было в XVII в. печатных изданий по мыловарению. Значительный опыт русского мыловарения нашел отражение в

прописях, являющихся дополнительным свидетельством его давности. Связь второй прописи с приказом царя Алексея Михайловича маловероятна. Скорее всего, это — завещание своего мастерства монастырю (оно и кончается словом «аминь»).

Дорогие мыла туалетного назначения употреблялись только феодальной верхушкой и вырабатывались в небольшом количестве. В дворцовом хозяйстве их готовили переработкой белого хозяйственного мыла. Известны прописи приготовления мыл лечебного и косметического назначения.

В отдельном исследовании нами установлено, что косяк мыла — почти единственная его мера в XVII в. — был очень крупной единицей (порядка пуда, а «большой» косяк — около 2 пудов и выше). В сочетании с данными о качественном разнообразии мыл это дает в целом картину сильно развитого мыловарения.

СОДЕРЖАНИЕ

Н. А. Фигуровский Основные проблемы научной разработки истории химии	3
Б. М. Кедров. О новых архивных материалах Д. И. Менделеева, касающихся периодического закона	6
А. А. Берлин, С. Р. Рафиков. Основные этапы развития химии высокомолекулярных соединений	9
А. В. Сторонкин, Р. Б. Добротин Неопубликованные программы Д. И. Менделеева по изучению растворов	12
В. П. Барзаковский. Взгляды Д. И. Менделеева на смешанные (изоморфные) кристаллы и открытие им нового вида изоморфизма	13
А. А. Екимов Роль и значение Д. И. Менделеева в развитии промышленности минеральных смазочных масел в России (60—80-е годы XIX в.)	15
А. А. Макареня Работы сотрудников Д. И. Менделеева по экспериментальному подтверждению периодического закона (1870—1873 гг.)	17
В. А. Кротиков. Лекции Д. И. Менделеева по теоретической химии 1857—1867 гг. (по неопубликованным материалам)	19
Г. Д. Бурдун Труды Д. И. Менделеева в области метрологии и их развитие в работах советских метрологов	21
А. Я. Авербух, Т. С. Кудрявцева Рабочие тетради Д. И. Менделеева по пирокolloидно	23
И. Л. Значко-Яворский. Экспериментальные методы исследования в изучении истории науки, техники и материальной культуры (на опыте истории химии и технологии вязущих веществ)	25
М. А. Безбородов Стеклоделние у славян в домонгольское время (Древняя Русь, Польша и Болгария)	28
Ю. С. Мусабеков Исторический метод и химический эксперимент в историко-научном исследовании	30
Г. В. Быков Об источниках для изучения истории химии	33
А. Ф. Капустинский Н. С. Курнаков и Фрейбергская горная академия	35
Ю. И. Соловьев. О научных связях Берцелиуса с русскими химиками	37

А. Х. Арутюниан Фрагменты одной армянской рукописи XIV—XV вв.	40
П. М. Лукьянов Из истории фиксации атмосферного азота в России	42
Н. Н. Ушакова, Н. А. Фигуровский. Новые материалы о химической лаборатории Московского университета в XVIII и первой половине XIX в.	44
Я. П. Страдынь Физико-химические исследования Гроттгуса В. И. Куринной. Новые материалы о деятельности Ф. И. Гизе	46
А. Я. Кипнис. Термодинамическое учение Гиббса и развитие химической термодинамики в России	51
Н. М. Раскин Академик Э. Г. Лаксман (1737—1796 гг.) и его участие в организации химических промыслов в Сибири	54
Н. Н. Качалов. Из истории возникновения советского оптического стекловарения	56
В. И. Вульфсон Роль В. И. Вернадского и его школы в формировании химии моря — новой отрасли прикладной химии	58
Т. А. Фаворская Возникновение и развитие школы А. Е. Фаворского	60
В. В. Разумовский. Возникновение и развитие учения о взаимном влиянии атомов в молекулах	62
В. И. Кузнецов. Вопросы истории химии металлоорганических соединений и современные проблемы органического катализа	64
Я. И. Турченко. Развитие учения о катализе на Украине	66
В. И. Есафов. К истории вопроса открытия органических реакций в присутствии безводных галогенидов алюминия	68
К. Ц. Елагина, В. М. Родионов — один из основателей отечественной химической промышленности (по неопубликованным материалам)	71
В. В. Михайлов. Обзор теории термодинамики и фазовых превращений	73
М. Г. Фаерштейн. Электрохимическая теория Авогадро (1809 г.)	75
Г. Н. Ходалевиц. К характеристике томского периода жизни и деятельности Н. М. Кижнера	77
А. С. Ключевич. Технология выработки мыл на Руси в XVII в.	79

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. И. Мительман и Б. И. Холутов

Подп к печати 17/X 1958 г. Формат бумаги 60x92¹/₂. Печ л 5,25. Уч-издат. л 3,8.
Тираж 3000 экз. Тип зак. 967. Т-00059
Бесплатно

Издательство Академии наук СССР, Москва Б-64, Подсоцкий пер., 21
2-я типография Издательства АН СССР, Москва Г-99, Шубинский пер., 10



VIII

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ
СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

*VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии*

*Доклады
на пленарном заседании*

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ
СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва · 1959

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА
ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

В уме химика представление о периодической системе элементов ассоциируется, прежде всего, со всем обширным материалом неорганической химии. Данное в заглавии доклада сопоставление обычно вызывает ассоциацию лишь с комбинациями в соединениях маленькой группы элементов — углеродом и его соседями по периодической таблице справа. Действительно, эти элементы-органогены образуют главную массу известных органических соединений. Однако количество органических веществ, включающих кроме элементов-органогенов различные другие элементы, возрастает в быстром темпе. Среди них есть и вещества, найденные в живой природе — такие, как содержащий витамин В₁₂, ряд металлических производных порфиринов, и такие искусственно полученные вещества, как металлические производные фталонитринов и огромное разнообразие других комплексных соединений металлов. Сюда относятся также фтороуглеводороды и их производные — целая вторая органическая химия, карбонилы металлов, их циклопентадиенильные и другие сэндвичевые производные. Центральное место во всем этом разнообразии структур издавна занимают углеводородные (алкильные, арильные и др.) производные элементов, имеющие химическую связь атома углерода и атома элемента и называемые элементоорганическими (или для металлов — металлоорганическими) соединениями в узком смысле слова. Им посвятил известное внимание Д. И. Менделеев [193] в своих основных статьях по установлению периодического закона.

«Водородные соединения, как летучие или газообразные вещества, которым свойственны реакции, подобные HCl, H₂O, N₃N и H₄C, образуются только элементами нечетных рядов и высших групп, дающих окислы состава R₂O_n, RO₃, R₂O₅ и RO₂.

Если элемент дает водородное соединение RХ_m, то он образует металлоорганическое соединение того же состава, где

на [190, 191]. Последние в отличие от первых алкилируют почти каждый (некомплексный) анион и потому крайне неустойчивы. По нашим последним данным, трифенилхромониевые соли настолько устойчивы и инертны термически к электрофильным атакам, что их можно нитровать лишь в очень жестких условиях при воздействии нитрующей смеси из 100%-ной азотной кислоты в течение 50—60 час. при 100°. В результате получается три-*p*-нитротрифенилхромониевая соль. Интересно, что все три дифенилгалогенония нитруются уже при комнатной температуре, но в мета-положение. Труднее всего идет реакция с дифенилхлорониевой солью.

Что касается отрыва фенильных (и, вероятно, винильных) радикалов с нечетным электроном — передачи их в реакционном клубке или в качестве кинетически независимой единицы — в виде свободного радикала, то обычно это совершается легче, и иногда значительно, для алкила. Так, Панету и Лаутшу [294] не удалось получить свободный фенил разложением тетрафенилолова в тех условиях, в которых они получали жирные радикалы. Тетраэтилсвинец разлагается на свинец и свободные этилы с образованием свинца уже при 200°, тогда как тетрафенилсвинец плавится при 225° без разложения. Поскольку алкильные и арильные производные переходных металлов разлагаются, в основном, только по свободно-радикальному типу, постольку фенильные их соединения (и, вероятно, винильные, пока никак не полученные) прочнее, чем обычно несуществующие алкильные, разлагающиеся в момент образования.

Неудивительно поэтому наличие немногих непрочных, но все же способных существовать фенильных производных переходных металлов, тогда как изолированные алкильные производные этих металлов известны только для платины. Так, за последние годы получены фенилтриалкоксититаны $C_6H_5Ti(OR)_3$ [121], тогда как многочисленные прежние попытки получить алкильные производные титана неизменно приводили к неудаче, так же как и попытки получения алкильных соединений всех других переходных металлов [11в, 18, 37, 107, 110, 141, 165, 195, 295, 299, 346, 367, 376]. (См. также [43], где приведены остальные ссылки.) В 1958 г., правда, опубликовано образование CH_3TiCl_3 , однако ни необходимых экспериментальных данных, ни констант вещества не приведено.

Следует, впрочем, отметить, что количество известных алкильных и арильных производных переходных металлов растет медленнее, чем сокращается. Так, оказался несуществующим триэтилхромоний, описанный В. М. Плецем [303], и, вероятно, не существует и триэтилтитрий [287]. Наиболее, казалось бы, твердо установленные и широко изученные устойчивые в воде и воздухе фенильные производные хрома Хейна [114] ока-

зались веществами совершенно иной структуры — сэндвичеобразными комплексами бензола, бифенила и хрома [402]. Почти наверное то же справедливо для описанных Хейном менее прочных фенильных производных вольфрама и молибдена [115, 119]. Ароматические производные ниобия и тантала [96] никогда не были получены в аналитически чистом состоянии, а относительно существования фенильных производных ванадия имеются лишь неяркие признаки. В свете данных по хрому все, впрочем очень немногое, что было известно об этих веществах, подлежит пересмотру. Нужно, однако, отметить, что в 1958 году Хейн взял реванш и опубликовал получение истинного фенильного производного трехвалентного хрома $Li_3Cr(C_6H_5)_6$ [120], самовозгорающегося на воздухе, тотчас разлагаемого водой неустойчивого парамгнитного соединения. (См. также работу Шейсса [122].) Неожиданной новостью явилось также сообщение о получении перхлората бензилпентааквохрома-III $C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5(ClO_4)_2$, полученного действием хлористого бензила на водный раствор соли двухвалентного хрома. Вещество устойчиво к кислотам и самопроизвольно разлагается. Период полураспада при комнатной температуре — 1½ дня [6].

Очевидная большая устойчивость фенильных соединений по Джаффе [146] объясняется следующим образом: устойчивость металлоорганического соединения — функция величины средней энергии диссоциации всех связей $M-C$. Она зависит от характера углеродистого радикала и именно от состояния гибридизации углеродного атома, от энергии резонанса π -электронов и от энергии изменения расположения атомов в радикале. Изменение гибридизации в ряду $sp^3 < sp^2 < sp$ ведет за собой увеличение энергии диссоциации. Резонанс типа $M-C = C \leftrightarrow \dot{M} = C - \dot{C}$ должен вести к тому же результату. Энергия перегруппировки в радикале, хотя и является трудно учитываемой, но она наименьшая, несомненно, в плоских ароматических радикалах. Поэтому все факторы, определяющие энергию диссоциации металлоорганического соединения, складываются так, что ароматические (а вслед за ними винильные) металлоорганические соединения более устойчивы, чем алкильные. Еще более устойчивыми должны быть, очевидно, ацетилениды. Таким образом, теми типичными металлоорганическими соединениями, к которым должна относиться закономерность Менделеева, являются именно алкильные производные элементов. Именно здесь пролегал крутой водораздел переходных и непереходных элементов. Только вторые дают прочные и типичные металлоорганические соединения. Зато исследования последних лет широко выяснили способность переходных метал-

лов образовывать металлоуглеродные связи иного типа. Уже в комплексных цианидах металлов, подобных ферро- и ферригексацианидным анионам, осуществлена прочная связь переходного металла с углеродом цианидного остатка. Я уже упомянул аналогичные производные ацетиленов. В карбонилах переходных металлов подобная связь осуществляется между металлом и углеродом окиси углерода. В случае карбониллов и многочисленных их производных стехиометрическое соотношение и магнитные свойства указывают на осуществление валентной связи за счет дополнения электронными парами окиси углерода вакантных *d*-электронных уровней переходного металла. Карбониллы и цианиды, несомненно, глубоко родственные соединения. Родственен им, хотя и не абсолютно аналогичен, как показывают уже стехиометрические отношения, вновь открытый класс «сэндвичеобразных» соединений переходных металлов, подобных дициклопентадиенильным и бисароматическим (ареновым). Наличие этого типа веществ с металлоуглеродной связью дает переходным металлам возможности образования металлоорганических соединений никак не менее разнообразные, чем возможности непереходных. Элементорганические соединения, таким образом, резко делятся на два типа. Непереходные металлы и вполне подобно им соответственные по группе неметаллические элементы образуют за счет *s* и *p* валентных уровней элемента алкильные (и им подобные) производные разных степеней алкилирования с σ -связью металл — углерод. Резко отличаются от этих элементов переходные металлы, образующие при участии *d*-уровней соединения типа карбониллов или сэндвичей, куда близко примыкают олефиновые и ацетиленидные комплексы переходных металлов, и где наряду с σ -связями участвуют π -связи.

Интересно отметить, что карбонилы и сэндвичеобразные соединения переходных металлов, *d*-уровни которых вовлечены, уже получают возможность образовывать алкильные (соответственно, арильные) производные, правда, не слишком устойчивые, например: $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$, $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ [358], $CH_3Mn(CO)_5$ [41, 383], $C_6H_5Cr(NO)_2CH_3$, $C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_5$, $C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_5$, $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$ [301, 302] и аналогичные соединения W [301, 302], в которых доказана прямая связь алкилов с металлом. Не менее интересно, что самопроизвольно разлагающееся (период полураспада $1\frac{1}{2}$ дня) бензильное производное хрома $C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5^{+1}$ [6] также является алкильным соединением комплексного катиона переходного металла. Таким образом, существует и второе, заключающееся в этих фактах, ограничение правила Менделеева. Все сказанное выше наводит на мысль, что в гомолитическом распаде металлоорганического соединения переходного металла принимают

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Lu
						Yb
			Ni	Pd	Pl	Tu
			Co	Rh	Ir	Er
			Fe	Ru	Os	Ho
F	Cl		Br	J	At	Dy
		Mn		Tc	Re	Cf
O	S		Se	Te	Po	Tb
		Cr		Mo	W	Gd
N	P		As	Sb	Bi	Eu
		V		Nb	Ta	Sm
C	Si		Ge	Sn	Pb	Pm
		Ti		Zr	Hf	Np
B	Al		Ga	In	Tl	Nd
		Sc		Y	La	Pr
			Zn	Cd	Hg	Pa
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Th
						U
			Cu	Ag	Au	
H	Li	Na	K	Rb	Cs	
						Fr

активное участие d -уровни металла. Дело, однако, не так просто. Палладий и платина имеют заполненные d -уровни. Платина образует прочные алкильные соединения, а для палладия получить их не удалось. Но некоторые комплексные соединения палладия уже способны образовывать алкильные производные.

Так, $[(C_2H_5)_3P]_2PdBr_2$ дает с $RMgX$ или RLi устойчивое до температур $70-90^\circ$ $[(C_2H_5)_3P]_2PdRBr$ и $[(C_2H_5)_3P]_2PdR_2$, где $R = CH_3$ и C_2H_5 [38]. Так же ведет себя и платина, образующая устойчивые соединения типа $[(C_3H_7)_3P]_2PtCH_3J$ [40].

Есть известная аналогия алкильных соединений, комплексных соединений переходных металлов с вовлеченными d -уровнями, с малоустойчивыми, но изолируемыми алкильными (точнее арильными) производными одновалентной меди и серебра с их заполненными d -уровнями, CuC_6H_5 и AgC_6H_5 .

Все сказанное иллюстрируется периодической таблицей (см. стр. 9). Обведены кружком клетки элементов, дающих устойчивые алкильные соединения, и квадратом — клетки элементов, дающих сандвич или карбонилы.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотрим характерные типы алкильных и арильных производных элементов с центральным тетероатомом.

Т а б л и ц а А

Li H	Be H ₂	(B H ₃) ₂	CH ₄	N H ₃	OH ₂	F H
			R CH ₃			
		R B H ₂	R ₂ CH ₂	R N H ₂		
	R Be H	R ₂ B H	R ₃ CH	R ₂ N H	R O H	
R Li	R ₂ Be	R ₃ B	R ₄ C	R ₃ N	R ₂ O	R F
R ₂ Li [⊖]	R ₃ Be [⊖]	R ₄ B [⊖]		R ₄ N [⊕]	R ₃ O [⊖]	—

Т а б л и ц а Б

Na H	Mg H ₂	Al H ₃	Si H ₄	P H ₃	S H ₂	Cl H
			R Si H ₃			
		R Al H ₂	R ₂ Si H ₂	R P H ₂		
	R Mg H	R ₂ Al H	R ₃ Si H	R ₂ P H	R S H	
R Na	R ₂ Mg	(R ₃ Al) ₂	R ₄ Si	R ₃ P	R ₂ S	R Cl
	R ₁ Mg [⊖]	R ₄ Al [⊖]		R ₄ P [⊕]	R ₃ S [⊕]	R ₂ Cl [⊕]
				R ₅ P		

В таблицах даны типичные элементоорганические соединения элементов двух малых периодов — второго и третьего.

Подчеркнутая строка содержит полные элементоорганические соединения, т. е. вещества, в которых все валентности атома элемента (в его нейтральном состоянии) связаны с углеводородными радикалами. Они могут рассматриваться как продукты полного алкилирования гидридов соответствующих элементов, приведенных в первой строке каждой таблицы. Алкилирование гидридов неметаллических элементов (или их металлческих производных) галоидными алкилами и т. п. — общеизвестно. Алкилирование же гидридов металлов можно осуществить для некоторых гидридов действием диазоалканов или присоединением гидридов (Li, Na, B, Al, Ge [98], Si) к олефинам. Для гидридной связи алюминия (Циглер [403]), Sn [365] и гидридной связи кремния (данные Р. Х. Фрейдлиной [286]) возможно и теломеризационное присоединение к олефину — с образованием высших гомологов этильных групп с четным числом углеродов. Вышерасположенные строки содержат продукты разных степеней неполного алкилирования этих гидридов, а нижерасположенные строки — ониевые катионы или обратоониевые анионы.

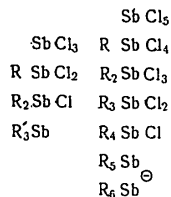
Ониевые катионы произошли в результате захвата полным элементоорганическим соединением элемента V, VI или VII группы за счет собственных ему единенных пар электронов алкил- (соответственно арил-) катиона. Обратоониевые анионы (называемые также ат-комплексами) образовались путем захвата элементоорганическим соединением элемента III, II или (для лития) I группы за счет электронной лакуны этих элементов алкиланиона (соответственно, ариланиона), например, из натрийалкила.

Сколько бы ни было свободных электронных пар у элемента в его полном элементоорганическом соединении, известно образование только однозарядного ониевого катиона с одним «сверхкомплектным» алкилом (арилом). Таким же образом, какова бы ни была электронная лакуна — при образовании обратоония — захватывается лишь один алкиланион.

В приведенных двух таблицах элементоорганические соединения производятся от гидридов элементов. С наименьшим успехом полные элементоорганические соединения можно рассматривать как продукт алкилирования (ариллирования) галогенидов элементов. Действительно, алкилирование (ариллирование) галогенидов элементов действием на последние металлоорганических соединений Li, Na, Mg, Zn, Hg и т. д. наиболее общий путь синтеза элементоорганических соединений, неприменимый лишь к самым отрицательным элементам — N, O, F. Для небольшого числа элементов, в первую очередь для

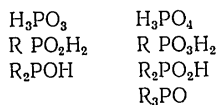
ртути, замену аниона в соли металла на органический радикал можно осуществить реакцией металлизации, например, арсенирования (Бешам [13]), ртутирования (Димрот [58]). Хараш [155, 157] открыл аурирование, К. А. Кочешков [168, 169] — таллирование и плумбирование. В известной мере аналогичны реакции металлизации щелочными металлами, открытые П. П. Шорыгиным [345] и развитые Гилманом [99, 100, 151]. Все это пути получения элементоорганических соединений только переходных металлов.

Неполные (смешанные) элементоорганические соединения — элементоорганические галогениды, содержат перменное количество углеводородных радикалов и атомов галогена, в сумме численно равное валентности элемента (исключая тип R_6Sb' , аналогичный обратному оиевому; см. ниже). Например, для сурьмы:



Почти для всех элементов, образующих алкильные производные, к настоящему времени известны все возможные типы смешанных элементоорганических соединений. В большей их части галонд связан поногенной ковалентной связью и может быть заменен на иные анионы.

Наконец, в некоторых случаях весьма характерными являются элементоорганические соединения, которые могут быть произведены от кислородных соединений элементов — от минеральных кислот (или их эфиров) постепенным замещением атомов кислорода на алкильные или арильные группы. Такого типа производные особенно характерны для бора, кремния, азота, фосфора, мышьяка, серы и некоторых других элементов. Так, для фосфора можно написать следующие ряды производных:



Синтетические пути ступенчатого алкилирования (обычно с повышенным валентности элемента) разработаны Михаэлисом, А. Е. Арбузовым [9] и его учениками (арбузовская перегруппировка), а также Б. А. Арбузовым [10], М. И. Кабачником

[152], А. Н. Пудовником [307] и другими учеными. Интересно отметить, что в таких кислородных производных фосфора очень распространено явление таутомерии, сопровождающееся изменением ковалентности фосфора или без этого изменения. Именно на примере таутомерии фосфорорганических соединений М. И. Кабачником [153] была развита количественная теория таутомерного равновесия.

Как в первой таблице (А), так и во второй (Б), демонстрирующих типы алкильных производных элементов (см. стр. 10), следует обратить внимание на оба — левый и правый края. Начнем справа. В группе оиевых соединений новым типом являются дифенилхлорониевые и дифенилбромониевые соли. Нам удалось получить соответствующие борофториды, а из них и другие соли этих галогенониевых соединений, путем посадки на свободные пары электронов хлорбензола (соответственно, бромбензола) катиона фенила, генерируемого распадом борофторида фенилдиазония [251, 276, 279]. Таким образом, к открытым В. Мейером диарилидониевым солям ныне добавлены их близкие аналоги. Однако превращение фторбензола в соль дифенилфторония не удалось, и в этом месте таблицы остается лакуна. Таким же образом, фенилкатнион, генерируемый из борофторида диазония, отказался присоединиться к свободным электронным парам благородного газа, и синтез фенилксенониевого катиона пока не удался. Следует также отметить, что до настоящего времени не получены несомненно способные существовать тетраариламмонии. Как я уже говорил, их ближайшие аналоги, трифенилксенониевые соли, которые нам удалось синтезировать и изучить, исключительно устойчивы.

С левой стороны таблицы, симметрично с ониями, расположены обратные онии. Первый пример этих веществ, бывший долгое время единственным, открыт ровно сто лет назад Ванклином при действии натрия на диэтилцинк. Это $NaZn(C_2H_5)_2$. Того же типа $LiAl(CH_3)_4$, $NaAl(C_2H_5)_4$, $Mg [Al(C_2H_5)_4]_2$ [405]. В последние годы, в особенности трудами Виттига [384—394] эта группа соединений заполнена и изучена. Особенно характерны анионы типа тетрафенилбора, получившие и аналитические применения. Как нашли мы с В. А. Сазоновой [275, 338, 339], их проще всего синтезировать, заменяя в тетрафторборном анионе четыре фтора на арилы при действии гриньярова реактива. Заслуживают быть особо отмеченными продукты полного фенилирования элементов в соответствии с их максимальной валентностью по хлору. Получение этих веществ — трифенилсиода, пентафенилфосфора, пентафенилмышьяка и пентафенилсурьмы — также заслуга Виттига [391]. Он нашел также, что пентаарилсурьма, захватывая фениланион из литийфенила, образует аналог обратных оиевых анионов, анион

гексафенилсурьмы. Этого типа соединениям нет жирных аналогов; это новое подтверждение правила о большей прочности арильных производных элементов сравнительно с алкильными. В соединениях, подобных упомянутому пентафенилфосфору, особенно наглядно достижение атомом элемента числа электронов, превышающего октет — децета и дудецета. Для элементов периода Li — Ne расширение октета невозможно, и таких высших арильных соединений не существует. Наличие этих высших арильных производных в других периодах ближе роднит структуры обычных элементоорганических соединений с галогенидами элементов, чем с их гидридами. Гидридов, подобных JH_3 , PH_5 , как известно, не существует.

ПРИМЕНЕНИЕ И РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Многие элементоорганические соединения переходных элементов находят разнообразные применения как таковые. Примером могут служить ртутноорганические антисептики, бактерициды, диуретики, мышьяково-, сурьмяноорганические, золотоорганические хемотерапевтические средства, свинцово-органические антидетонаторы, оловоорганические антистарители, фосфорорганические и фторорганические пластификаторы, фосфорорганические инсектициды и лекарственные вещества, фторорганические хладагенты, масла и пластмассы, кремнийорганические каучуки, смолы, пластмассы, не говоря уже о многообразных общеизвестных применениях азотистых, кислородных, сернистых и галогенных органических соединений. Нет сомнения, что благодаря исключительно простому методу Циглера синтеза триалкилалюминия из металла, водорода и олефина и широкой возможности получения из алюминийорганических соединений других металлоорганических соединений переходных металлов, эти соединения будут использованы для получения металлов высочайшей степени чистоты.

Очень многие элементоорганические соединения с высокой реакционной способностью применяются как средства синтеза. Наиболее многообразно и общеизвестно применение с этой целью магнийорганических соединений, сменивших цинкорганические, за ними второе место занимают ныне литийорганические соединения. Большая роль принадлежит также ртутноорганическим соединениям. В реакциях этих веществ связь металл — углерод разрывается гетеролитически, и органический радикал отходит к реагенту с парой электронов связи, как анион. Такой способ реагирования типичен для металлоорганических соединений переходных металлов, в первую очередь

для металлов I, II и III групп периодической системы, а также для обратных ионев, легко передающих свой сверхкомплектный алкил(ари.л)анион гетеролитически. Однако и металлоорганические соединения переходных металлов IV, V групп, особенно Sn, Pb, Sb, Bi, в более узком круге реакций, главным образом при обменах с солями переходных металлов, также способны гетеролитически передавать органический радикал (анион). Поразительные явления этого рода открыты О. А. Реутовым, показавшим, что в определенных условиях в растворах диарилртутти атом ртути легко перемещается от молекулы к молекуле. К явлениям того же рода относятся и найденные Т. И. Захаркиным явления обмена алифатических радикалов между триалкилбором и триалкилалюминием.

При пиролизе менее прочных элементоорганических, а именно ряда металлоорганических соединений, радикалы отходят гомолитически, как свободные алкилы или арилы, и выделяется свободный металл. В других случаях протекают более сложные явления крекинга. Гомолитический переход радикалов с одного элемента на другой совершается и при прямом действии свободного элемента (металла) на алкильное (арильное) производное другого элемента. Реакция обмена менее благородных металлов с полными металлоорганическими соединениями более благородного, обычно ртути, издавна служила как метод синтеза металлоорганических соединений первых. К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева [169, 170] показали, что такие обмены идут и в обратном направлении и что, например, металлоорганические соединения лития с Hg, Sn, Pb, As, Sb образуют металлоорганические соединения последних.

О. А. Реутов [273, 317, 320] нашел, что для ароматических металлоорганических соединений идет и гомометаллический обмен: дифенилртуть, ди- β -хлорвинилртуть обмениваются с меченой радиоактивной ртутью с необычайной быстротой. Трифенилсурьма также обменивается с меченой сурьмой, но при повышенной температуре.

Элементоорганические соединения (переходных элементов) правой стороны периодической системы, а именно алкильные производные азота, кислорода, галогенов, передают свои алкилы, как катионы, и применяются как алкилирующие средства, поставляющие алкил на место водорода или металла. Таковы галоидные алкилы, спирты и некоторые их сложные эфиры, простые эфиры и, особенно, ионевые соединения. Третичные оксонии, четвертичные аммонии, сульфонии — превосходные алкилирующие средства. Что касается гораздо более прочных арильных аналогов этих веществ, то известно, насколько трудно передают фенил галоидбензолы, фенолы, амины. Чисто ароматические третичные оксонии, например соли трифениллоксона,

несравнимо более прочные, чем их жирные аналоги, уже способны передавать свой сверхкомплектный арил без связующей пары электронов (как катион) и только так. Дифенилиодонии и, особенно, дифенилбромонии и дифенилхлоронии несравнимо лабильнее и передают свой сверхкомплектный фенил, как катион, гораздо легче, чем трифениллоксонии [277, 279]. В отличие от оксониев все три диарилгалогенониевых галогенида способны передавать арил и гомолитически, как радикал. При воздействии, например, металлической ртути образуется галонидная арил-ртуть. Так реагируют, однако, только галонидные (и им подобные) соли диарилгалогенониев. В водной среде эти соли способны арилировать и гетеролитически. Борофториды этих соединений в любой среде распадаются только гетеролитически и арилируют своим арильным катионом любые обычные анионы или молекулы так, что арил присоединяется к атомам азота или кислорода и т. п. с удвоенными парами электронов.

Таким образом, заменяя анион галогенониевого катиона, склонный к образованию ковалентности, на анион прочной комплексной кислоты, неспособной связываться ковалентно, можно изменить гомолитический характер арирования диарилгалогенониевой солью на гетеролитический. Здесь проявляется полная аналогия с арированием ароматическими диазосоединениями. Диазониевые соли, не помещенные в нашу таблицу, так как они содержат не один, а два гетероатома, могут быть рассмотрены как ониевые соединения молекулы азота. Как это особенно ясно из работ Уотерса, они распадаются гомолитически и передают свой арил как свободный радикал, если анион, подобный Cl^- , CH_3COO^- , способен образовать ковалентную связь с азотом. Борофториды диазония, как и борофториды галогенониев, как мы установили, распадаются исключительно гетеролитически. Эти два типа распада галогенониев и диазониев мы с К. А. Кочешковым, Л. Г. Макаровой и О. А. Реутовым использовали в синтезе ароматических металлоорганических соединений Hg, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi [213, 213a, 236, 243—246, 249, 250, 268, 269, 272, 274, 280, 315—331].

С другой стороны, используя способность крайне неустойчивых металлоорганических соединений переходных металлов передавать свой радикал гомолитически, можно заставить металлоорганические соединения левых групп периодической системы путем небольшой добавки соли переходного металла (или меди) изменить обычную гетеролитическую передачу радикала на гомолитическую.

В последнее время показано также, что добавками солей переходных металлов (а также похожих на них меди и серебра) в гомолитически реагирующую реакционную смесь можно

варьировать характер и направление гомолитической реакции. Вероятно, первым осознанным и ныне общеизвестным эффектом этого рода был харашевский перекисный эффект присоединения бромоводорода по двойной углеродной связи, совершающийся посредством цепной гомолитической реакции. Развивая этот интересный результат и наблюдения Гилмана и Циглера, Хараш и сотрудники [154] нашли, что добавка малых количеств хлоридов металлов VIII группы, и в первую очередь хлористого кобальта, к реакционной массе гриньярова реактива и галонидных ацилов или кетонов, или простых эфиров и др., полностью изменяет результат реакции. Это изменение происходит в итоге перевода реакции на гомолитический цепной механизм. Так, хлористый бензоил и гриньяров реактив в присутствии 2 мол. % хлористого кобальта, наряду с нормальным гетеролитическим образованием третичного спирта и бензофенона, дают и продукты гомолитической реакции: бензоилбензгидрол, окись тетрафенилэтилена и дибензоксипстильбен. Такого рода перевод на рельсы цепной гомолитической реакции Хараш объясняет образованием неустойчивого хлористого алкил- или фенилкобальта, тут же гомолитически распадающегося на алкильный (фенильный) радикал и субгалогенид кобальта $CoCl$, вырывающий хлор из реагента, в данном примере из хлористого бензоила. Полученный хлористый кобальт продолжает цепь, а бензоильные радикалы сдвигаются в дикетонбензил, который уже и претерпевает превращения в перечисленные продукты действием избытка гриньярова реактива или субгалогенида кобальта.

В подобных же условиях кетоны образуют пинаконы, простые эфиры претерпевают разрыв с образованием углеводорода и т. д.

По Циглеру [403] диены и бромистый фенилмагний в присутствии бромистого серебра или хлористой меди претерпевают реакцию присоединения фенила и полимеризацию. Алкильные и фенильные производные меди и серебра [181] ближе по свойствам к соответствующим соединениям переходных металлов, чем непереходных. Так, фенилсеребро и фенилмедь, хотя и получены, но крайне неустойчивы при хранении и нагревании. Первое взрывает при -18° , вторая — при $+80^\circ$. Алкильные соединения еще менее устойчивы: метилмедь взрывает при 20° [42, 181].

Интересно отметить, что подобными малыми добавками галогенидов переходных или примыкающих к ним металлов, особенно хлорной меди, можно менять направление течения как заведомо радикальных гомолитических реакций, так и вызывать новые реакции. Так, по данным Хараша и Фоно [156], перекись трет бутила, разлагаясь в бензальдегиде, образует

83% бензойного эфира бензопинакона. При добавке 1 мол. % хлорной меди выход этого продукта снижается до 5%, а главный продукт — трет. бутилбензоат.

При взаимодействии гидроперекисей алкилов в присутствии галогидных солей меди, кобальта или марганца с органическими веществами RH, содержащими, подобно кумолу, активированный σ,π-сопряженным водород, осуществляется новая реакция образования перекиси ROOR', в данном примере перекиси кумила — трет. бутила [156].

При действии перекиси трет. бутила на смесь фталымидов бензальдегидом в присутствии следов соли меди фталымидный остаток спаивается с бензоильным в бензоилфталымид. Если вместо бензальдегида присутствует циклогексен, то образуется N-2-циклогексенилфталымид. Подобные реакции идут и с салицином [90].

В реакциях подобного рода переходный металл (или медь), надо думать, служит передатчиком радикалов, и поскольку передача происходит внутри реакционного комплекса — меняется реакционная способность радикала. Нужно думать, что подобное применение переходных металлов, как модификаторов реакций, способных переводить реакции на цепные рельсы и с одной цепных рельс на другие — главное будущее таких металлоорганических соединений, еще очень мало использованных в технике.

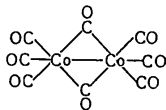
Отвлекаясь от линии изложения, заметим, что есть известное сходство в этих новых применениях переходных металлов как переносчиков органических радикалов, и в широко развитом Реппе применении карбониллов переходных металлов, как переносчиков окиси углерода или окиси углерода и водорода (с участием карбонилгидридов) в реакциях карбонилирования олефинов и ацетиленов. Еще ближе сюда примыкает использование тем же автором и Карозерсом комплексных аммиаков галогидной меди и цианистого никеля для линейной и циклической полимеризации ацетиленов. Сюда же относится циклизация ацетиленов в ароматические соединения и хиноны при посредстве соответственно металлоорганических соединений переходных металлов (Cr) [400] и карбониллов (Fe) [355].

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
а) Карбонилы [17, 22]

Возвращаемся к углеродистым производным переходных металлов. Следующая таблица концентрирует материал по известным типам карбониллов.

IV	V	VI	VII	VIII
Ti(CO) ₇ [148]	Cr(CO) ₆ [8, 124, 125, 149, 150]	Mo(CO) ₆ [8, 124, 125, 149, 150, 203, 396]	[Mn(CO) ₅] ₂ [45]	Ni(CO) ₄ [204]
			Fe(CO) ₅ [201]	[Co(CO) ₃] ₂ [203]
			Fe ₂ (CO) ₉ [206, 304]	[Co(CO) ₂] ₂ [61, 130, 136]
			[Fe(CO) ₅] ₂ [94]	
			Ru(CO) ₅ [2, 123, 205]	Rh(CO) ₅ [130]
			Ru ₂ (CO) ₉ [188]	[Rh(CO) ₂] ₂ [130]
			[Ru(CO) ₂] ₂ [188]	[Rh ₂ (CO) ₂] ₂ [130]
			[Ru(CO) ₃] ₂ [188, 188a]	
			Os(CO) ₆ [139]	[Ir(CO) ₂] ₂ [131]
			Os ₂ (CO) ₉ [127]	[Ir(CO) ₂] ₂ [131]
Hf(CO) ₇ [148] Th(CO) ₇ [148]				

Как видно, карбонилы металлов строго следуют Сиджвиковскому правилу [351] равенства их «эффективного атомного номера» таковому ближайшего благородного газа. Никель дает тетракарбонил, в котором 4 молекулы окиси углерода дополняют до 18 внешние электроны, а всего до 36 электронов, — числа, равного атомному номеру криптона. То же происходит в пентакарбониле железа, в гексакарбониле хрома и в гептакарбониле титана; сведения о существовании последнего взяты впрочем лишь из патента [148]. Кобальт должен дополнить нечетное число — 9 электронов, и структура простого мономерного карбонила для него, так же как для марганца и ванадия, невозможна. Он может, однако, образовать димерный карбонил $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ [203] с вероятным строением

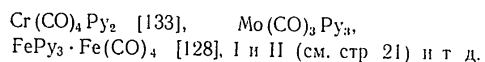


и с эффективным атомным номером кобальта таким же, как у криптона. Другой путь — присоединение к атому кобальта, кроме четырех молей окиси углерода, одновалентного атома, такого, как водород, и образование карбонилгидрида $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [126, 136, 137] также осуществляется и ведет к пополнению электронной свиты кобальта необходимыми 9 электронами.

Аналогичны отношения карбонила марганца. Он димерен $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ [31, 144]. Для ванадия и других элементов пятой группы чистых карбониллов неизвестно.

Для палладия и платины также получены лишь карбонильные комплексы их галогенных солей, но не полные карбонилы. Образование карбониллов другими переходными элементами, за исключением частностей, вполне подобно описанному только что образованию карбониллов аналогами этих элементов в первом большом периоде.

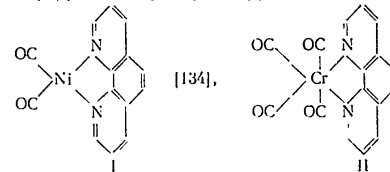
Молекулы окиси углерода в карбонилах металлов могут замещаться молекулами азотистых оснований, образуя вещества, примерами которых служат:



Аналогичным образом реагируют нитрилы, фосфины, арсины, стибнины. Примеры: $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ [314], $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [314], $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ [314], $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NCC}_6\text{H}_5$, [135].

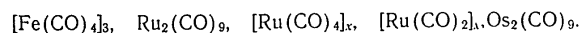
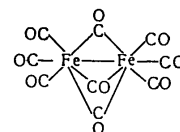
20

Диеновые углеводороды с сопряженными связями также вытесняют из некоторых карбониллов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ окись углерода, замещая ее. Так, по нашим с К. Н. Анисимовым данным, с буталдиеном образуется $\text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{Fe}(\text{CO})$ и $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})$, по Милкишину, с циклогептатриеном получается $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_2$ [36]. Первому из этих соединений Посон, который также получил его, приписывает ферроценообразную структуру. Для многих кар-



бониллов, но не для $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, осуществляется замещение молекулы окиси углерода на два атома галогена (соответственно, $1/2$ молекулы на атом), причем образуются, например, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ [127]. Кроме того, молекула окиси углерода может быть замещена водородом (2 атома) или металлом. Так, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при действии щелочи образует $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [132, 51], соль кислоты $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. Константы диссоциации $K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$ при $17,5^\circ$ [51]. При действии раствора натрия в жидком аммиаке на карбонил кобальта и никеля образуются соли карбонилгидридов $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [15] и $[\text{HNi}(\text{CO})_3]_2$ [16]. Существуют карбонилгидриды марганца [140] и рения [138] состава $\text{HMe}(\text{CO})_5$ и их соли. Спиртовая щелочь с карбонилами Cr, Mo и W образует $\text{K}_2\text{Me}(\text{CO})_5$, и кислота выделяет из этих солей летучие неустойчивые гидриды типа $\text{H}_2\text{Me}(\text{CO})_5$ [333].

Для переходных металлов с нечетным атомным номером, как уже сказано, не существует монометаллических карбониллов, но лишь полиметаллические подобные $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_2$, $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$. Полиметаллические карбонилы существуют и для переходных металлов с четным атомным номером. Таковы: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ со структурой



21

Во многих случаях структуры таких полиметаллических карбониллов не установлены и достаточно сложны. Строение же высших карбониллов, карбонилгидридов и простейших продуктов замещения окиси углерода охватывается правилом Сиджвика. Гетерометаллические карбониллы, подобные упомянутым $K_2Fe(CO)_4$, $HgFe(CO)_4$, $KMn(CO)_5$, являются солями карбонилгидридов, и оба металла в них явно играют совершенно разную структурную роль. Непереходный металл лишь донор электронов. Он может быть заменен, по меньшей мере в некоторых случаях, алкилом действием галогенного алкила или диалкилсульфата. Так, из $NaMn(CO)_5$ получены $CH_3Mn(CO)_5$ и $C_6H_5CH_2Mn(CO)_5$ — летучие, довольно стабильные вещества [41]. Для солей гидрокарбонила марганца показана также возможность получения ацильного производного $CH_3COMn(CO)_5$ [52].

Щелочные и щелочноземельные металлы реагируют с окисью углерода, образуя соединения состава $[Li(CO)]_x$, $[NaCO]_2$, $[KCO]_6$, $K_2(CO)_5$. Эти вещества, однако, имеют явно иную природу, чем истинные карбониллы. При ацидолизе калийные соединения образуют гексаоксисбензол и хромоновую кислоту и, вероятно, имеют C—C-связи уже в самой молекуле «карбониллов».

Карбониллы, комплексные цианиды типа кровяных солей и комплексные ацетилениды — явно родственные соединения. Существуют комбинированные формы, подобные $Na_3[Fe(CO)(CN)_5]$. В этого рода соединениях переходных металлов в образовании связей, вообще говоря, могут быть вовлечены *d*-, *s*- и *p*-уровни переходного металла и электронные пары окиси углерода или эквивалентных ей аддендов. Электроны образуют π -связь с углеродами адденда, и углерод адденда данного типа должен быть способен к принятию π -связи. Вот почему алкильные группы лишены возможности играть роль, подобную роли цианидионов или окиси углерода в соединениях с переходными металлами. Вот почему также отрицательный сравнительно с углеродом атом кислорода в окиси углерода или азота в цианидоне, способный принять отрицательный заряд, способствует образованию рассматриваемого типа элементоорганических соединений.

Карбониллы переходных металлов обладают драгоценным свойством — они имеют значительную упругость пара и летучи. Они растворимы в органических растворителях. Поэтому они могут быть легко отделены друг от друга и еще легче от инертных, в отношении карбониллообразования, примесей и получены высокой степени чистоты. Распад карбониллов на металл и окись углерода совершается простым нагреванием. Получаются карбониллы или прямым действием окиси углерода

под давлением и при определенной температуре на металлы (Fe, Co и их тяжелые аналоги, Ni) [201, 202, 203, 206] или действием окиси углерода на галогенный металл в момент его восстановления (Cr, Mo, W) [149, 150], или действием окиси углерода на комплексные соли металла или к्लешнеобразные соединения [212]. Удастся получить карбониллы и обменом между солями одного металла и карбонилами другого, например $Fe(CO)_5 + WCl_6$ или $MoCl_5$ [225].

Несомненно самые широкие перспективы карбониллов в получении сверхчистых металлов, в металлургии, в частности порошковой, в осуществлении металлопокрытий. Не менее важными являются открытые Реппе [313] применения карбониллов и карбонилгидридов металлов в органическом синтезе. В присутствии карбониллов железа, кобальта и никеля, а также карбонилгидридов железа и кобальта осуществлен ряд ценных синтезов реакциями карбонилирования. Ацетилены и олефины присоединяют окись углерода и воду, образуя акриловую и пропионовую кислоты и их гомологи. Спирты превращаются в кислоты (с лишним углеродом), циклические эфиры, подобные тетрагидрофурану — в лактоны и далее в двухосновные кислоты.

б) «Цены»

Новой, открытой Посоном (в 1952 г.), важной группой элементоорганических соединений переходных металлов являются их циклопентадиенильные производные, построенные сэндвичеобразно. Примером их может служить дициклопентадиенилжелезо, получившее, по предложению Вудворда, наименование ферроцена и имеющее структуру, типичную для этого рода соединений (рис. 1). Ферроцен диамагнитен и исключительно устойчив термически (до 400°). Все углероды его равноценны, а водороды (как нашли мы и ряд других исследователей) подвержены многим реакциям ароматического (электрофильного) замещения — сульфированию, меркурированию, ацилированию и алкилированию по Фриделю — Крафтсу, конденсации с альдегидами. Реакции присоединения по π -связям циклопентадиениллов не происходит. Ферроцен, теряя электрон, окисляется в феррициний-катион.

Циклопентадиенилиды металлов резко делятся на три класса:

1 π -Циклопентадиенильные производные металлов — ферроценоподобные соединения сэндвичевой структуры большей или меньшей прочности — известны в нейтральной форме или в

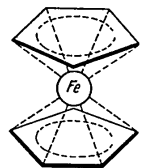


Рис. 1.

форме катиона, а для некоторых элементов — Re, Rh — также в форме нейтральных гидридов или их катионов. Способность π-связей циклопентадиенилов к присоединению, в частности к присоединению маленького ангидрида, у них утрачена.

Уран образует π-циклопентадиенильное производное с тремя циклопентадиенилами. Во всех остальных исследованных случаях π-циклопентадиенильные производные металлов содержат два циклопентадиенила и имеют форму сэндвича. В таблице (см. стр. 25) сведены известные π-циклопентадиенильные производные металлов.

2. σ-Циклопентадиенильные производные металлов — истинные металлозамещенные циклопентадиены, как дициклопентадиенилолово [81, 83] дициклопентадиенилртуть [381], дициклопентадиенилвисмут [84]. Циклопентадиенильные остатки этих соединений сохранили способность сопряженных C=C-связей к присоединению, например маленького ангидрида. Сюда относится большинство циклопентадиенильных производных непереходных металлов.

3. Ионноостроенные циклопентадиенилиды, содержащие циклопентадиенильные анионы, растворы которых в сильно полярных растворителях проводят ток [95] Сюда относятся циклопентадиенильные производные натрия [404], магния [116], кальция [404], марганца [348, 377—378] типа $C_5H_5Me^+$, $(C_5H_5)_2Me^{++}$; циклопентадиенильные производные скандия, иттрия, редких земель типа $(C_5H_5)_3Me^{+++}$ [373]. Эти вещества легко гидролизуются. Углеродные атомы их, в отличие от второй группы и сходно с первой группой, равноценны.

Особенно интересен, конечно, первый тип, находящийся в определенных родственных отношениях к карбонилам. Эти родственные отношения выражаются, прежде всего, в том, что π-циклопентадиенильные соединения дают почти только те металлы, которые образуют истинные карбонилы. Во-вторых, в том, что существуют смешанные циклопентадиенилиды — карбонилы металлов, получаемые вытеснением окиси углерода из полных карбониллов циклопентадиенилом или обратной реакцией, или, наконец, обменом «ценов» и карбониллов, например: $C_5H_5Mn(CO)_3$, $(C_5H_5Fe)_2(CO)_4$, $C_5H_5Co(CO)_2$ [44], $(C_5H_5NiCO)_2$ [79], $C_5H_5V(CO)_4$, $K_2C_5H_5V(CO)_3$ [87], $C_5H_5Mo(CO)_5$, MoC_5H_5 , $C_5H_5W(CO)_6$, WC_5H_5 [72, 300], $C_5H_5Re(CO)_3$, $C_5H_5Re(CO)_2H$ [306].

Эта родственность заключается также в очевидном участии d-уровней металла в образовании «ценовых» металлоуглеродных связей. Такие π-циклопентадиенилиды, как ферроцен, диамгнитны подобно пентакарбонилу железа. π- $C_5H_5Mn(CO)_3$

IV	V	VI	VII	VIII
U ₂ Ti [89]	U ₂ V [21, 370]	U ₂ Cr [48, 71]	U ₂ Fe [159, 199]	U ₂ Co [48, 305]
U ₂ Ti* [374, 21]	U ₂ V* [374]	U ₂ Cr* [76a]	U ₂ Fe* [159]	U ₂ Co* [48, 305]
U ₂ Ti*+ [382, 380, 374]	U ₂ V*+ [380, 374]	U ₂ Mo*+ [48]	U ₂ Ru [372, 308, 12a]	U ₂ Ni*+ [75, 380]
U ₂ Zr*+ [380, 374]	U ₂ Nb*+ [374, 377—378]	U ₂ Mo*+ [48]	U ₂ Ru* [372]	
		U ₂ Mo*+ [48]	U ₂ Rh* [49]	
	U ₂ Ta*+ [374, 379]	U ₂ V*+ [48]	U ₂ RhH [186]	
		(U ₂ ReH ₃) ⁺ [375]	U ₂ Ir* [49]	
		U ₃ U [335]		
		U ₃ U* [335]		

ведет себя как ароматическая система в условиях Фриделя — Крафта, образуя $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ [46]. Однако при простом взгляде на формулы циклопентадиенильных соединений и сравнении их состава с составом карбониллов бросается в глаза большая разница. π -Циклопентадиенильные сэндвичи отнюдь не всегда следуют правилу достижения эффективного атомного номера ближайшего благородного газа. Только наиболее прочные из этих соединений ферроцен и кобальтциний-катион следуют этому правилу. Число π -циклопентадиенильных колец в сэндвиче почти всегда равно двум и, очевидно, обычно не может быть больше уже по пространственным причинам.

Если допустить, что для удержания каждого циклопентадиенила металл затрачивает один d -электрон и каждый циклопентадиенил для образования связи также предоставляет один электрон, то получается картина, грубо изображающая вывод Моффита [200] о структуре π -циклопентадиенильных производных, что может быть изображено такой схемой (рис. 2).

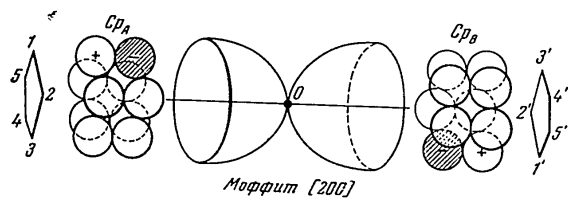


Рис. 2.

При этом формально получается во многих π -сэндвичах соблюдение обычной валентности данного металла, так в Cp_2TiCl_2 валентность металла как бы равна 4, в Cp_2VCl_3 — 5, в Cp_2Fe^+ — 2, в Cp_2Fe^+ — 3 и т. д., хотя на деле молекула связана специфическим образом.

Следует еще раз подчеркнуть, что наибольшая прочность структуры достигается в ферроцене и катионе кобальтциния. В ферроцене же достигают наибольшей выразительности и ароматические свойства циклопентадиенильных колец. Это обстоятельство позволило в настоящее время получить сотни производных ферроцена, замещенных в ядре. Исследованиями Посона, открывшего ферроцен [108, 109, 159, 32, 33, 296, 297, 290, 291, 162]. Уилкинсона и его сотрудников [47, 50,

26

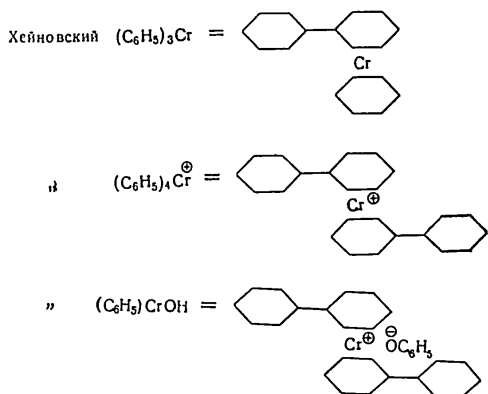
292, 301, 372, 374, 377—378, 380, 381], Фишера с сотрудниками [65, 67, 68, 75, 80, 82, 337], нашими с Э. Г. Переваловой, Н. А. Волькенгау, Н. С. Кочетковой и др. [216, 232—242, 247, 254—267, 270, 271] и других химиков [105, 189, 332, 334, 369, 397, 309, 111, 187, 336] осуществлено сульфирование, меркурирование, металлизирование (Li, Na), ацилирование и алкилирование по реакциям Фриделя — Крафта ферроцена и его гомологов [336, 366], арилирование арилдiazониями, конденсация с альдегидами, аминометилирование реакцией Манниха, изучены систематически полученные таким путем гомологи и арильные производные ферроцена, карбоновые кислоты, кетонь, альдегид и функциональные производные всех этих типов соединений и сульфокислот. Получен ряд сернистых дериватов ферроцена. Через металлческие производные ферроцена получены также аминферроцен, простые и сложные эфиры, спирты, галондопроизводные ферроцена и т. д. Получен ряд аминокислот ферроцена [343]. Отметим, что влияние заместителей, как это нашли О. А. Реутов и Н. А. Несмеянов [270], передается из одного кольца циклопентадиена в ферроцене в другое так же хорошо, как в бензольном ядре. Синтезом из 3-метил-2-циклопентенона получен ферроценовый аналог *m*-крезола [19]. К сожалению, полученный нами ферроцениламин — основание в 21 раз более сильное, чем анлин, не способен diazотироваться. Ароматичность ферроцена выражается и в инертности его π -связей, например, в реакции гидрирования Ферроцен удается прогидрировать над никелем Ренея лишь при 300° и 250 атм в циклопентан и железо [260]. Разрушить его с образованием циклопентадиена можно литием в диэтиламин [362]. Феррициний-катион инертен ко всем реакциям электрофильного замещения.

Однако так широко развитая органическая химия ферроцена оказалась неповторимой для других сэндвичевых структур. для большинства — в силу их непрочности, для кобальтциний-катиона — в силу инертности его колец. Удалось проацилировать по Фриделю — Крафту только рутеноцен и осмоцен [308].

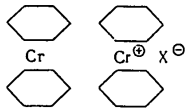
в) Комплексы ароматических ядер и переходных металлов

Не менее поразительным, чем открытие π -циклопентадиенилидов переходных металлов, было установление того факта, что известные с 1921 г. открытия Хейном [113, 114] пента-, тетра- и трифенильные соединения хрома и бензола или бифенила. Вот эти соответствия:

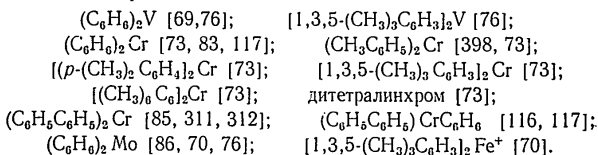
27



Вслед за ними были открыты Фишером и простейшие сэндвичи этого типа во главе с дибензолхромом и солями дибензолхром-катиона.



Может быть, еще более удивительно то, что в 1958 г., когда все, включая Хейна, уверились, что факты именно таковы, Хейн и Цейсс открыли и истинные фенильные соединения трехвалентного хрома $Li_3Cr(C_6H_5)_6$ [120, 122], в отличие от арениных, неустойчивые к воде, образующие с ней бензол, и самовозгорающиеся на воздухе. Вот сводка известных к настоящему времени типов арениных сэндвичевых комплексов:



Эти соединения получены также в виде катионов. Димезитилжелезо выделено только в виде катиона. В самое последнее

28

время получен первый представитель арениных соединений переходных металлов на основе ароматического гетероцикла — тифофена. Это смешанный тифофентрикарбонилхром $C_4H_4SCr(CO)_3$, полученный нагреванием карбонила хрома с тифофеном [77].

К сожалению, этого рода соединения довольно непрочно, они пассивированы к реакциям электрофильного замещения, и нет оснований рассчитывать применить к ним сколько-нибудь широкий круг реакций ароматического замещения. Дело осложняется также тем, что ароматические ядра с заместителями типа мета-ориентантов, особенно сильных, оттягивающих π -электроны кольца, по-видимому, не дают арениных сэндвичевых соединений. Следует отметить, что наличие мета-ориентантов в ферроцене также резко ослабляет устойчивость этого комплекса. Структура бензолных сэндвичей вполне подобна структуре «ценов». Известны и в этом случае смешанные аренкарбонилы, например, $C_6H_6Cr(CO)_3$ [78, 211, 288], $C_6H_6Mo(CO)_3$; $C_6H_6W(CO)_3$; $NH_2C_6H_4Cr(CO)_3$; $HOOC_6H_4Cr(CO)_3$; $HOCC_6H_4Cr(CO)_3$ [78], $1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3 \cdot Mn(CO)_3$ [53], так же как и смешанные циклопентадениларены, например, $1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3FeC_5H_5$ [53], $C_6H_6MnC_5H_4CH_3$ [53].

Смешанные карбониларены в последнее время получены и для семичленных ароматических колец. Так, циклопентадиен при действии на гексакарбонил молибдена образует $C_7H_8Mo(CO)_3$ [3]. Азулен с тем же карбониллом дает $C_{10}H_8O_6Mo_2$, по-видимому, содержащий две $Mo(CO)_3$ -группы, связанные одна с семичленным, другая — с пятичленным кольцом азулена [35].

Этим обзором исчерпаны основные типы элементоорганических соединений (если не считать совершенно особняком стоящих карбидов) с непосредственной связью элемент — углерод, включающих один гетероатом Мы сделали некоторое исключение для карбониллов и, чтобы не разбивать изложения, рассмотрели также и полиметаллические карбонилы.

Существует, как видно, кардинальная разница в способах образования, типах, прочности элементоорганических соединений переходных и непереходных металлов. Медь, серебро и золото занимают, как и в других своих свойствах, промежуточное положение, во многом примыкая к переходным металлам. Ведь несмотря на их заполненные d -орбиты их d -электроны еще могут участвовать в обычных проявлениях валентности. Эти металлы образуют алкильные и фенильные соединения, но мало прочные, напоминающие скорее металлоорганические соединения переходных металлов. Несколько особняком стоит лишь золото, которое образует фенильные и иные ароматические производные типа $C_6H_5AuCl_2$ прямым аурированием бензола хлорным золотом — тип реакции, не имеющий прецедента среди пере-

29

ходных металлов. Медь, серебро и золото не образуют полных карбониллов, но лишь карбонильные комплексы их солей. Для всех трех металлов не получены сэндвичевые производные.

ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кроме простейших элементоорганических соединений с одним центральным атомом элемента, существуют и полигетероатомные соединения. В иных случаях именно это обстоятельство создает широкое разнообразие типов. Эти соединения целесообразно классифицировать так:

1. Полиэлементные производные углеводородов; формально их можно рассматривать как происшедшие путем замещения нескольких водородных атомов углеводорода на несколько атомов элемента, они построены, таким образом, на основе углеродного скелета.

2. Соединения, построенные на гомоатомной цепи данного элемента.

3. Соединения, построенные на гетероатомной цепи.

В докладе можно только выборочно отметить некоторые наиболее яркие и характерные примеры соответствующих структур.

Из полиметаллозамещенных углеводородов следует назвать дилитиевые и динатриевые их производные, получаемые при соединением металла к неопределенным углеводородам с сопряженными связями или к ароматическим углеводородам (Шленк) [340]. В последнее время Циглер [406] описал дилитийметан, полученный пиролизом метиллития (выделяется метан) и метиленмагний. К группе полиметаллических соединений относятся ацетилениды щелочных металлов и магния. Предельные галогениды с удаленным положением двух галондов, так же как и ароматические дибромиды, при действии магния образуют димагnezилгалогениды — путь к диметаллическим соединениям непереходных металлов. Некоторые из них описаны. Известно много полимеркурированных органических соединений, из которых, вероятно, наиболее интересны и наименее изучены немногие так называемые меркарбиды, примером которых может служить этангексамеркарбид $(\text{HOHg})(\text{OHg}_2)\text{C} - \text{C}(\text{Hg}_2\text{O})(\text{HgOH})$ и его хлорид $(\text{ClHg})_3\text{C} - \text{C}(\text{HgCl})_3$ [42]. Получены лишь отдельные немногие примеры полиметаллических производных, содержащих иные непереходные металлы и вовсе неизвестно подобных соединений переходных металлов. Из полигетероатомных неметаллических соединений мы особенно отметим перфторуглеводороды и их производные — огромный и интересный новый класс соединений, открытый и

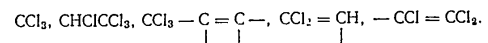
исследованный за послевоенные годы [112, 163, 164, 352, 408]. Фторированием углеводородов посредством CoF_3 , электролитически или разбавленным фтором, удается все водородные атомы заменить на фторы и получить углефториды, отличающиеся замечательными физическими свойствами и высокой химической инертностью. Эти вещества обладают ничтожными силами Ван-дер-Вальса, весьма низкой адгезией, при большом молекулярном весе кипят примерно при тех же температурах, что и соответствующие им углеводороды. Синтезированы перфторуглеводороды вплоть до углеводородов смазочных масел. Еще более длинные цепи из звеньев CF_2 получают полимеризацией перфторолефинов и, прежде всего тетрафторэтилена. Получаемые этим путем фторпласты исключительно пассивны химически и не поддаются воздействию любых кислот, щелочей и окислителей даже при довольно высоких температурах. Перфторолефины имеют полностью обращенные свойства олефинов: вместо присоединения электрофильных реагентов, свойственного олефинам, перфторолефины присоединяют нуклеофильные реагенты — спирты, аммиак, амины и т. д. (И. Л. Кнуэниц). Высокофторированные спирты приобретают свойства кислот. Фторы оказывают резко отрицательный индукционный эффект на углеродную цепь. Интересно, что перфторолефины легко димеризуются также с образованием перфторциклобутанов.

Высокохлорированные углеводороды оказались к настоящему времени гораздо менее изученными. Исчерпывающее прямое хлорирование углеводородов C_6 и выше вызывает хлоролит — разрыв $\text{C}-\text{C}$ -цепи. Три- и тетрахлоралканам и алкенам, их получению и химическим свойствам посвящен ряд работ наших, Р. Х. Фрейдлиной и Л. И. Захаркина [282, 283].

Изучены получаемые таким путем и путем последующих преобразований группировки CCl_3 , $\text{CCl}=\text{CCl}_2$.

Соединения, содержащие CCl_3 , $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ и т. п. группы, стали легко доступными благодаря реакции теломеризации олефинов с четыреххлористым углеродом, хлороформом, тетра-хлорэтиленом и другими галондопроизводными.

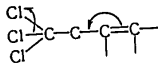
Изучены получаемые таким путем и путем последующих преобразований группировки



Перечисленные группы оказывают сильный отрицательный индукционный эффект на углеродную цепь. CCl_3 -группа в предельных соединениях инертна к действию нуклеофильных реагентов и реакционноспособна к действию электрофильных и радикальных реагентов. Путь к использованию соединений этих

типов для практики заключается в легком переходе от них к карбоновым и α -хлоркарбонным кислотам.

В соединениях, содержащих $\text{CCl}_3-\text{C}=\text{C}$ -связи, наблюдается сильно выраженное сопряжение связей



что проявляется в легкости, с какой соединения этого типа вступают в реакции с нуклеофильными и электрофильными реагентами с перенесением реакционного центра

ГОМОЦЕПНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Поразительна разница в способности углерода и любых других элементов образовывать цепи собственных атомов. Для углерода известны гомоцепные высокомолекулярные соединения, подобные полиэтилену или каучуку, включающие 10 000 атомов углерода в цепи, или подобные новому типу волокнообразующего пластика, стойкого при 500—600°, представляющего собой сплошную цепь CH -групп с сопряженными двойными связями, или ароматическому плоскостному высокополимеру — графиту. Мы не знаем границ явления

Наиболее близкий к углероду по положению в периодической системе кремний чрезвычайно далек от углерода по этой способности. Известны кремневодороды от SiH_4 до Si_6H_{14} [356] — максимальная длина цепи атомов кремния шесть. Все кремневодороды с цепью $\text{Si}-\text{Si}$ -атомов и особенно выше неустойчивы химически, самовозгораются на воздухе, окисляются уже слабыми окислителями, гидролизуются водой, особенно в присутствии щелочи. Кремнийорганические соединения известны максимально с непрерывной цепью из 4 кремниевых атомов, а именно: при действии Na на $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ Киппинг и Сандс получили два изомерных «октафенилсиликонтетрана».

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Si}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ [160] и ненасыщенный $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [161, 353] Известен и ряд дисиланов $\text{R}_3\text{Si}-\text{SiR}_3$ [342, 347]. Интересно, что гексафенилдисилан не диссоциирует подобно гексафенилэтану.

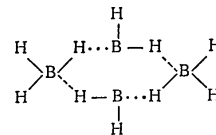
Для германия наши сведения ограничиваются способностью его образовывать цепи из двух $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, трех $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, четырех $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ и шести атомов $\text{Ge}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ [174, 207, 349] — соединение с не очень ясной структурой.

32

Олово образует цепи из 2,3,4 и максимально 5 атомов R_3SnSnR_3 [175, 176, 180], $\text{R}_3\text{SnSnR}_2\text{SnR}_3$ [177], $\text{R}_3\text{SnSnR}_2\text{SnR}_2\text{SnR}_3$ [178—179] и $\text{R}_3\text{SnSnR}_2\text{SnR}_2\text{SnR}_2\text{SnR}_3$ [177].

У свинца способность образовывать цепи почти исчезла, и мы знаем и в жирном, и в ароматическом рядах лишь тип R_3Pb , ассоциирующийся с образованием димера лишь в крепких растворах. Другие — переходные элементы IV группы цепей не образуют. Следует отметить, что упомянутые только что металлические цепи весьма непрочны и реакционноспособны и разрываются как галогенами, так и щелочными металлами и многими гораздо более слабыми окислителями и восстановителями.

Из элементов слева от IV группы по периодической системе бор образует ряд бороводородов: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ и их моно-, ди-, три-, и тетраалкильные производные [371]. Однако эти вещества в основном гетероцепные. Связи в них осуществляются через водородные атомы, например B_4H_{10} :



прямая связь $\text{B}-\text{B}$ осуществляется в B_2Cl_4 бочкалках, кислоте $\text{HO}-\text{B}(\text{OH})_2-\text{B}(\text{OH})_2-\text{OH}$ и ее эфирах.

В димерах низших членов ряда триалкилалюминия (выше — мономеры), по-видимому, трехцентровая связь, аналогичным бороводородам образом, осуществляется через алкильные группы. Из других элементов следует упомянуть ртуть, образующую соли закисной ртути $\text{XHg}-\text{HgX}$. Органические производные закисной ртути, получаемые электролизом ртутьорганических солей RHgHgR , чрезвычайно непрочны и, выделяя ртуть, тотчас превращаются в полное ртутьорганическое соединение RHgR .

Из элементов справа от IV группы периодической системы цепи способны давать азот.

Простейшим неорганическим соединением с цепью $\text{N}-\text{N}$, не говоря о молекуле азота, является гидразин, образующий многочисленные органические соединения с цепями из двух атомов азота, то связанные с углеводородными радикалами очень прочно, как в азометане или азобензоле, то крайне лабильно — как в диазометане и ароматических диазосоединениях.

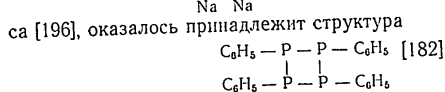
З А Н. Несмелов

33

Столь же хорошо известны цепи из трех атомов азота в азидах и жирных и ароматических триазах. Окислением трехзамещенных гидразинов получены тетразазы $R_2N-NR-NR-NR_2$ [102], в случае ароматических радикалов — диссоциирующие на гидразильные радикалы R_2N-NR . Пентазазы [298] $C_6H_5N=N-NR-N=N-C_6H_5$ [19] получают действием на первичные жирные амины ароматических диазосоединений. При окислении 1,3-диарилтриазенов образуются тетраарилгексаазилены $Ar-N=N-N-N-N=N-Ar$ [359]

Максимальная цепь из восьми атомов азота известна у октазанов [395] $R-N=N-NR-N=N-NR-N=N-NR$, получаемых окислением диазогидразидов. Это в высшей степени неустойчивые и взрывчатые вещества. Цепи азота в циклах хорошо известны для пиразолов и пиразинов, три- и тетразолов. Кинетика распада азидов фенолдиазония свидетельствует о промежуточном замыкании его в неустойчивый фенолпентазол [143]. Взаимодействием арилдиазониев с азидаиноном при -30° был получен ряд арилпентазолов, особенно содержащие более двух атомов азота, внутренне неустойчивы и зачастую соответствующие соединения взрывчатые.

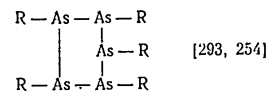
Способность фосфора образовывать цепи атомов невелика. Молекулы паров фосфора состоят из четырех взаимосвязанных атомов, расположенных в вершинах тетраэдра, и лишь выше 800° они начинают диссоциировать с образованием молекул P_2 . Связь $P-P$ имеется в дифосфине P_2H_4 , подде P_2I_4 . Известные индивидуальные элементоорганические производные фосфора содержат цепи только из двух атомов, например, таков R_2P-PR_2 [59], $R-P-P-R$ [182]. Фосфобензолу, Михаэли-



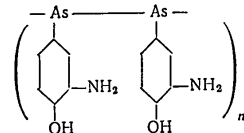
Вещества эти легко окисляются. Однако существуют и более многочисленные сцепления атомов P в неиндивидуализированных соединениях. Таковыми, по Крафту и Парини [171], являются различные образцы красного фосфора. В их молекулах участок связанных между собой атомов фосфора обрывается по краям функциональными группами, например OCH_3 , характер которых зависит от способа получения образца [172].

Для мышьяка известны цепи из двух атомов. Их имеют катодилы $R_2As-AsR_2$ [7, 34, 57, 64, 197] и арсенобензол

$C_6H_5As=AsC_6H_5$ [20, 24, 198]. Арсенометан и его гомологи построены на пятичленном цикле атомов мышьяка

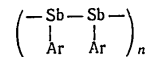


Арсенометан настолько прочен, что перегоняется при 190° (5 мм). Окисление воздухом разрывает цепь. Некоторые вещества, которые в литературе считаются арсеносоединениями, как, например, сальварсан, по данным Крафта [172, 173], представляют собой полимеры с цепью в полтора-два десятка мышьяковых атомов



По-видимому, и арсенобензол, дающий при плавлении липкие некристаллизующиеся массы, способен к такой полимеризации. Такие цепи легко разрываются окислением и восстановлением.

Сурьма дает подобные мышьяку цепи из двух атомов в типах R_2SbSbR_2 [23] и $ArSb=SbAr$ [344]. Поскольку для соединений последнего типа не измерен молекулярный вес, не исключено, что они являются полимерами



В VI группе периодической системы способность давать мощные органические молекулы весьма невелика. Для кислорода единственный тип — двухатомные цепи перекисей $ROOR$ и $ROOH$. Сера, кроме хорошо известных многочисленных дисульфидов, образует трисульфиды, по-видимому, линейной структуры $RSSSR$ [56, 60] и малоустойчивые тетрасульфиды $RSSSSR$ [183]. Описаны также алкил- и арилгидро (и хлор) ди-, три- и тетрасульфаны типа $R-S-X$, $R-SSS-X$, $RSSSSX$, где X — водород или хлор [63]. Цепь из пяти атомов серы известна в бисульфонилтрисульфиде $C_6H_5SO_2-SSS-SO_2-C_6H_5$ [29]. Следует отметить, что элементарная сера образует молекулы S_8 в виде замкнутой в цикл цепи, а пластическая аллотропная модификация серы, по-видимому, имеет длинные линейные молекулы из цепей атомов серы. Подобную модификацию образует и селен. Для селена известны ди- и

триселениды RSeSeR [11a, 357] и RSeSeSeR [185], а для теллура — лишь дителлуриды RTeTeR [184].

Галоиды образуют двухатомные цепи в элементарном состоянии. Трехатомные гомоцепи представлены в пергалонидных ионах Br'_3 , J'_3 [11, 30, 54, 62, 104, 106, 361, 407]. Известны также анионы J'_5 , J'_7 , J'_9 [29, 91, 103].

Что касается элементоорганических соединений галоидов, то здесь известны галогенониевые галогениды с ионогенной цепью из двух атомов галоида, как например, нодид дифенилиодония, бромид дифенилбромония [278] и хлорид дифенилхлорония [248], гомолитический способ распада которых указывает на существование ковалентной формы $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{X} - \text{X}$. Переходные элементы не образуют цепей своих атомов.

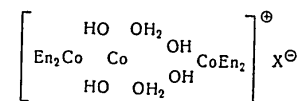
В связи с тем огромным значением, которое приобрели высокомолекулярные соединения, и среди них, в частности, гомоцепные углеродистые высокополимеры, естественен интерес к гомоцепям других атомов. Из нашего краткого обзора вывод такой, что, кроме углеродных гомоцепных высокомолекулярных соединений, нет оснований рассчитывать на использование каких-либо других гомоцепей в качестве основы для создания прочных высокополимеров. Такую основу нужно искать среди гетероцепных скелетов.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

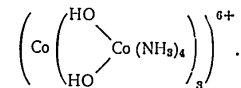
Имеется столь большое разнообразие возможностей создания гетероцепных скелетов, что нельзя в рамках доклада систематически рассмотреть их и приходится ограничиться выборочной иллюстрацией. Речь, очевидно, должна идти лишь о цепях, атомы которых связаны неионогенными ковалентностями. Поэтому из рассмотрения следует исключить все очень положительные металлы — щелочные, щелочноземельные и, вероятно, непериодические металлы нижней части периодической системы, подобные Tl, Pb, Bi. Что касается переходных металлов, то по тем же причинам вряд ли нужно рассматривать их — по большей части ионогенные — связи за счет обычных валентностей. Следует, однако, напомнить существование полихромовых, поливольфрамовых кислот и т. п. с их цепями $—\text{M}—\text{O}—\text{M}—\text{O}—$. Зато открывается широкое поле образования гетероцепей типа комплексных соединений из атомов переходных металлов и полифункциональных органических молекул, донорных за счет атомов с удельными парами электронов и т. д., специфических для каждого данного металла.

Известны многочисленные многоядерные комплексные соли этих металлов, причем металлические центры связаны друг с другом каждый раз одним, двумя или многими мостами.

Вот пример трехядерного двухмосткового комплекса:



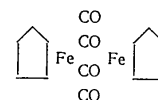
Пример чисто неорганического четырехядерного комплекса:



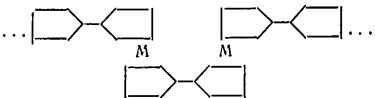
Очевидно, что возможность связи за счет комплексообразования органическими молекулами несравнимо разнообразнее. Действительно, за счет таких органических молекул, как поликетоны, полиамины, полиоксимы и т. д. с ионами кобальта, никеля и т. п. можно получать настоящие высокомолекулярные соединения с интересными физическими свойствами.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования над получением высокомолекулярных соединений в результате комплексообразования. Особенно исследуются переходные металлы от титана до никеля. В качестве органических адендов применяются тетракетоны типа тетраацетилацетона, терефталойлацетофенона и т. п.; производные 8-оксихинолина, в которых две оксихинолиновые молекулы связаны тем или иным мостом, амнокетоны типа бис-ацетиламинопиридинамина. Используется образование фталоцианиновых производных металлов с применением вместо фталевого пиромеллитовой кислоты и т. д.

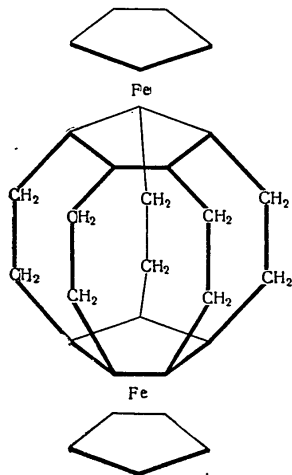
Упомянутые выше полиметаллические карбонилы с мостами из окиси углерода также относятся к этому типу веществ. По-видимому, единственным примером полиядерного «цена» является дикоальтпентациклопентадиенил $\left\langle \text{Co} | \text{Co} \right\rangle$ [66]. В качестве образца двухядерного циклопентадиенилкарбонилла назовем дициклопентадиенилтетракарбонил железа:



Очевидно возможно построение полиметаллических «ценов» на основе дициклопентадиенилов путем связывания их атомами переходных металлов в гетероцепи типа



Возможно также сшивание готовых «цепок» тем или иным способом. Так, в наших исследованиях разложением диферроценилртутной реакцией Разуваева каталитическим действием палладия, мы получили диферроценил. В лаборатории В. В. Коршака сшиванием ферроцена действием перекиси бензоила получены полиферроцены с несколькими ядрами ферроцена в молекуле. Сшивание за счет боковых цепей достигнуто действием на низотропный ферроцен перекисью третичнобутила. Реакцией Фриделя — Крафтса ферроцена с дихлорэтаном в разных условиях мы с Н. С. Кочетковой получили вещества разного молекулярного веса и растворимости, начиная с соответствующего по *MR* и анализу пентаэтанодиферроцену до высокомолекулярных электронообменных смол. В литературе описана полимеризация винилферроцена. Очевидно, дело не станет



за сшиванием многоядерных ароматических углеводородов переходными металлами и, прежде всего хромом в высокомолекулярные линейные и пространственные полимеры. Вся эта область поистине безгранична по разнообразию сочетаний и, как можно думать, практическим возможностям; она подлежит отдельному рассмотрению вне рамок этой статьи.

Хотя атомы водорода в B_2H_6 и атомы галогена в Al_2Cl_6 и т. п. и соответственных органических производных служат участниками гетероцепного скелета, но эти мостиковые водородные и галогенные связи настолько мало прочны, что мы их не будем рассматривать.

Таким образом, за исключением особой и специфичной, как всегда, роли переходных металлов — образвателей комплекс-

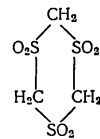
ных цепей, элементы-образователи гетероцепей также должны быть сосредоточены в верхней части III, IV, V и VI групп периодической системы.

Из чрезвычайно многочисленных комбинаций различных атомов в цепях имеет смысл остановиться лишь на тех, которые представляют собой более или менее длинные цепи, неограниченные 2—3 различными атомами. И среди элементов-образователей гетероцепей — углерод главный. Молекулы поликонденсационных продуктов, подобных полиамидам или полиэфирам, служат примером гетероцепных высокомолекулярных соединений, построенных на цепях углерода в комбинации с кислородом или с азотом, но с резким преобладанием углерода. Линейные полимеры формальдегида, нашедшие в последнее время применение в качестве волоконобразующих смол, построены на цепи $(-C-O-C-O-)$ чередующихся атомов углерода и кислорода так же, как вообще полимеры альдегидов — циклические и линейные $C-O$.

В мочевино-формальдегидных смолах фигурирует архитектурный мотив чередующихся атомов углерода и азота $-C-N-C-N-C-$ так же, как и в формальдегидо-меламинных смолах и т. п.

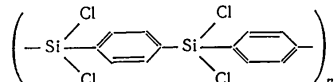
Для фосфора известны скелеты на основе $C-P$ связи лишь при большом преобладании в цепи углеродных атомов [166, 167].

С серой известны скелеты типа $(-S-CH_2-CH_2-S-)$ и полсульфоны, в частности циклические, подобные



и линейные $(-SO_2-CH_2-CH_2-)_n$, полученные из сернистого ангидрида и олефинов.

Углерод (алкилы и арилы) с кремнием образуют исключительно прочные связи. Поэтому скелеты с чередующимися атомами углерода и кремния должны представлять выдающийся интерес. Из них, однако, получены лишь ароматические полимеры типа

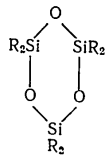


Простейшие представители, однако, еще не получены. Напротив, относительно мало прочные связи $C-Ge$ и $C-Sn$ не позволяют рассчитывать на получение интересных с практиче-

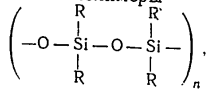
ской точки зрения цепей на основе чередования этих атомов. Подобным же образом обстоит дело и с комбинациями углерода с любым из слева от него стоящих элементов. Так, симметризация тиосульфатом или иодидом натрия дигалогенмеркурипроизводных органических соединений $XHgAHgX$ приводит к получению цепей $(A - Hg - A - Hg - A - Hg)_n$, которые сами по себе устойчивы, но разрываются всеми реагентами, рвущими $C - Hg$ -связь, как, например, кислотами. Связь $H - C$, вероятно, наиболее инертная из связей непереходных металлов с углеродом.

Самой интересной из реализованных возможностей является синтез высокомолекулярных органических молекул, построенных на скелете чередующихся атомов кремния и кислорода — силоксановом скелете силикатных минералов (К. А. Андрианов [4]; дальнейшие ссылки см. в этом обобщающем труде).

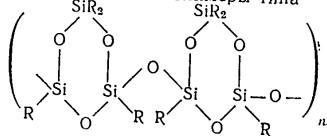
Простейшей формой с этого типа скелетом является $H_3SiOSiH_3$ — дисилоксан и его алкильные и арильные производные. Более сложные формы могут рассматриваться как полимеры мономера R_2SiO , где R — алкилы или арилы (или также алкоксилы). Известны циклические полимеры — тримеры



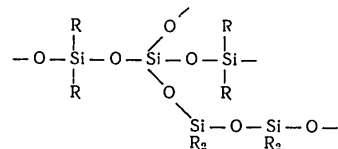
с шестичленным циклом, тетрамеры с наиболее устойчивым 8-членным циклом, пентамеры, гексамеры — вплоть до 18-членных колец. Силоксаны образуют наиболее ценные в практическом отношении линейные полимеры



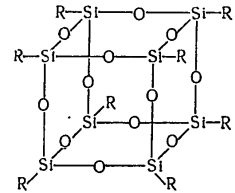
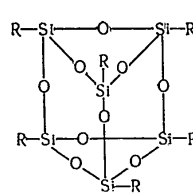
а также линейно-циклические полимеры типа



и сшитые цепи, например



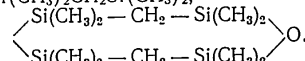
если в процессе гидролитической конденсации исходного R_2SiCl_2 добавлен $SiCl_4$ или ортокремниевый эфир. Гидролиз алкилтриалкоксиланов приводит в частности к образованию кристаллических веществ — гексамеров и октамеров с возможной структурой в первом случае



и во-втором случае

При совместном гидролизе R_2SiCl_2 и R_3SiCl получают цепи $R_3Si - (-OSiR_2 -)_x - OSiR_3$, причем изолированы индивидуальные вещества с x от 1 до 10.

Величина силоксановой цепи в наиболее высоких полимерах, служащих для получения силоксанового каучука, соответствует нескольким тысячам $-Si-O-$ единиц в молекуле. Благодаря высокой термической стойкости и достаточной химической устойчивости силоксановые масла, смолы, пластмассы и каучуки имеют уже сейчас широкие и ответственные применения и, нет сомнения, блестящее будущее. Получены такие вещества с чередованием атомов $-O-Si-C-$ относительно небольшого молекулярного веса, например типа $(CH_3)_3Si-CH_2-Si(CH_3)_2-OSi(CH_3)_2-CH_2-Si(CH_3)_2-O$.



Эти и другие подобные вещества получают гидролизом молекул

типа $R-Si(CH_3)_2-CH_2-Si(CH_3)_2-R$, где под R разумеется переменное число алкилов и алкоксиллов.

В последнее время К. А. Андриановым [5] большое внимание уделяется построению высокомолекулярных соединений, включающих в скелет —SiO—SiO атом металла, например Al, и получению органически обранных алюмосиликатов.

Они имеют скелеты, по-видимому, типа $\left(\begin{array}{c} R & R \\ | & | \\ -Si & -O-Si- \\ | & | \\ OH & OH \end{array} \right)_n$

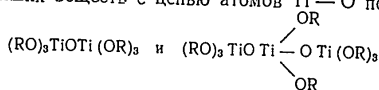
$-O-Si \begin{array}{c} R \\ | \\ O \end{array} -Si \begin{array}{c} R \\ | \\ O \end{array} -Al-O-$), возможно с обычными для сили-

ксанов восьмичленными циклами, пространственно связанными между собой посредством группировок —Si—O—Al.

Взаимодействием R_3SiONa с $SbCl_3$, $SnCl_4$ и рядом других галогенидов получены вещества типа $(R_3SiO)_3Sb$, $(R_3SiO)_4Sn$. Подобные вещества получены и для алюминия и титана.

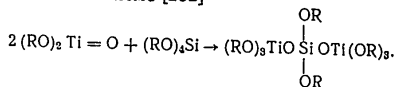
К сожалению, связи Si—S и Si—N слишком легко гидролизуются, чтобы на них можно было возлагать большие надежды. Известны, однако, азотистые (аммиачные) аналоги вышеприведенных циклических тримерных и тетрамерных полисилоксанов — гексаметициклотриаминосиланы и октаметилциклотетрааминосиланы.

Ортотитановые эфиры, подвергнутые частичному гидролизу, образуют мало исследованные высокомолекулярные вещества. Из простейших веществ с цепью атомов Ti—O получены



Гексаалкоксидтитаноксан получен [253] впервые окислением $(RO)_3Ti$ и совсем недавно гидролизом $(RO)_4Ti$ [368]. Октаалкоксидтитаноксан получен [231] нами еще раньше гидролизом $(RO)_4Ti$.

Вещества со смешанным скелетом Ti—O—Si синтезированы, в частности по схеме [252]

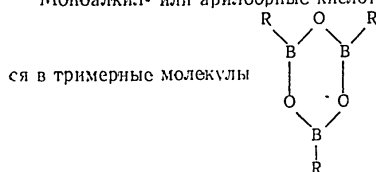


Однако алкоксильные группы, связанные с титаном так же, как и TiO—Ti-связи, гидролизуются слишком легко. Значи-

тельно прочнее O—Ti-связь в случае внутрикомплексных производных титана и двухатомных фенолов.

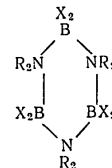
Сосед углерода слева — бор — в виде своих алкильных и арильных производных образует прочные связи с кислородом и с азотом. Триалкил (или арил) бор, дополняя свою электронную лауну за счет уединенных электронных пар кислорода в эфирах, алкоголятах, гидроксильном ионе, образует $R_3B:OR_2$, $R_3B':OR$, $R_3B':OH$. Связи с алкоксиллами в эфирах борной кислоты легко подвергаются гидролизу, чему, очевидно, способствует незаполненность электронной оболочки бора.

Моноалкил- или арилборные кислоты легко ангидридируют-



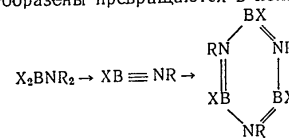
Открытые цепи этого типа неизвестны. Триалкилбор связывается с аммиаком и аминами в прочные боразаны $R_3B:NR_3$

Боразаны типа $X_3B:NR_3$, где X — водород, галоид или алкил, а R — водород или алкил, при пиролизе переходят в боразены $X_2B=NR_2$, изостеричные с олефинами и способные к полимеризации наиболее обычно в циклический тример



также и в высокополимеры.

Пиролизом боразены превращаются в полимеры боразинов



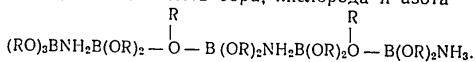
обычно в тримеры — производные «неорганического бензола» — триборинтриамина [370], который и сам получается пи-

ролизом комплексов бороводородов с аммиаком. Однако для $\text{NB} \equiv \text{NH}$ существует и высокополимер. Таким образом, соединения бора — благодарный материал для получения элементоорганических высокомолекулярных соединений с скелетами $-\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{N}$, $-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-$ и т. п.

Действительно, борная кислота, конденсируясь при нагревании с мочевиной или гуанидином, образует высокомолекулярные вещества с фрагментом скелета $\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}$. Тот же скелет $-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{B}-$ обра-

зуют динитриды с борной кислотой [364].

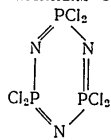
Из борного эфира и аммиака Губо получил соединения со смешанной цепью из атомов бора, кислорода и азота



Фосфорные аналоги боразенов, например $\text{BNH}_2 = \overset{\ominus}{\text{P}}(\text{CH}_3)_2$ образуют как три- и тетра-, так и высокополимеры с цепью $-\text{B}-\text{P}-\text{B}-\text{P}-$.

Арилборные кислоты и дифенилсиландиол образуют пластики, очевидно с фрагментом скелета $\text{C}-\text{B}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$.

Среди элементов, расположенных справа от углерода, прочные цепи образуют фосфор и азот. NPCl_2 при высокой температуре дает тример с шестичленным $\text{P}-\text{N}$ -циклом



тетрамер и выше резинобразные полимеры. Последние и линейные полимеры с скелетом $-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{N}-$ дают технически

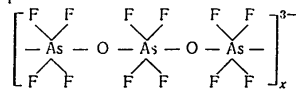
ценные каучуки. В циклических полимерах часть атомов хлора может быть замещена на фенилы при действии бензола и AlCl_3 [25, 26]. Вещества этой структуры получают и при взаимодействии $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_2$ с солями аммония. Недавно получены полимеры амиды — имиды метафосфористой кислоты с подобной цепью, типа $\text{NH}_2-\text{P}(\text{OR})_2-\text{NH}-\text{P}(\text{OR})_2-\text{NH}-\text{P}(\text{OR})_2-\text{NH}-\text{P}(\text{OR})_2-\text{NH}_2$ [43].

Для использования в изделиях в виде высокомолекулярных соединений, таким образом, особый интерес могут представить прочные гетероцепи, построенные на разнообразных комбинациях атомов $\text{B}-\text{N}$, $\text{B}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{Si}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{P}$, $\text{Si}-\text{O}$.

$\text{N}-\text{P}$ и т. п. Однако никак не меньший интерес в других отношениях представляют собой подчас и непрочные, легко гидролизуемые цепи атомов. Достаточно напомнить роль эфиров полифосфорных кислот в реакциях фосфоролитического распада полисахаридов в организме, роль аденозинтрифосфата в физиологии обмена. Во всех этих соединениях действующей и разрывающейся

является цепь $-\text{O}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\left(\text{O}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\right)_x-\text{O}$. Подобные же лабиль-

ные цепи имеются в пироксерной, полихромовой, полимолибденовой и поливольфрамовой кислотах и т. п. Получены фторарсенаты и фторантимонаты типа



Как мы уже видели, прочные структуры дают основу технически применимым материалам, лабильные структуры ценны как реагенты, подчас создающие совершенно новые возможности синтеза.

Подводя итог, я должен сознаться, что доклад мой правильнее было бы озаглавить иначе. Вероятно ближе соответствовало бы содержанию название «Периодическая система и элементоорганические соединения». Несмотря на некоторую неопределенность этого термина, большая ограниченность области, им определяемая, ближе соответствовала бы неизбежной ограниченности доклада и в силу этого сосредоточению его на формах углеродистых соединений элементов периодической системы.

Самое наименование «элементоорганические соединения» в сопоставлении с термином «металлоорганические соединения» концентрирует внимание на структурах аналогичных или противопоставленных для обеих областей, следовательно на относительно ограниченном круге форм. Все возможные структуры углеродистых соединений всех элементов — это уже необозримая — вся — органическая химия. Притом, это новая быстро растущая органическая химия всех элементов периодической системы, а не старая органическая химия элементов органианов.

В эту новую органическую химию перерастает элементоорганическая химия, снова синтезируя разделившиеся полтора столетия тому назад ветви химии — органическую и неорганическую

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Anderson R. G., Silverman M. B., Ritter D. M. *J. Org. Chem.*, 23, 750 (1958).
- 2 Anderson J. S. *Quart. Rev.*, 1, 331 (1945).
- 3 Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G. *Proc. Chem. Soc.*, 152 (1958).
- 4 Андрианов К. А. *Кремнийорганические соединения*. М., Госхимиздат, 1955.
- 5 Андрианов К. А. *Усп. хим.*, 27, 1253 (1958).
- 6 Anef F. A. L., Leblanc E. J. *Am. Chem. Soc.*, 79, 2649 (1957).
- 7 Auger V. C. r., 142, 1153 (1906).
- 8 Анисимов К. Н., Несмеянов А. Н. *ДАН СССР*, 26, 57 (1940).
- 9 Арбузов А. Е. *Избранные труды*. М., Изд-во АН СССР, 1952; Арбузов Б. А. *Реакции и методы исследования органических соединений*, т. 3, Госхимиздат, стр. 7.
- 10 Арбузов Б. А., Рязположенский Н. И. *ДАН СССР*, 83, 581 (1952); Арбузов Б. А., Луговкин Б. П. *ЖОХ*, 21, 1869 (1951); Арбузов Б. А., Зороастрова В. М., *Изв. АН СССР, ОХН*, 1955, 681; *Изв. АН СССР, ОХН*, 1954, 806; Арбузов А. Е., Арбузов Б. А., *ЖРХО*, 61, 217 (1929).
- 11 Duméras M., Ricci A. *Bull. Soc. Chim.*, [5], 6, 849 (1939).
- 11a Backer H. J., Dam W. van, *Rec. trav. chim.*, 54, 531 (1935).
- 11b Barber W. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 373 (1957).
- 11c Barnett E. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 21, 1013 (1899).
- 12 Bartocha B., Stone F. G. A. *Z. Naturforsch.*, 13b, 347 (1958).
- 12a Baumgärtner F., Fischer E. O., *Zahn U. Ber.*, 91, 2336 (1958).
- 13 Béchamp A. C. r., 56, 1172 (1863).
- 14 Becke-Goehring M., Schulze J. *Ber.*, 91, 1188 (1958).
- 15 Behrens H. *Z. Naturforsch.*, 7b, 321 (1952).
- 16 Behrens H., Lohofner F. *Z. Naturforsch.*, 8b, 691 (1953).
- 17 Белоцерский Н. А. *Карбонилы металлов*. М., Металлургияиздат, 1958.
- 18 Bennett G. M., Turner E. J. *Chem. Soc.*, 105, 1057 (1914).
- 19 Benson R. E., Lindsey R. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5471 (1957).
- 20 Binz A., Bauer H., Hallstein A. *Ber.*, 53, 427 (1920).
- 21 Birmingham J. M., Fischer A. K., Wilkinson G. *Naturwiss.*, 42, 96 (1955).
- 22 Бланшар А. А. *Усп. хим.*, 10, 815 (1941); 7, 1464 (1938); *Chem. Rev.*, 26, 409 (1940); 21, 3 (1937).
- 23 Blicke F. F., Oakdale U. O., Smith F. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1025 (1931); 55, 1198 (1933).
- 24 Blicke F. F., Smith F. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2946 (1930).
- 25 Bode H., Bach H. *Ber.*, 75, 215 (1942).
- 26 Bode H., Thamer R. *Ber.*, 76, 121 (1943).
- 27 Борисов А. Е., Вильчевская В. Д., Несмеянов А. Н. *ДАН СССР*, 90, 383 (1953).
- 28 Борисов А. Е., Вильчевская В. Д., Несмеянов А. Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1954, 1008.
- 29 Briggs T. R., Clack K. D. G., Ballard K. H., Sassaman W. A. *J. Phys. Chem.*, 44, 350 (1940).
- 30 Briggs T. R., Geigle W. F. *J. Phys. Chem.*, 34, 2250 (1930).
- 31 Brimm O., Akynch M., Secny W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 383 (1954).
- 32 Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L. *Chem. Ind.*, 1957, 209; *J. Chem. Soc.*, 1958, 650.
- 33 Broadhead G. D., Pauson P. L. *J. Chem. Soc.*, 1955, 367.
- 34 Bunsen R. *Lieb. Ann.*, 42, 14 (1842).
- 35 Burton R., Wilkinson G. *Chem. Ind.*, 1958, 1205.
- 36 Burton R., Green M. L. H., Abie E. N., Wilkinson G. *Chem. Ind.*, 1592 (1958).
- 37 Cahours A. *Ann. Chim.*, [3], 62, 286 (1861).
- 38 Calvin G., Coates G. E. *Chim. Ind.*, 1958, 160.
- 39 Chatt J., Duncanson L. A. *J. Chem. Soc.*, 1953, 2939.
- 40 Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M. *J. Chem. Soc.*, 1957, 3413.
- 41 Closson R. D., Kozikowski J., Coffield T. H. *J. Org. Chem.*, 22, 598 (1957).
- 42 Costa G., Camus A. M., Panluzzi F. *Gazz.*, 86, 997 (1956).
- 43 Cotton F. A. *Chem. Revs.*, 55, 551 (1955).
- 44 Cotton F. A., Liehr A. D., Wilkinson G. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 175 (1955).
- 45 Cotton F. A., Liehr A., Wilkinson G. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 141 (1956).
- 46 Cotton F. A., Leto J. R. *Chem. Ind.*, 1958, 1368.
- 47 Cotton F. A., Wilkinson G. J. *Am. Chem. Soc.*, 74, 5764 (1952).
- 48 Cotton F. A., Wilkinson G. J. *Z. Naturforsch.*, 9b, 417 (1954).
- 49 Cotton F. A., Whipple R. O., Wilkinson G. J. *Am. Chem. Soc.*, 75, 3586 (1953).
- 50 Cotton F. A., Wilkinson G. J. *Z. Naturforsch.*, 9b, 453 (1954).
- 51 Cotton F. A., Wilkinson G. J. *Am. Chem. Soc.*, 80, 1922 (1958).
- 52 Coffield T. H., Kozikowski J., Closson R. D. *J. Org. Chem.*, 22, 598 (1957).
- 53 Coffield T. H., Sandel V., Closson R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5826 (1957).
- 54 Cremer H. W., Duncan D. R. *J. Chem. Soc.*, 1931, 2243.
- 55 Curtin D. Y., Crump J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1922 (1958).
- 56 Dawson I. M., Mathieson A. McL., Robertson J. M. *J. Chem. Soc.*, 1948, 322.
- 57 Dehn W. M. *Am. Chem. J.*, 40, 123 (1903).
- 58 Dimroth O. *Ber.*, 35, 2036 (1902); *Lieb. Ann.*, 446, 148 (1925).
- 59 Dörken C. *Ber.*, 21, 1505 (1888).
- 60 Donohue J., Schomaker V. *J. Chem. Phys.*, 16, 92 (1948).
- 61 Ewens R. V. G. *Nature*, 161, 530 (1948); Ewens R. V. G., Lister M. W. *Trans. Farad. Soc.*, 35, 681 (1939).
- 62 Faull J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 522 (1934).
- 63 Fehér F., Kruse W. *Ber.*, 91, 2528 (1953).
- 64 Fichter Fr., Elkind E. *Ber.*, 49, 246 (1916).
- 65 Fischer E. O. *Angew. Chem.*, 64, 620 (1952).

66. Fischer E. O. *Angew Chem*, 68, 154 (1956)
 67. Fischer E. O. *Chem. Ind.*, 1956, 153.
 68. Fischer E. O. *Rec. trav. chim.*, 75, 629 (1956).
 69. Fischer E. O. *Angew Chem*, 69, 207 (1957).
 70. Fischer E. O., Böttcher R. *Ber.*, 89, 2397 (1956).
 71. Fischer E. O., Hafner W. Z. *Naturforsch.*, 8b, 414 (1954).
 72. Fischer E. O., Hafner W. Z. *Naturforsch.*, 9b, 503 (1954).
 73. Fischer E. O., Hafner W. Z. *anorg. allg. Chem.*, 286, 146 (1956).
 74. Fischer E. O., Hafner W. Z. *Naturforsch.*, 10b, 665 (1955).
 75. Fischer E. O., Jira R. Z. *Naturforsch.*, 8b, 217 (1953).
 76. Fischer E. O., Kögler H. P. *Ber.*, 90, 250 (1957).
 76a. Fischer E. O., Kögler H. P. *Angew. Chem*, 68, 462 (1956)
 77. Fischer E. O., Öfele K. *Ber.*, 91, 2395 (1958).
 78. Fischer E. O., Öfele K. *Ber.*, 90, 2532 (1957); *Z. Naturforsch.* 13b, 458 (1958).
 79. Fischer E. O., Palm Ch. *Ber.*, 91, 1725 (1958).
 80. Fischer E. O., Prabh W. Z. *Naturforsch.*, 7b, 377 (1952)
 81. Fischer E. O., Grubert H. Z. *Naturforsch.*, 11b, 423 (1956)
 82. Fischer E. O., Pfab W. Z. *anorg. allg. Chem.*, 274, 316 (1953)
 83. Fischer E. O., Piesbergen U. Z. *Naturforsch.*, 11b, 758 (1956)
 84. Fischer E. O., Schreiner S. *Angew. Chem*, 69, 205 (1957)
 85. Fischer E. O., Seus D. *Ber.*, 89, 1809 (1956).
 86. Fischer E. O., Stahl H. O. *Ber.*, 89, 1805 (1956).
 87. Fischer E. O., Vigoureux S. *Ber.*, 91, 2205 (1958)
 88. Fischer E. O., Wirz Müller A. *Ber.*, 90, 1725 (1957), *Z. Naturforsch.*, 12b, 737 (1957).
 89. Fischer E. O., Wilkinson G. J. *Inorg Nucl. Chem.*, 2, 149 (1956).
 90. Fono A. *Chem. Ind.*, 1958, 414
 91. Foots H. W., Fleicher M. J. *Phys. Chem.*, 44, 633 (1940).
 92. Фрейдлина Р. X., Брайнина Э. M., Несмеянов А. H. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1945, 647
 93. Фрейдлина Р. X., Несмеянов А. H. *АН СССР*, 26, 59 (1940)
 94. Freundlich H., Cuy E. J. *Ber.*, 56, 2264 (1923), *Z. anorg. allg. Chem.*, 141, 321 (1929)
 95. Friedman L., Irsa A. P., Wilkinson G. J. *Am. Chem. Soc.*, 77, 3690 (1955)
 96. Funk H., Niederländer K. *Ber.*, 61, 1335 (1928).
 97. Гельман А. Д. *Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами М—Л*, Изд-во АН СССР, 1945.
 98. Gilman H., Gerow C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 342 (1957).
 99. Gilman H., Bebb R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 109 (1939).
 100. Gilman H., Langham W., Jacoby A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 106 (1939).
 101. Gilman H., Gray S. J. *Org. Chem.*, 23, 1476 (1958).
 102. Goldschmidt S. и сопр. *Ber.*, 53, 44. (1920), 55, 616, 628 (1922), *Lieb. Ann.*, 437, 194 (1924), 473, 137 (1929)
 103. Grace N. S. *J. Phys. Chem.*, 37, 347 (1933)
 104. Grace N. S. *J. Chem. Soc.*, 1931, 594
 105. Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W., Peterson M. L., Whitman G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3416 (1957).
 106. Griffith P. O., Keown A. M., Winn A. G. *Trans. Farad. Soc.*, 28, 101 (1932)
 107. Hall C. I. *J. Am. Chem. Soc.*, 21, 1014 (1899).
 108. Hallam B. F., Pauson P. L. *Chem. Ind.*, 653 (1955)
 109. Hallam B. F., Pauson P. L. *J. Chem. Soc.*, 1956, 3030.
 110. Hallwachs W., Schafarik A. *Lieb. Ann.*, 109, 206 (1859)
 111. Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer D. *J. Org. Chem.*, 22, 355, 482, 717, 1246 (1957); 23, 358 (1958).
 112. Haszeldine R. N. *Fluorocarbon derivatives*. London, 1956.
 113. Hein F. *Ber.*, 52, 195 (1919).
 114. Hein F. *Ber.*, 54, 1905 (1921).
 115. Hein F., Melms-Bode. *Z. anorg. allg. Chem.*, 51, 503 (1938).
 116. Hein F., Fischer K. W. Z. *anorg. allg. Chem.*, 288, 279 (1956).
 117. Hein F., Kleinert P., Kurras E. Z. *anorg. allg. Chem.*, 289, 229 (1957).
 118. Hein F., Müller H. *Ber.*, 89, 2722 (1956).
 119. Hein F., Nebe E. *Naturwiss.*, 28, 93 (1940).
 120. Hein F., Weiss R. Z. *anorg. allg. Chem.*, 295, 145 (1958).
 121. Herman D. F., Nelson W. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3377, 3882 (1953).
 122. Herwig W., Zeiss H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6561 (1957).
 123. Hieber W. Z. *Electr.*, 43, 390 (1937).
 124. Hieber W. Z. *anorg. allg. Chem.*, 221, 337 (1935)
 125. Hieber W. Z. *anorg. allg. Chem.*, 221, 331, 937 (1935).
 126. Hieber W. и сопр. *Z. anorg. allg. Chem.*, 40, 463 (1936); 50, 111, 222 (1937); *Ber.*, 64, 2832 (1931); *Z. anorg. allg. Chem.*, 204, 18, 145 (1932).
 127. Hieber W., Bader. *Ber.*, 61, 1717 (1928), Hieber W., Wirsching A. Z. *anorg. allg. Chem.*, 245, 35 (1940)
 128. Hieber W., Sonnekalb F., Becker E. *Ber.*, 63, 973 (1930).
 129. Hieber W., Fuchs H. Z. *anorg. allg. Chem.*, 248, 256, 269 (1941).
 130. Hieber W., Lagally H. Z. *anorg. allg. Chem.*, 251, 96 (1943).
 131. Hieber W., Lagally H. Z. *anorg. allg. Chem.*, 245, 321 (1940).
 132. Hieber W., Leuterer F. *Ber.*, 64, 2832 (1931).
 133. Hieber W., Mühlbauer F. Z. *anorg. allg. Chem.*, 221, 337 (1935).
 134. Hieber W., Mühlbauer F., Ehmann E. A. *Ber.*, 65, 1090 (1932).
 135. Hieber W., Pigenot D. *Ber.*, 89, 193 (1956).
 136. Hieber W., Schulten H. Z. *anorg. allg. Chem.*, 232, 17 (1937).
 137. Hieber W., Schulten H. Z. *anorg. allg. Chem.*, 232, 29 (1937).
 138. Hieber W., Schuster L. Z. *anorg. allg. Chem.*, 285, 205 (1956).
 139. Hieber W., Stallmann H. Z. *Elektr.*, 49, 288 (1943).
 140. Hieber W., Wagner G. Z. *Naturforsch.*, 13b, 340 (1958).
 141. Hinsberg O. *Lieb. Ann.*, 239, 253 (1887).
 142. Hofmann K. A. *Ber.*, 31, 1904 (1898)
 143. Huisgen R., Ugi J. *Ber.*, 90, 2914 (1957)
 144. Hurd D. T., Sentell G. W., Norton F. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1899 (1949).
 145. Иоффе С. Т. *Усп. хим.*, 27, 1021 (1958).
 146. Jaffé H. H. *J. Chem. Phys.*, 22, 1462 (1954).
 147. Jaffé H. H., Doak G. O. *J. Chem. Phys.*, 21, 196 (1953).
 148. Jazwinsky S., Sisto J. *Amer. pat.* 2793106; 2793107 (1957).
 149. Job A. и сопр. *C. r.*, 177, 1439 (1923); 183, 392 (1926); *Bull.*, [4], 41, 814, 1041 (1927).
 150. Job A., Rouvillois J. C. *r.*, 187, 564 (1928)
 151. Jones R. G., Gilman H. *Chem. Rev.*, 54, 835 (1954).
 152. Кабачник М. И. *Усп. хим.*, 16, 403, (1947), Кабачник М. И., Мазуркова Т. А. *Изв. АН СССР*, 1953, 163; Кабачник М. И., Гилларов В. А. *АН СССР*, 94, 991 (1954).
 153. Кабачник М. И. *Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды Первой конференции 8—10 декабря 1955 г. М. Изд-во АН СССР*, 1957, стр. 18; Кабачник М. И. *Уч. зап. Латвийского гос. университета*, 15, 9 (1957); Кабачник М. И. *Tetrahedron* (в печати).
 154. Kharasch M. S. и сопр. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2305, 2308, 2315, 2316 (1941).
 155. Kharasch M. S., Beck T. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2057 (1934).

- 156 Kharasch M S, Fono A J. *Org. Chem.*, 23, 324, 325 (1958)
 157. Kharasch M S, Isbell H. S. *J Am Chem Soc.*, 53, 2701, 3053 (1931).
 158. Kharasch M. S, Seyler R. C., Mayo F R. J. *Am Chem Soc.*, 60, 882 (1938).
 159 Kealy T. J., Rauson P L. *Nature*, 168, 1039 (1951)
 160 Kipping F. S., Murray A. G., Maltby J G J. *Chem. Soc.*, 1929, 1180.
 161. Kipping F. S., Sands J E J. *Chem. Soc.*, 1921, 830; 1923, 2590.
 162. Кнок G. R., Rauson P L. *J. Chem. Soc.*, 1958, 692
 163. Кнунянц И Л., Кильдишева О В. *Усп. хим.*, 15, 685 (1946).
 164. Кнунянц И Л., Фокин Л В. *Усп хим.*, 20, 410 (1951)
 165. Кондырев Н. Фомин Д. *ЖРХО*, 47, 190 (1915)
 166. Коршак В В., Грибова И Л., Андреева М А. *Изв АН СССР, ОХН*, 1957, 631
 167. Коршак В. В., Колесников Г С., Жубанов Б А. *Изв АН СССР, ОХН*, 1958, 618
 168. Кочешков К А., Глушкова В П. *Изв АН СССР, ОХН*, 1957, 1186, 1391.
 169. Кочешков К. А., Панов Е. М. *ДАН СССР*, 123, 295 (1958)
 170. Кочешков К. А., Талалаева Т. В. *ЖОХ*, 8, 1831 (1938), *ЖОХ*, 12, 403 (1942)
 171. Крафт М Я., Парнин В П. *ЖОХ*, 23, т 1, 716, 723, 729 (1953)
 172. Крафт М Я., Корзина М Я., Морозова А С. *ЖОХ*, 23, II, 1356 (1953).
 173. Крафт М Я., Альбицкая О П., Морозова А С. *ЖОХ*, 23, II, 1360 (1953)
 174. Kraus C A., Brown C L. *J Am Chem Soc.*, 52, 4031 (1930)
 175. Kraus C. A., Bullard R H. *J Am. Chem Soc.*, 48, 2132 (1926).
 176. Kraus C A., Foster S. L. *J. Am Chem Soc.*, 49, 457 (1927); Kraus C A., Nutting H S. *Ibid.*, 54, 1622 (1932)
 177. Kraus C. A., Greer W. N. *J Am. Chem Soc.*, 47, 2568 (1925)
 178—179 Kraus C. A., Neal A. M. *J Am Chem Soc.*, 51, 2405 (1929).
 180. Krause E., Becker R. *Ber.*, 53, 173 (1920)
 181. Krause E., Grosse A V. *Die Chemie der metallorganischenverbindungen* Berlin, 1937, S 790.
 182. Kuchen W., Buchwald H. *Ber.*, 91, 2296 (1958)
 183. Lecher H. *Ber.*, 58, 417 (1925)
 184. Lederer K. *Ber.*, 48, 1345 (1915)
 185. Levi G R., Baroni A. *Atti R. Linc.*, 9, 1019 (1929)
 186. Liehr A. D. *Naturwiss.*, 44, 61 (1957).
 187. Lüttringhaus A., Kullick W. *Angew Chem.*, 70, 438 (1958)
 188. Manchot W., Manchot W J. *Z anorg allg Chem.*, 226, 365 (1936)
 188a Manchot W., Enk E. *Lieb Ann.*, 470, 275 (1929), *Ber.*, 63, 1635 (1930)
 189 Mayo D W., Shaw P. D., Rausch M. *Chem Ind.*, 1957, 1388
 190. Meerwein H., Hinz G., Hofmann P., Kronig E., Pfeil E. *J prakt Chem.*, 147, 257 (1937)
 191. Meerwein H. и сотр. *J. prakt. Chem.*, 154, 83 (1939)
 192. Meister H. *Angew. Chem.*, 69, 533 (1956).
 193. Менделеев Д. И. *Основы химии*, 6 изд., СПб., 1895, стр 445
 194. Meyer K. H., Sievers J F. *Naturwiss.*, 25, 171 (1937)
 195. Meyer J., Taube W. *Z anorg allg Chem.*, 222, 167 (1935)
 196. Michaelis A., Köhler H. *Ber.*, 10, 807 (1877).
 197. Michaelis A., Schulte C. *Ber.*, 15, 1952 (1882), *Lieb Ann.*, 321, 148 (1902).
 198. Michaelis A., Schulte C. *Ber.*, 14, 912 (1881)
 199. Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J F. *J Chem. Soc.*, 1952, 632
 200. Moffitt W. J. *Am Chem. Soc.*, 76, 3399 (1954)
 201. Mond L., Quincke F. *Ber.*, 24, 2248 (1891), *J Chem Soc.*, 59, 604 (1891)
 202. Mond L., Hirtz H., Cowap M D. *J Chem Soc.*, 97, 808 (1910), *Z. anorg allg Chem.*, 68, 209 (1910), *Chim Ind.*, 21, 689 (1929)
 203. Mond L., Hirtz H., Cowap M. D. *Chem News*, 98, 165 (1908)
 203a. Mond R. L., Wallis A E. *J Chem Soc.*, 121, 29 (1922)
 204. Mond L. *Chem News*, 64, 103 (1891), 72, 283 (1895)
 204a. Mond R L. *Chim Ind.*, 21, 681 (1929), *J Soc Chem Ind.*, 49T, 371 (1930).
 205. Mond L., Hirtz H., Cowap M D. *J Chem Soc.*, 97, 809 (1910)
 206. Mond L., Langer C. *Trans Chem Soc.*, 59, 1090 (1891)
 207. Morgan G. T., Drew H D K. *J Chem Soc.*, 1925, 1760
 208. Nast R. *Z Naturforsch.*, 8b, 381 (1953)
 209. Nast R., Lewinsky H Z. *anorg allg Chem.*, 262, 210 (1955)
 210. Nast R., Vester K Z. *anorg allg Chem.*, 279, 146 (1955)
 211. Natta G., Ercoli R., Calderazzo F. *La Chimica e l'Industria*, 40, 287 (1958)
 212. Natta G., Ercoli R., Calderazzo F., Pabizzoni A. *J. Am Chem. Soc.*, 79, 3611 (1957)
 213. Несмеянов А Н. *Ber.*, 62, 1010 (1929), *ЖРХО*, 61, 1393 (1929)
 213a. Несмеянов А Н., Кан Э И. *Ber.*, 62, 1018 (1929); *ЖРХО*, 61, 1407 (1929).
 214. Несмеянов А Н. *Изв АН СССР, ОХН*, 1945, 240
 215. Несмеянов А Н. *Усп. хим.*, 14, 261 (1945)
 216. Несмеянов А Н. *Referatenband XIV Internationaler Kongress für reine und allg Chemie Zürich, 1955*
 217. Несмеянов А Н., Анисимов К Н., Михеев Е П., Волков В Л., Валуева З П. *Ж. неорг хим.* (в печати)
 218. Несмеянов А Н., Борисов А Е. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1945, 251.
 219. Несмеянов А Н., Борисов А Е. *Изв АН СССР, ОХН*, 1945, 146
 220. Несмеянов А Н., Борисов А Е. *ДАН СССР*, 60, 67 (1948)
 221. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Абрамова А И. *Изв АН СССР, ОХН*, 1946, 617
 222. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Абрамова А Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1947, 289
 223. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Абрамова А Н. *Изв АН СССР, ОХН*, 1949, 570
 224. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Шенелева Р И. *Изв АН СССР, ОХН*, 1949, 582
 225. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Вильчевская В Д., *Изв. АН СССР, ОХН*, 1949, 578
 226. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Волькенгау П. А. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1954, 992.
 227. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Гуськова А Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1945, 639
 228. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Новикова Н В. *ДАН СССР*, 96, 289 (1954).
 229. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Новикова Н В. *ДАН СССР*, 119, 504 (1958).
 230. Несмеянов А Н., Борисов А Е., Новикова Н В. *ДАН СССР*, 119, 712 (1958)

231. Несмеянов А. Н., Брайнина Э. М., Фрейдлина Р. Х. ДАН СССР, 85, 571 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 833
232. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А. ДАН СССР, 107, 262 (1956).
233. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А. ДАН СССР, 111, 605 (1956).
234. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д. ДАН СССР, 111, 362 (1956).
235. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Вильчевская В. Д. ДАН СССР, 118, 512 (1958).
236. Несмеянов А. Н., Глушиев Н. Ф., Елифанский П. Ф., Флегонтов А. И. ЖОХ, 4, 713 (1934); Вег., 67, 130 (1934)
237. Несмеянов А. Н., Казинина Л. А., Локшин Б. В., Крицкая И. И. ДАН СССР, 117, 433 (1957)
238. Несмеянов А. Н., Кочетков А. К., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 658.
239. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С. ДАН СССР, 109, 543 (1956).
240. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С. ДАН СССР, 114, 800 (1957).
241. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С. ДАН СССР, 117, 92 (1957)
242. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С. Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
243. Несмеянов А. Н., Кочешков К. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 416.
244. Несмеянов А. Н., Кочешков К. А., Гипп Н. К. ЖОХ, 6, 172 (1936).
245. Несмеянов А. Н., Кочешков К. А., Климова В. А. ЖОХ, 6, 167 (1936); Вег., 68, 1877 (1935)
246. Несмеянов А. Н., Кочешков К. А., Надь М. М. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 522, 524
247. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 253.
248. Несмеянов А. Н., Круглова Н. В., Материкова Р. Б., Толстая Т. П. ЖОХ, 26, 2211 (1956).
249. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г. ДАН СССР, 87, 421 (1952)
250. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 350.
251. Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Толстая Т. П. Tetrahedron, 1, 145 (1957)
252. Несмеянов А. Н., Ногина О. В. ДАН СССР, 117, 249 (1957)
253. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Фрейдлина Р. Х. ДАН СССР, 95, 813 (1954); Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 373.
254. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. Усп. хим., 27, 3 (1958).
255. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А. ДАН СССР, 112, 439 (1957).
256. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Бейноравичуте З. А., Малыгина И. Л. ДАН СССР, 120, 1263 (1958).
257. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В. ДАН СССР, 99, 539 (1954)
258. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В. ДАН СССР, 103, 81 (1955).
259. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Несмеянова О. А. ДАН СССР, 97, 459 (1954)
260. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Никитина Т. В., Симукова Н. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 739.
261. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Симукова Н. А., Старовский О. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 638.
262. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Шиловцева Л. С. ДАН СССР, 102, 535 (1955)
263. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. ДАН СССР, 100, 1099 (1955).
264. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. ДАН СССР, 119, 288 (1958).
265. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С. ДАН СССР, 114, 335 (1957)
266. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Чуранов С. С., Несмеянова О. А. ДАН СССР, 119, 949 (1958).
267. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Шиловцева Л. С., Бейноравичуте З. А. ДАН СССР, 121, 117 (1958)
268. Несмеянов А. Н., Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 316.
269. Несмеянов А. Н., Реутов О. А. Уч. зап. МГУ, вып. 175, 55 (1956).
270. Несмеянов Ник. А., Реутов О. А. ДАН СССР, 115, № 3, 518 (1957).
271. Несмеянов Ник. А., Реутов О. А. ДАН СССР (в печати).
272. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Кноль П. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 410.
273. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Кноль П. Г. ДАН СССР, 118, 99 (1958).
274. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Птицына О. А. ДАН СССР, 91, 1341 (1953).
275. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Либерман Г. С., Емельянова Л. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 48, 187.
276. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П. ДАН СССР, 105, 95 (1955)
277. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П. ДАН СССР, 117, 626 (1957)
278. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С. ДАН СССР, 104, 872 (1955).
279. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С. ДАН СССР, 117, 996 (1957).
280. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С. ДАН СССР, 122, 614 (1958).
281. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Борисов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 137.
282. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И. Quarterly Reviews, 10, 330 (1956).
283. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И. Усп. хим., 25, 665 (1956).
284. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кочетков А. К. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 127.
285. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кочетков А. К. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 445.
286. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц. ДАН СССР, 112, 271 (1957).
287. Несмеянов А. Н., Эскин И. Г. Уч. зап. МГУ, вып. 151, 63 (1951).
288. Nicholls B., Whiting M. C. Proc. Chem. Soc., N 5, 152 (1958).
289. Normant H. C. r., 239, 1510 (1954).
290. Osgerby J. M., Pauson P. L. J. Chem. Soc., 1958, 656
291. Osgerby J. M., Pauson P. L. Chem. Ind., 1958, 196
292. Page J. A., Wilkinson G. J. Am. Chem. Soc., 74, 6149 (1952)
293. Palmer C. S., Scott A. V. J. Am. Chem. Soc., 50, 536 (1928)
294. Paneth F. A., Lautsch W. J. Chem. Soc., 1935, 330

295. Paterno E., Peratoner A. Ber., 22, 467 (1889)
 296. Pauson P. L. J. Am. Chem. Soc., 76, 2187 (1954).
 297. Pauson P. L. Quart. rev., 9, 391 (1955).
 298. Pechmann H., Frobenius L. Ber., 27, 705 (1894)
 299. Peters W. Ber., 41, 3173 (1908)
 300. Piper T. S., Cotton F. A., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 165 (1955).
 301. Piper T. S., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 104 (1956).
 302. Piper T. S., Wilkinson G. Naturwiss., 43, 15 (1956)
 303. Плец В. М., ЖОХ, 8, 1293 (1933).
 304. Powell H. M., Ewens R. V. G. J. Chem. Soc., 1939, 286.
 305. Piab W., Fischer E. O. Z. anorg. allg. Chem., 274, 316 (1953)
 306. Pruett R. L., Morehouse E. L. Chem. Ind., 31, 930 (1958)
 307. Пудовик А. Н. Усп. хим., 23, 547 (1954)
 308. Rausch M. D., Fischer E. O., Grubert H. Chem. et Ind., 756, 757 (1958)
 309. Рауш М., Vogel M., Rosenberg H. J. Org. Chem., 22, 900 (1957)
 310. Rausch M., Shaw P., Mayo D., Lovelace A. M. J. Org. Chem., 23, 505 (1958).
 311. Разуваев Г. А., Сорокин Ю. А., Домрачев Г. А. ДАН СССР, 111, 1264 (1956).
 312. Разуваев Г. А., Сорокин Ю. А., Домрачев Г. А., Петухов Г. Г., Цветков Ю. Д., Молин Ю. Н. ДАН СССР, 113, 1293 (1957)
 313. Reppe W. Acetylen Chemistry, 1949; Chemie und Technik der Acetylen—Druck—Reaktionen Verlag Chemie, 1952
 314. Reppe W., Schwesckendick W. Lieb. Ann., 560, 104 (1948).
 315. Реутов О. А. ДАН СССР, 87, 73 (1952)
 316. Реутов О. А. ДАН СССР, 87, 991 (1952).
 317. Реутов О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 684
 318. Реутов О. А. Уч. зап. МГУ, вып. 175, 71 (1956)
 319. Реутов О. А. Вестник МГУ, № 3, 119 (1953).
 320. Реутов О. А. Вестник МГУ, 223 (1957)
 321. Реутов О. А., Бундель Ю. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 1041.
 322. Реутов О. А., Бундель Ю. Г. ЖОХ, 25, 2324 (1955)
 323. Реутов О. А., Кондратьева В. В. ЖОХ, 24, 1259 (1954)
 324. Реутов О. А., Марковская А. Г. ДАН СССР, 98, 979 (1954)
 325. Реутов О. А., Марковская А. Г. ДАН СССР, 99, 543 (1954)
 326. Реутов О. А., Марковская А. Г., Ловцова А. Н. ДАН СССР, 99, 269 (1954).
 327. Реутов О. А., Марковская А. Г., Мардалейшвили Р. Е. ДАН СССР, 104, 253 (1955).
 328. Реутов О. А., Птицына О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 93.
 329. Реутов О. А., Птицына О. А. ДАН СССР, 89, 877 (1953).
 330. Реутов О. А., Птицына О. А. ДАН СССР, 102, 291 (1955)
 331. Реутов О. А., Птицына О. А. ДАН СССР, 79, 819 (1951)
 332. Riemschneider R., Helm D. Ber., 89, 155 (1956).
 333. Rhombert M. G., Owen B. V. J. Am. Chem. Soc., 73, 5904 (1951).
 334. Rosenblum M. Chem. Ind., 1957, 72.
 335. Reynolds L. T., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 246 (1956)
 336. Rinehart K. L., Motz K. L., Moon S. J. Am. Chem. Soc., 79, 2749 (1957).
 337. Ruch E., Fischer E. O. Naturforsch., 7b, 676 (1952)
 338. Сазонова В. А., Серебряков Э. П., Ковалева Л. С. ДАН СССР, 113, 1295 (1957).
 339. Сазонова В. А., Сорокина Л. П. ДАН СССР, 105, 993 (1955).
 340. Schlenk W., Bergmann E. Lieb. Ann., 463, 1, 18, 228 (1928); 479, 42, 58, 78 (1930).
 341. Schlenk W., Bergmann E., Hack E. Ber., 62, 1771 (1929).
 342. Schlenk W., Renning J., Backy G. Ber., 44, 1180 (1911).
 343. Schlögl K. Monatsch., 88, 601 (1957).
 344. Schmidt H. Lieb. Ann., 421, 159 (1920); 429, 151 (1922)
 345. Шорыгин П. П. Ber., 41, 2723 (1908); 43, 1938 (1910).
 346. Schumann A. Ber., 21, 1079 (1888).
 347. Schumb W. C. et al. J. Am. Chem. Soc., 60, 2486 (1938); 61, 363 (1939); 63, 93 (1941)
 348. Schwab G. M., Voittländer J., Bäuml A. Z. phys. Chem., 10, 343 (1957)
 349. Schwarz R., Schmeisser M. Ber., 69, 579 (1936)
 350. Seyferth D., Stone F. G. A. J. Am. Chem. Soc., 79, 515 (1957); Seyferth D. J. Am. Chem. Soc., 79, 2133, 2738 (1957).
 351. Sidgwick N. V., Bailey R. W. Proc. Roy. Soc., 521 (1934)
 352. Сб. «Фтор и его соединения», т. 1 и 2 под ред. И. Л. Кнуляца М., ИЛ, 1953.
 353. Steele A. R., Kipping F. S. J. Chem. Soc., 1928, 1431; 1929, 2545.
 354. Steinkopf W., Schmidt S., Smie P. Ber., 59, 1463 (1926).
 355. Sternberg H. W., Markby R., Wender I. J. Am. Chem. Soc., 80, 1009 (1958).
 356. Stock A. Hydrides of Boron and Silicon. Cornell, 1933
 357. Stoner G. G., Williams R. W. J. Am. Chem. Soc., 70, 1113 (1948)
 358. Summers L., Uloth R. H., Holmes A. J. Am. Chem. Soc., 77, 3604 (1955)
 359. Theilacker W., Fintelmann E. Ch. Ber., 91, 1597 (1958)
 360. Fischer E. O., Kögler H. P. Ber., 90, 250 (1957)
 361. Trautz M., Henglein F. A. Z. anorg. allg. Chem., 110, 279 (1920).
 362. Tripan D. S., Nicholas L. J. Am. Chem. Soc., 79, 2746 (1957).
 363. Ugi I., Perlinger H., Behringer L. Ber., 91, 2324 (1958)
 364. Upson R. W. Amer. pat. 2517944, Ch. A., 44, 10378 (1950)
 365. Van der Kerk G. J. M., Naltes J. G., Luijten J. G. A. J. Appl. Chem., 7, 356 (1957).
 366. Vogel M., Rausch M., Rosenberg H. J. Org. Chem., 22, 1016 (1957)
 367. Wanklin Lieb. Ann., 170, 71 (1873)
 368. Bradley D. C., Gaze R., Wardlaw W. J. Chem. Soc., 1957, 469
 369. Weinmayr V. J. Am. Chem. Soc., 77, 3009, 3012 (1955)
 370. Wiberg E. Z. Naturwiss., 35, 182 (1948)
 371. Wiberg E. Доклад на XVI конгрессе по чистой и прикладной химии, 1957
 372. Wilkinson G. J. Am. Chem. Soc., 74, 6146 (1952).
 373. Wilkinson G., Birmingham J. M. J. Am. Chem. Soc., 76, 6210 (1954); 78, 42 (1956)
 374. Wilkinson G., Birmingham J. M. J. Am. Chem. Soc., 76, 4281 (1954)
 375. Wilkinson G., Birmingham J. M. J. Chem. Soc., 77, 3421 (1955)
 376. Wilkinson F., Challenger G., Pritchard G. J. Chem. Soc., 125, 854, 864 (1924).
 377—378. Wilkinson G., Cotton F. A. Chem. a. Ind., 1954, 307
 379. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956)
 380. Wilkinson G., Pauson P. L., Birmingham J. M., Cotton F. A. J. Am. Chem. Soc., 75, 1011 (1953)

381. Wilkinson G, Piper T. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 32 (1956).
 382. Wilkinson G, Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B. J. Am. Chem. Soc., 74, 2125 (1952).
 383. Wilson W. E. Z. Naturforsch., 13b, 349 (1958).
 384. Wittig G. Angew. Chem., 62, 231 (1956); 70, 65 (1958).
 385. Wittig G., Keicher G., Rückert A., Raff P. Lieb. Ann., 563, 110 (1949).
 386. Wittig G., Bub O. Lieb. Ann., 566, 113 (1950).
 387. Wittig G., Meyer F. J., Lange G. Lieb. Ann., 571, 167 (1951).
 388. Wittig G., Raff P. Lieb. Ann., 573, 195 (1951).
 389. Wittig G., Clauss K. Lieb. Ann., 577, 26 (1952).
 390. Wittig G., Herwig W. Ber., 88, 962 (1955).
 391. Wittig G., Clauss K. Lieb. Ann., 577, 26 (1952).
 392. Wittig G., Clauss K. Lieb. Ann., 578, 136 (1952).
 393. Wittig G., Herwig W. Chem. Ber., 88, 962 (1955).
 394. Wittig G., Raff P. Lieb. Ann., 573, 195 (1951).
 395. Wohl A., Schiff H. Ber., 33, 2741 (1900).
 396. Волков В. Л., Михеев Е. П., Анисимов К. Н., Елксеева Л. Е., Валуева З. П. Ж. неорг. хим., 3, 2433 (1958).
 397. Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C. J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952).
 398. Zeiss H. H., Yale. Scient. Mag., 29, 14 (1955).
 399. Zeiss H. H., Herwig W. J. Am. Chem. Soc., 78, 5959 (1956).
 400. Zeiss H. H., Herwig W. J. Am. Chem. Soc., 80, 2913 (1958).
 401. Zeiss H. H., Herwig W. Lieb. Ann., 606, 209 (1957).
 402. Zeiss H. H., Tsutsui M. J. Am. Chem. Soc., 79, 3062 (1957).
 403. Ziegler K. Angew. Chem., 68, 721 (1956).
 404. Ziegler K., Froitzheim-Kühlhorn H., Hafner K. Ber., 89, 434 (1956).
 405. Ziegler K., Holzkamp E. Lieb. Ann., 605, 93 (1957).
 406. Ziegler K., Nagel K., Patheiger M. Z. anorg. allg. Chem., 282, 345 (1956).
 407. Яковкин А. А. Z. phys. Chem., 20, 30 (1896).
 408. Якубович А. Я. Усп. хим., 25, 3 (1956).

Сдано в набор 27/II 1959 г. Подписано к печати 11/III 1959 г. Формат 60×92/16.
 Печ. л. 3½ Уч.-издат. л. 3,4 Тираж 3200 экз. Т-03047
 Изд. № 3907 Тип. зак. № 1460.

Бесплатно

2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

VIII



**СЕКЦИЯ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

**VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии**

*Рефераты докладов
и сообщений*

№ 9

СЕКЦИЯ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
ТОПЛИВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва • 1959

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР Н. И. Шуйкин

**СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУРЫ
И СОСТАВА $C_{18}-C_{40}$**

А. Д. Петров, Е. П. Каплан, О. М. Нефедов,
М. А. Чельцова

(Институт органической химии им П. Д. Зелинского
АН СССР, Москва)

Применение в качестве моторных топлив средних фракций нефти, поиски углеводородов масел, стойких к окислительным воздействиям и повышенным температурам,— все это делает интересными синтез и изучение свойств индивидуальных углеводородов различных типов структуры, малоизученных для состава $>C_{18}$.

Установлено, что переход от α , α , α -трифенилалканов к изомерным углеводородам с фенильными кольцами, разбросанными по цепи, связан со значительным понижением температур застывания и с переходом от кристаллических форм к стеклам. При переходе от α , α , α -трифенил-алкил-метанов к соответственным трициклогексил-алкил-метанам температура плавления (застывания), как правило, понижается, в то время как вязкость возрастает. Сопоставление вязкостных свойств трициклогексил-алканов и ди-дициклогексил-алкил-метанов проводить трудно ввиду их резко различных температур плавления. Однако при температурах, достаточно далеких от их температур плавления ($+100$ — $+150^\circ$), вязкостные свойства этих рядов удалось сравнить, причем оказалось, что вязкость четырехкольчатых углеводородов в 3—4 раза превышает вязкость трехкольчатых.

Среди 1-1-ди-(α -нафтил)-алкенов-1, 1,1-ди-(α -нафтил)-алканов и их декагидропроизводных температуры плавления понижаются с ростом длины алифатического радикала, несмотря на увеличение молекулярного веса. Продукты полного гидрирования — ди-декалил-алканы застывают при температуре на 70 — 80° ниже температуры своих ароматических аналогов и уже не в виде кристаллов, а в виде стекол. Неожиданным оказалось совпадение температур плавления 1,1-ди-(α -нафтил)-алканов

и соответствующих α - ω -ди-(α -нафтил)-алканов при длине алкильных цепей ≥ 4 атомам С.

В работах Микешки, Южеля и других исследователей, имеющих дело с продуктами алкилирования и ацилирования нафталина, т. е. в основном с β -алкил-нафталинами, было установлено, что при гидрировании нафталинового кольца вязкость повышается. В нашем исследовании на примере четырех изомерных α -октил-нафталинов и их пергидридов была обнаружена обратная картина. Оказалось что в данном ряду в результате гидрирования нафталинового кольца вязкость, наоборот, уменьшается. В ряду 1,1-ди-(α -декалил)-алканов вязкость понижалась (подобно температуре застывания, n_D^{20} и d^{20}_4) с ростом длины алифатического радикала, несмотря на увеличение молекулярного веса углеводорода. Здесь также 1,1-декалил-алканы обладали меньшей по абсолютной величине вязкостью, нежели отвечающие им 1,1-ди(α -нафтил)-алканы. Однако вязкость дианафтил-алканов и их пергидридов, естественно, оказалась более высокой, нежели у изомерных им моноалкил-нафталинов и декалинов. Если влияние строения углеводородов на их вязкостные свойства чрезвычайно велико при низких температурах, то при повышенных температурах (выше 100—150°) влияние строения уже инвелируется.

В свое время на примере углеводородов, синтезированных Ст. Пилат, было установлено, что окисляемость растет с ростом длины, числа и разветвленности цепей. Наши данные, полученные на материале иных структур, подтвердили этот тезис для алкил-нафталинов и трифенил-алканов, но разошлись с ним в случае алкил-дигидробифенилов (вероятно, вследствие образования в последнем случае ингибиторов).

Известно, что в рядах углеводородов с одним и тем же числом атомов углерода теплотворная способность растет с ростом содержания водорода, т. е. по мере снижения цикличности. Однако циклизация влечет за собой повышение удельного веса. Было установлено на ряде примеров, что произведение из теплотворной способности на удельный вес растет по мере увеличения цикличности. Например, для изопарафинов состава $C_{20} - C_{22}$ (7,8-дипропил-тетрадекана, 11-метил-эйкозана) уд. вес 0,79—0,80) это произведение равно 8250—8350. Для бициклических нафтенов состава C_{18} — алкилдекалинов (уд. вес 0,9466) оно возрастет до 8900—9200. Навысшее же значение произведения из теплотворной способности на удельный вес среди изученных нами нафтенов оказалось у 1,1-декалил алканов состава $C_{22} - C_{24}$, —равным 9700—9900 (уд. вес этих углеводородов 0,9774)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г. П. Маслянский, В. А. Кобелев, П. Р. Буренин,
М. И. Рыскин

(Ленинградский научно-исследовательский институт по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива)

Некоторые типичные катализаторы гидро-дегидрогенизации в условиях повышенных температур и давлений водорода способны катализировать изомеризацию парафиновых углеводородов. Однако все известные до последнего времени промышленные процессы изомеризации нормальных парафиновых углеводородов базировались на применении в качестве катализатора хлористого алюминия. Основной причиной являлось то, что хлористый алюминий делает возможным осуществление реакций при низких температурах (50—150°), которые с точки зрения химического равновесия наиболее благоприятны для глубокой изомеризации указанных углеводородов.

Основываясь на данных химической термодинамики, мы показали, что в сочетании с четкой ректификацией продуктов реакции высокотемпературная изомеризация и парафиновых углеводородов может также приобрести определенное практическое значение.

Были изучены различные окисные, сульфидные и окисно-металлические катализаторы, в результате чего для изомеризации парафиновых углеводородов был выбран сульфидный вольфрамовый катализатор.

Исследования показали, что температурная область работы сульфидного вольфрамового катализатора лежит вблизи 400° и что реакция изомеризации может успешно осуществляться лишь при проведении ее при повышенном давлении в присутствии водорода. Для обеспечения стабильной работы катализатора необходимо поддерживать давление не ниже 40—50 *ати*.

Был выполнен ряд работ по изомеризации нормальных парафиновых углеводородов от C_4 до C_7 включительно.

Исследование кинетики изомеризации *n*-бутана и *n*-гексана показало, что скорость этих реакций возрастает с увеличе-

нием парциального давления углеводорода. В отличие от реакции изомеризации н.гексана реакция изомеризации н.бутана тормозится водородом.

Для обеих реакций характерно высокое значение величины кажущейся энергии активации, которая приблизительно равняется $E = 44\ 000$ кал/моль.

Были измерены относительные скорости изомеризации н. парафиновых углеводородов от C_5 до C_8 . Если принять скорость изомеризации н.пентана за 1, то относительные скорости изомеризации его гомологов могут быть выражены следующими величинами: н.пентан — 1; н.гексан — 2,0; н.гептан — 3,1; н.октан — 4,2. Следовательно, в тех условиях, при которых будет происходить глубокая изомеризация одного углеводорода, другой, обладающий меньшим молекулярным весом, будет подвергаться лишь слабому превращению.

Таким образом, полученные данные приводят к заключению о предпочтительности раздельной изомеризации пентановой, гексановой и гептановой фракций бензина.

Исследование продуктов изомеризации н.гексана, н.гептана и н.октана показало, что они состоят главным образом из углеводородов, содержащих в боковых цепях одну или две метильные группы. Относительное содержание более разветвленных изомеров возрастает с увеличением молекулярного веса исходного углеводорода.

В результате проведенных исследований были разработаны основные принципиальные стороны процесса изомеризации на сульфидном вольфрамовом катализаторе и получены показа-

тели изомеризационной переработки н.бутана, н.пентана и гексановой фракции бензина прямой гонки.

Типичные результаты приведены выше (в вес. %).

В научно-технической литературе также появились сообщения о разработанных за рубежом аналогичных процессах изомеризации, которые однако, осуществляются на других катализаторах (платиновых и др.).

1. Изомеризация н.бутана	2. Изомеризация н.пентана
Выход продуктов распада	Выход газа (C_1-C_4) 2,6
(C_1-C_2) 2,4	Выход изопентана
Выход из н.бутана:	а) на пропущенный угле-
а) на пропущенный угле-	водород 51,0
водород 30,2	б) на прореагировавший уг-
б) на прореагировавший	леводород 95,0
углеводород 92,5	
3. Изомеризация гексановой фракции бензина	
Выход газа 5—8	
Выход катализата 92—95	
Октановое число (моторный метод):	
а) исходной гексановой фракции 54—55	
б) после изомеризации 70—72	

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЕГО БЛИЖАЙШИХ ГОМОЛОГОВ ИЗ БЕНЗИНА БАКИНСКОЙ НЕФТИ

Л. М. Кошелева, С. Д. Мехтiev, Б. Ф. Пишпамазаде,
Ш. Э. Эйбатова, Ф. А. Гашимова

(Институт нефти АП АзССР, Баку)

Отсутствие эффективного промышленного метода выделения цикланов из состава нефти — основное препятствие для использования нефтяного циклогексана в промышленности органического синтеза.

Проведено исследование по разработке метода выделения циклогексана и его ближайших гомологов из бензиновой фракции одной характерной нефти бакинского месторождения — сураханской отборной.

Выделение циклогексана осуществляли путем однократной и двукратной ректификации и азеотропной дистилляции прямогонного бензина. Установлено, что однократной ректификацией бензина можно выделить на колонке эффективностью 25 и 50 теоретических тарелок соответственно 75 и 87 % -ные концентраты (выделялась фракция 80—82°) с выходом от потенциала 39 и 55%. Если отбирать фракцию, кипящую в пределах 80—83° на колонке эффективностью 50 теоретических тарелок, можно выделить 86 %-ный концентрат циклогексана с выходом его от потенциала 65%.

Двукратная ректификация бензина на колонках эффективностью 25 и 50 теоретических тарелок дает циклогексановый концентрат 90% чистоты с выходом от потенциала соответственно 77 и 93%.

Азеотропной перегонкой циклогексановой фракции 75—85° (выделена из бензина на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок) с метиловым спиртом при соотношении 1 : 1 на колонке эффективностью 50 теоретических тарелок был получен 96 %-ный циклогексановый концентрат (выделялась фракция 79,6—81,1°) с выходом от потенциала 67% или 91 %-ный концентрат циклогексана с выходом от потенциала 82%.

Азеотропная перегонка с этиловым спиртом дала худшие результаты.

Ректификацией бензиновой фракции, кипящей до 75°, на колонке эффективностью 25 и 50 теоретических тарелок можно выделить фракцию, содержащую метилциклопентана 86 и 94,8% с выходом от потенциала 87 и 95% соответственно.

Ректификация фракции 95—105° позволяет выделить двухградусную фракцию (100—102°) с содержанием 93% метилциклогексана с выходом от потенциала 73%.

Таким образом, проведенная работа показала возможность выделения из бензина сураханской отборной нефти метилциклопентана, циклогексана и метилциклогексана со степенью чистоты 94,8; 90—97 и 93% соответственно.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ДЛИННОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ

А. З. Дорогощипский, В. П. Лаврентьев, А. В. Лютер,
Н. П. Мельникова, В. А. Куриляков

(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)

Одной из малоизученных (но имеющих важное значение для получения различных продуктов) групп углеводородов являются нафтеносодержащие углеводороды с длинной боковой цепью.

Принципы синтеза нафтеносодержащих углеводородов с длинной боковой цепью заключаются в осуществлении трех основных ступеней: первая ступень — полимеризация олефинов; вторая ступень — алкилирование ароматических олефинами; третья ступень — гидрирование ароматического кольца полученного алкилпроизводного бензола.

Например, получение технического изодецилциклогексана производилось следующим образом: димер амиленов (диизоамилен) был получен при полимеризации пентан-амиленовой фракции термокрекинга в присутствии фосфорной кислоты. Режим полимеризации был следующим: температура 170—180°, давление 50—60 атм, объемная скорость 3—4 $\frac{\text{об. катал. час}}{\text{об. сырья}}$.

При этом превращение амиленов составило 70% от содержания их в исходной пентан-амиленовой фракции.

Далее из технического диизоамилена был выделен концентрат димера, выкипающий в пределах 120—185°, которым алкилировался бензол. Реакции алкилирования бензола высокомолекулярными олефинами проводились в присутствии различных катализаторов — хлористого алюминия, серной кислоты и др. Условия алкилирования бензола диизоамиленом в присутствии серной кислоты были следующими: крепость серной кислоты 97%, продолжительность контакта 2 часа, отношение бензола к диизоамилену 5 : 1, температура реакции 20°.

После осуществления реакции алкилирования был получен технический изодецилбензол — фракция, выкипающая в пределах 180—350°. Для этого продукта характерна была высокая

плотность — 0,86—0,88, высокая температура начала кристаллизации — от 21 до 35° и низкая калорийность, не превышающая 10 100 ккал/кг. Изодецилбензол подвергался гидрированию, в частности, в присутствии никелевого катализатора. Условия гидрирования были следующими: давление 7 атм, температура 150—200°, объемная скорость 0,2 час⁻¹.

В результате проведения вышеуказанных операций были получены технические фракции нафтеносодержащих углеводородов с длинной боковой цепью: концентрация нафтеносодержащих достигала во фракциях 98—100%.

Общие свойства некоторых синтезированных технических фракций нафтеносодержащих углеводородов с длинной боковой цепью приведены в таблице.

Физико-химические свойства	Ноцилциклогексан	Изодецилциклогексан	Додецилциклогексан
Плотность, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	0,8440	0,8457	0,8630
Фракционный состав:			
начало кипения, °С	212	184	270
10% выкипает при температуре, °С	240	234	283
30% " " " " °С	249	253	293
50% " " " " °С	254	273	312
70% " " " " °С	258	300	326
90% " " " " °С	266	332	345
конец кипения, °С	284	350	365
Показатель лучепреломления	1,4645	1,4622	1,4768
Теплотворная способность, ккал/кг	10355	10380	10300
Температура замерзания, °С	-51	-66	-40
Содержание нафтеносодержащих, вес %	98,6	98,0	100

Приведенные данные свидетельствуют о том, что полученные синтетическим путем нафтеносодержащие углеводороды с длинной боковой цепью обладают ценными для топлив свойствами: высокой плотностью, высокой калорийностью и низкой температурой замерзания.

ГОМОГЕННОЕ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ КРЕЗОЛОВ

Ли Гуан-нинь, М. Г. Гонимберг

(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Проведенные исследования гомогенного деструктивного гидрирования толуола и фенола показали, что в отсутствие катализаторов при высоких давлениях водорода в одинаковых условиях деметилирование толуола протекает значительно быстрее по сравнению с дегидроксилированием фенола. В обоих этих процессах гидрирование ароматического кольца происходит в весьма незначительной степени. Эти результаты позволили предположить, что в условиях гомогенного деструктивного гидрирования (470—520°, давление 200—600 атм) возможно осуществить деметилирование крезолов с получением значительных выходов фенола (наряду с бензолом и толуолом). Проведенное исследование подтвердило это предположение.

Выход жидких продуктов (без воды) при гомогенном деструктивном гидрировании *о*- и *м*-крезолов
(в вес. % к исходному крезолу)

<i>P</i> натм	Исходный крезол	Бензольная фракция 60—95°	Толуольная фракция 95—113°	Промежу- точная фракция 113—175°	Фенольная фракция 175—188**	Исходный крезол**	Всего
100	орто	2,5	7,9	4,3	23,2	49,5	87,4
	мета	0,7	6,1	2,2	9,6	70,3	88,9
200	орто	7,0	12,0	4,0	29,2	29,4	81,6
	мета	2,8	7,5	2,1	12,7	60,5	85,6
300	орто	13,8	13,6	3,7	29,9	15,5	76,5
	мета	7,1	10,8	2,2	17,5	39,2	76,8

* В случае *м*-крезола — фракция 175—192°.

** В цифры этого столбца включен также выход более высококипящих продуктов в количестве 4—7%.

Опыты проводились в автоклаве при 490° и начальных давлениях водорода 100, 200 и 300 атм (молярное соотношение H₂ : крезол соответственно 0,9; 1,8 и 2,7). Результаты опытов с *о*- и *м*-крезолами (продолжительность опыта 3 часа) приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что при изученном процессе могут быть (в случае *о*-крезола) получены выходы фенола, достигающие 30 вес. % к исходному крезолу. В случае *м*-крезола процессы деметилирования и дегидроксилирования протекают значительно медленнее.

При гомогенном деструктивном гидрировании *п*-крезола выходы всех фракций близки к полученным с *о*-крезолом.

Одновременно с упомянутыми выше процессами при гомогенном деструктивном гидрировании крезолов происходят также, с одной стороны, распад последних с образованием окиси углерода и метановых углеводородов и, с другой стороны, реакции алкилирования и рекомбинации радикалов, приводящие к образованию небольшого количества высококипящих продуктов (в частности, ксиленолов).

Радикально-цепная схема механизма изученной реакции включает зарождение цепей при термическом разрыве связей HOС₆H₄СН₂—Н (или HOС₆H₄—СН₃), а также СН₃С₆H₄О—Н. Последующее развитие цепей происходит в результате взаимодействия атомарного водорода с молекулами крезоло с образованием радикалов С₆H₄ОН и СН₃ (а также С₆H₄СН₃ и ОН), которые в свою очередь генерируют атомарный водород, реагируя с молекулами H₂. Обрыв цепей приводит к образованию высококипящих продуктов.

РАДИОЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ю. Л. Хмельницкий, К. И. Зимина, А. А. Полякова,
В. М. Никитина*(Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

Для выяснения и уточнения механизма реакций, протекающих в углеводородах под влиянием ионизирующего облучения, представляет интерес детальное исследование как газообразных, так и жидких продуктов распада. Исследование продуктов радиолиза углеводородов различного строения (с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле) позволяет сделать выводы о стабильности к облучению таких линейных структур, как гексаны и гексены, и углеводородов циклического строения: циклогексан, циклогексен, бензол.

Сочетание данных по радиолизу с результатами термодинамических и масс-спектрометрических исследований взаимодействия электронов с молекулами также будет способствовать более углубленному изучению процессов радиолиза.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие углеводороды: парафиновые углеводороды C_6H_{14} ; α -олефины C_6H_{12} , циклогексан C_6H_{12} ; циклогексен C_6H_{10} ; бензол C_6H_6 .

Опыты проводили при комнатной и повышенной температурах. Измерение температуры производили двумя термометрами, соединенными с записывающим потенциометром.

Образцы чистых углеводородов тщательно освобождали от растворенных газов в глубоком вакууме (10^{-4} мм рт. ст.), после чего подвергали облучению γ -лучами кобальта-60 на специально оборудованной установке, описанной в трудах Конференции по мирному использованию атомной энергии. Мощность дозы облучения измеряли общезвестным методом по превращению двухвалентного железа в трехвалентное. Последняя составляла величину порядка $110-130$ рентген/сек в реакционных устройствах типа вакуумной ампулы и достигала 200 рентген/сек в специальных кольцевых реакторных устройствах. В некоторых опытах, проведенных на другом источнике облучения, мощность

дозы равнялась 800 рентген/сек (определялась с помощью так называемого церинового дозиметра).

Для анализа газообразных продуктов кювету с образцом после облучения помещали в вакуумную систему с калиброванными объемами; образец дегазировали, измеряли давление выделившегося газа, после чего образец переводили в напускную систему масс-спектрометра и анализировали.

Применяемая система позволяет количественно оценивать выход различных продуктов радиолиза.

В жидких продуктах радиолиза с помощью масс-спектрометрии устанавливали типы образовавшихся углеводородов и их распределение по молекулярным весам. Типы структур непредельных углеводородов были охарактеризованы по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам поглощения. Ароматические углеводороды определяли по спектрам поглощения в ультрафиолете.

В качестве примера приводится углеводородный состав газообразных продуктов радиолиза циклогексана и н.гептана:

Наименование углеводородов	Радиолиз	
	циклогексана	н.гептана
Метан	37,0	39,4
Этилен	13,0	12,1
Этан	2,0	4,7
Пропилен	7,0	11,1
Пропан	4,0	8,2
Бутилены	22,0	7,5
Изобутан, н. бутан	7,0	10,1
Амилены	8,0	1,9
Изопентан, н. пентан	0,0	4,8

Наличие всей гаммы непредельных и парафиновых углеводородов $C_1 - C_5$ указывает на глубокие процессы превращения, протекающие при радиолизе.

Об этом свидетельствует также наличие в жидких продуктах реакции непредельных углеводородов, установленных по инфракрасным спектрам поглощения.

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
СОСТАВА СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ СМОЛ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ**

Х. Т. Раудсени

(Таллинский политехнический институт)

Первоочередной задачей для характеристики состава суммарных фенолов должно быть определение количества отдельных групп соединений, одно- и двухатомных фенолов, гетероциклических соединений и т. д. Такой групповой анализ дал бы возможность в достаточной степени охарактеризовать состав широких фракций суммарных фенолов и показать возможность их промышленного применения.

Метод определения группового состава суммарных фенолов был разработан нами при исследовании фенолов смолы прибалтийских (эстонских) сланцев. Сущность метода заключается в следующем: суммарные фенолы разгоняются на 2—5-градусные фракции на колонке эффективностью 15—25 теоретических тарелок; полученные фракции характеризуются молекулярным весом, содержанием гидроксильных групп и элементарным составом; количества отдельных фракций четкой перегонки характеризуют количества соединений, имеющих температуры кипения в пределах кипения фракции. В настоящее время имеется достаточно данных о температурах кипения индивидуальных фенолов, что позволяет сделать выводы о составе фракции. Из данных анализа вычисляют для каждой фракции содержание ОН-групп и атомов кислорода на 1 моль вещества. Полученные данные характеризуют содержание двухатомных и гетероциклических фенолов (и полуэфиров) в каждой фракции. Содержание двухатомных фенолов в молярных процентах выражается следующей формулой:

$$\left(\frac{S_{OH} \cdot M}{100 \cdot 17} - 1 \right) \cdot 100,$$

а содержание оксикумаронов (и моноэфиров двухатомных фенолов) формулой

$$\left(\frac{S_O \cdot M}{100 \cdot 16} - \frac{S_{OH} \cdot M}{100 \cdot 17} \right) \cdot 100,$$

где S_{OH} - содержание ОН-группы;

S_O - содержание кислорода;

M - средний молекулярный вес фракции.

Зная пределы кипения фракции, можно с достаточной точностью произвести пересчет молярных процентов в весовые.

Путем использования указанного метода определения группового состава суммарных фенолов удалось охарактеризовать состав суммарных фенолов смолы полукоксования эстонских сланцев и показать, что суммарные фенолы содержат, кроме гомологов фенола, значительные количества двухатомных фенолов, нафтолов, оксикумаронов, которые необходимо учесть при разработке методов использования фенолов.

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

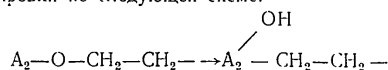
А. Я. Аарна

(Таллинский политехнический институт)

Термическое разложение горючих сланцев до недавнего времени рассматривали как процесс последовательной деструкции макромолекулы органического вещества и промежуточных продуктов термического распада его. Многие авторы описывали кинетику термического разложения керогена по схеме реакции первого порядка.

Проведено исследование термического разложения горючих сланцев (кукерсит и диэтиленовый сланец) в температурном интервале 250—500°.

При температурах ниже 250°, при которых выделение летучих веществ ничтожно и внешний вид керогена не меняется, наблюдается существенное изменение в химическом характере керогена: повышение ненасыщенности основного углеродного скелета керогена. Уже при низких степенях термического разложения керогена заметно уменьшение содержания эфирного и сложнэфирного кислорода и в соответствии с этим увеличение содержания фенольной гидроксильной группы. Таким образом уже в стадии низкотемпературного разложения керогена наблюдаются внутримолекулярные перегруппировки в макромолекуле. Весьма интересный факт представляет собой появление фенольной структуры при низких температурах. Мы считаем, что в этих условиях происходят внутримолекулярные перегруппировки по следующей схеме:



Этот вывод подтверждается прямым определением фенольной гидроксильной группы, а также уменьшением растворимости керогена в органических растворителях после обработки его безводным бромистым алюминием. Из вышесказанного сле-

дует, что уже низкотемпературная обработка керогена приводит к его стабилизации и образованию новых типов химических связей.

Решение проблем кинетики термического разложения керогена с предположением протекания реакции первого порядка не может привести к правильным результатам. Наряду с разложением исходной молекулы керогена (A) в термобитум (B) и летучие продукты (C) идет образование твердого остатка с новыми свойствами (A'), разложение которого подчиняется другим закономерностям:

- 1) $A \xrightarrow{K_1} A' + B + C$;
- 2) $A' \xrightarrow{K_2} A'' + B' + C'$;
- 3) $A'' \xrightarrow{K_3} A''' + B'' + C''$ и т. д.

Скорость реакции по мере ее углубления постепенно падает. Следовательно,

$$K_1 > K_2 > K_3 \text{ и т. д.}$$

Экспериментальные материалы подтверждают правильность нашего вывода. Если для определения константы скорости пользоваться уравнением

$$\tau K = \ln \frac{100}{100-x},$$

где x — степень разложения керогена в процентах, тогда

$$K = K_0 e^{-bx},$$

где K_0 и b — константы.

Энергия активации термического разложения керогена в температурном интервале 275—350° составляет 62 100 кал/моль. Высокая энергия активации термического разложения керогена указывает на разрыв углерод-углеродных связей и, следовательно, согласуется с нашими представлениями о стабилизации керогена.

Образование термобитума как промежуточной стадии термического разложения горючего сланца зависит от условий проведения нагревания. При одинаковых степенях разложения керогена битум, полученный при более высоких температурах, содержит больше кислорода и меньше углерода, нежели битум низкотемпературного разложения. При одинаковой температуре битум с большей степенью разложения содержит больше углерода и меньше водорода, кислорода и серы. Исходя из вышесказанного, нельзя говорить о температуре битуминиза-

дни, так как битуминизация сланца кукурсита с хорошим выходом происходит в широком температурном интервале 300—475°. Свойства битумов определяются рядом параллельных реакций: образованием битума из керогена, разложением битума на смолу, газ и воду, и реакциями конденсации, полимеризации и внутримолекулярных перегруппировок в битуме и керогене.

Образование легких погонов смолы происходит в результате первичного разложения керогена. В температурном интервале 300—330° образуется примерно 85% от максимального выхода бензиновой фракции, а 15% — в результате крекинга тяжелой смолы. Отсюда можно сделать заключение, что летучие вещества образуются независимо друг от друга и являются продуктами первичного разложения.

Таким образом, химическая природа летучих веществ низко- и среднетемпературного разложения определяется в основном химическими свойствами исходного вещества, а не вторичными реакциями в паровой фазе.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА КЕРОГЕНА ПРИБАЛТИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КУКУРСИТА И НОВЫЙ ПУТЬ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, З. А. Дегтерева

(Институт химии АН ЭССР, Таллин)

Изучался кероген кукурсита методом окислительной деструкции марганцевокислым калием в щелочной среде и взаимодействия с азотной кислотой различных концентраций.

Разработаны особые условия многоступенчатой окислительной деструкции керогена кукурсита, позволившие впервые путем окислительной деструкции керогена выделить 77,7% углерода в виде органических соединений различной сложности. Найден условия раздельной ступенчатой деструкции сложных осколков продуктов расщепления керогена. Показано, что кероген кукурсита не содержит устойчивых к окислителю структурных элементов.

Разработаны условия разделения продуктов окисления на группы, отличающиеся по составу и свойствам. Из продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита выделено 38,4% углерода в виде двухосновных кислот выше шавелевой (от янтарной до себаценовой включительно). Показано, что в веществе керогена углерод в насыщенной части структуры составляет более 50%.

Полученные результаты, кроме их теоретического познавательного значения, явились основой нового химического пути переработки сланца кукурсита на двухосновные насыщенные кислоты, представляющие собой один из основных компонентов для синтеза широкого ассортимента химических продуктов.

Взаимодействие с азотной кислотой показало, что кероген кукурсита реагирует по типу соединений алифатического характера и в условиях, когда ароматические и оксиароматические соединения переходят в нитрофенолы и другие нитросоединения, в качестве продуктов окисления образуются главным образом насыщенные двухосновные кислоты, немного

одноосновных насыщенных кислот (2—4%) и сложные полифункциональные кислоты с низким отношением C/H = 8. Это указывает на то, что в веществе керогена не содержатся в сколько-нибудь значительных количествах оксисбензолные структурные элементы, имеющиеся в гуминовых кислотах. Последнее дает возможность предполагать, что высокое содержание фенолов в смоле полукоксования этого сланца обусловливается не имеющимися в структуре керогена производными фенольных элементов, а соединениями с алифатическим углеродом. Эти соединения в результате дегидратации под влиянием высоких температур или при невысоких температурах под воздействием реагентов, резко снижающих энергию активации этого процесса, легко ароматизируются и, в особенности, легко образуют моно- и полифенолы.

Изучение возможности использования азотной кислоты в качестве промышленного окислителя керогена кукурерита для получения двухосновных кислот от янтарной кислоты до себациновой показало, что азотная кислота может быть применена в концентрированном виде без добавления и в разбавленном виде под давлением. При этом выход кислот доходит по весу до 55% от исходного керогена. Окисление проводилось на концентрате керогена с содержанием 85—90% органического вещества. Стоимость исходного концентрата, считая нижний предел выхода кислот 300 кг/т, не достигает 1000 руб. на тонну вышеуказанной смеси кислот. Расход азотной кислоты на тонну составляет максимально 1:9 (60% концентрации). Исходя из данных лабораторных исследований считаем процесс окислительной переработки концентрата керогена на насыщенные двухосновные кислоты экономически целесообразным. Запасы сырья для этого процесса практически можно считать неограниченными. Получение концентрата не представляет трудностей.

О СОСТАВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА БЕНЗОЛА И ТИОФЕНА В ЛЕГКИХ ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СРЕДНЕВОЛЖСКИХ СЛАНЦЕВ САВЕЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Б. П. Федоров, Я. Л. Гольдфарб, Г. П. Горушкина
(Институт органической химии им П. Д. Звагинского АН СССР, Москва)

Изучен индивидуальный и количественный состав соединений ряда бензола и тиофена, заключающихся в легкой фракции смолы термического разложения средневожских сланцев Савельевского месторождения.

Были исследованы два образца легкой фракции смолы, полученные на экспериментальной установке в Таллине ЭНИНом АН СССР совместно с Институтом химии АН ЭССР. Один образец фракции был отогнан до 200° из смолы, полученной процессом ЭНИНа при термическом разложении сланцев (температура 400°); другой образец с температурой кипения до 200° был выделен из смолы, полученной тем же процессом при 725°.

Химическими и физическими методами был получен тиофеноароматический концентрат, содержащий свыше 90% соединений ряда тиофена и ароматических углеводородов.

Для установления химической природы тиофеновых соединений и ароматик и определения их количества концентрат был разогнан на фракции, кипящие в интервалах 78—85°, 109—114°, 134—138° и 156—163°.

Действием на эти фракции веществами, избирательно реагирующими преимущественно с наиболее активными тиофенами, были выделены производные тиофена и его гомологов и отождествлены с соответствующими синтетическими образцами.

Так, из исследованных образцов сланцевых масел были выделены и отождествлены следующие соединения: бензол, толуол, м-ксилол, нафталин, тиофен, 2-метилтиофен, 2,5-диметилтиофен, 2-метил-5-этилтиофен. Полученные данные были подтверждены также оптическими методами исследования.

Количественное определение тиофена и его гомологов в указанных выше фракциях, содержащих еще небольшое количество непредельных углеводородов, основано на применении метода бромирования и йодирования, разработанного для таких смесей.

Для оценки содержания тиофеновых соединений и ароматических углеводородов приводятся данные анализа исследованных образцов в пересчете на 1 т сухого сланца.

1) Легкая фракция смолы, полученная при термическом разложении савельевских сланцев при 400°, содержит около 0,29 кг бензола, 0,82 кг толуола, 0,60 кг ксилолов, 0,17 кг тиофена, 0,96 кг 2-метилтиофена, 1,28 кг 2,5-диметилтиофена, 1,04 кг 2-метил-5-этилтиофена. Кроме того, при хроматографировании выделено 5,95 кг малосернистого (0,03% S) бензина, в состав которого входят главным образом алифатические углеводороды.

2) Легкая фракция смолы, полученная при термическом разложении савельевских сланцев при 725°, содержит около 1,12 кг бензола, 1,53 кг толуола, 0,72 кг ксилола, 0,17 кг тиофена, 0,52 кг 2-метилтиофена, 0,70 кг 2,5-диметилтиофена и 0,5 кг 2-метил-5-этилтиофена. Эта фракция почти не содержит алифатических углеводородов.

Данные исследования позволяют сделать следующие выводы: из смолы термического разложения средневожжских сланцев методом ЭНИНа АН СССР могут быть получены ценные продукты в практически приемлемом количестве (выше 0,5%, считая на сухой сланец).

Сопоставление данных о химической природе соединений и количественном содержании тиофенов и ароматических углеводородов в исследованных маслах показывает, что процесс термического разложения сланцев при 725° сопровождается ароматизацией не только за счет алифатических углеводородов, но также и вследствие обесщелачивания гомологов тиофена, вероятно, под влиянием сульфидов тяжелых металлов. Это подтверждает заметное снижение относительного количества гомологов тиофена в жидких продуктах термического разложения сланцев при 725° по сравнению с процессом при 400°.

О ВЫДЕЛЕНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЧЕРЕМХОВСКИХ УГЛЕЙ

А. А. Кругликов

(Ниже-Тагильский завод пластмасс)

В процессах полукоксования и гидрогенизации черемховских углей получается большое количество одноатомных и двухатомных фенолов, извлекаемых из сточных вод экстракцией бутилацетатом. Получаемые после отгона бутилацетата сырые фенолы содержат более 50% двухатомных фенолов. пирокатехина, резорцина и их метильных и других алкильных производных. Для разделения смеси двухатомных фенолов на отдельные изомеры нужна исключительно четкая ректификация, причем в связи с тем, что двухатомные фенолы весьма склонны к осмолению, необходимо остаточное давление менее 1 мм рт. ст и требуется остекленная аппаратура. В силу этих причин разделение смеси двухатомных фенолов на отдельные изомеры путем ректификации весьма затруднительно и ни в одной стране в промышленном масштабе не осуществлено.

Нами получен чистый пирокатехин, выделена суммарная фракция двухатомных фенолов.

Для получения пирокатехина на ректификационных колоннах отбирали фракцию, выкипающую в пределах 225—260° и представляющую собой смесь пирокатехина, 3-метилпирокатехина, 4-метилпирокатехина и высших одноатомных фенолов, выкипающих в этом температурном интервале. Разделения одноатомных и двухатомных фенолов достигали извлечением пирокатехинов водой с последующим отгоном воды в вакууме. Из полученной при этом смеси пирокатехинов сам пирокатехин при медленном охлаждении хорошо выкристаллизовывался. Кристаллы отжимали на центрифуге и промывали дихлорэтаном. Получаемый при этом технический пирокатехин — ценнейшее сырье для производства фармацевтических препаратов, дубителей и синтетических красителей — первый советский

препарат пирокатехина. До этого пирокатехин ввозился из-за границы.

После отбора на ректификационных колоннах фракции, выкипающей в пределах 225—260°, в кубах остается смесь двухатомных фенолов и образовавшихся в процессе ректификации продуктов осмоления. Получение двухатомных фенолов путем дальнейшей дистилляции этого остатка связано со значительными потерями вследствие осмоления. В связи с этим был разработан метод извлечения из этого остатка суммарного количества двухатомных фенолов путем экстракции их водой. Из полученного при этом водного раствора двухатомные фенолы могут быть выделены отгонкой воды в вакууме, экстракцией бутилацетатом или высаливанием, причем первый из этих трех путей оказался предпочтительнее. Полученная фракция, представляющая собой смесь двухатомных фенолов, служит отличным сырьем для изготовления синтетических смол и пластмасс.

Особый интерес представляет получение эпоксидных смол путем конденсации этих фенолов с эпихлоргидрином в щелочной среде. Получаемые при этом эпокси смолы не уступают по своим показателям смолам, полученным на основе дефицитного дифенилолпропана. Характерно, что полученные на суммарной фракции двухатомных фенолов эпоксидные смолы имеют значительно меньшую вязкость, чем смолы на дифенилолпропане с тем же содержанием эпоксидных групп. Разработка технологии получения эпоксидных смол на основе суммарной фракции двухатомных фенолов значительно расширяет сырьевую базу производства эпокси смол и позволяет во много раз увеличить производство этих смол в Советском Союзе.

ПРИРОДНЫЕ КАРБИДЫ УРАНА В МАГМАТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОДАХ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ НЕФТИ И БИТУМОВ

Ф. Я. Сапрыкин

(Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт,
Ленинград)

Предположение о существовании природных карбидов тяжелых металлов впервые высказал Д. И. Менделеев. Им была создана теория неорганического происхождения нефти. Д. И. Менделеев допускал проникновение воды внутрь земли на значительную глубину, где, по его мнению, находились карбиды тяжелых металлов и, в частности, карбид железа. При взаимодействии воды с карбидами и образовывалась нефть.

В 1896 г. Мауссоном в лабораторных условиях был получен карбид урана. Далее было установлено существование двух карбидов урана: моно- и дикарбид. Монокарбид получается из металлического урана и углерода при нагревании до 2100°, а дикарбид урана — при более высокой температуре. Если углерод заменить метаном, то монокарбид урана образуется при более низких температурах, порядка 625—900°. Дикарбиды образуются при температурах свыше 1000°.

Карбиды урана являются исключением из группы карбидов тяжелых металлов и при разложении водой, разбавленными растворами соляной, азотной и серной кислот дают не ацетилен, а около 1/3 газообразных углеводородов и около 2/3 жидких и твердых углеводородов. Разнообразие продуктов взаимодействия карбидов урана с водой объясняется изменением валентности урана во время разложения и радиоактивным воздействием его на образующиеся углеводороды.

Наличие карбидов урана в магматических кристаллических породах нами было установлено случайно. В одном из тектонических разломов Средней Азии, где хорошо выражена рудная урановая минерализация, были найдены холодные источники с газовыделением. Можно было предполагать, что газовыделение связано с эрозивной деятельностью этих вод на кристаллические породы. Для проверки этого были отобраны породы

различного петрографического состава и в лабораторных условиях проведено их разложение слабодокисленной водой.

Установлено, что при комнатной температуре газы разложения не содержат метана или содержат только следы его. При нагревании до 80° происходит бурное газовыделение с повышенным содержанием метана. Чем больше урана содержит порода, тем больше в газе метана. Было также установлено, что на количественный выход метана влияет степень раздробленности пород. Чем тоньше раздроблена порода, тем меньше выход метана.

При исследовании состава подпочвенного газа в зоне разлома с урановой минерализацией методом масс-спектрографии было установлено присутствие в газах, кроме метана, углеводородов с высоким молекулярным весом (42; 54—56; 69—70; 83—84, 97—98; 111—112). Количество таких углеводородов в газе составило 10⁻²—10⁻⁴% по объему. Присутствие в газе углеводородов с высоким молекулярным весом является признаком существования в природных условиях дикарбидов урана. При разложении дикарида урана образуется этилен, который под воздействием образовавшейся гидроокиси урана полимеризуется с образованием молекул высокого молекулярного веса (56, 84, 112). Молекулы с промежуточными молекулярными весами (42, 70, 88) указывают на то, что в процессах полимеризации принимает участие также и метан. На возможность полимеризации углеводородов под воздействием радиоактивной эманации указывает Шлезингер и другие исследователи.

Процесс полимеризации не заканчивается с образованием углеводородов молекулярного веса 112, а идет дальше с образованием жидких и твердых углеводородов. На это указывают многочисленные факты нахождения углеводородов в кристаллических породах типа тухолита, карбурана, карбурцера нефтесподобных углеводородов и нефти.

Вышеизложенное дает основание утверждать, что высказанное Д. И. Менделеевым предположение о существовании в природных условиях карбидов металлов является реальной действительностью. Карбиды тяжелых металлов, в частности урана, не обязательно должны находиться на больших глубинах. Они могут находиться в магматических кристаллических породах, выходящих на земную поверхность.

Проведенные исследования являются первым шагом к постановке более широкого изучения магматических пород как материнских нефтеобразующих пород.

К ВОПРОСУ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ УГЛЕЙ

Д. М. Лисиц

(Химико-металлургический институт Западно-Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск)

В решении актуальной проблемы широкого использования в производстве доменного кокса газовых углей Востока страны, в связи с огромным развитием там черной металлургии и химической промышленности, имеет существенное научное и практическое значение задача установления общих закономерностей реального процесса коксования углей (макропроцесса).

Сложность и неизвестность химического состава углей, разнообразие их свойств, неизотермичность процесса, специфика газовых углей и др. делают почти невозможным прямое использование методов органической химии и химической кинетики индивидуальных реакций. Поэтому в поисках специальных методов исследования были применены в первом приближении методы теории подобия, особенно интегрального подобия, и методы статистического исследования (обобщенные характеристики процессов).

Результаты первых исследований рассматриваются по трем вопросам: общая схема процесса коксования углей, прибор (установка); методы анализа, обобщения и результаты их.

Представлена общая схема процесса коксования углей как комплекса тепловых, химических и физико-химических процессов. Она позволила отделить специфику коксования в процессе пиролиза топлива, усмотреть четыре группы возможных принципиальных технологических схем процесса по четырем признакам и выразить процесс общим уравнением:

$$K = \psi(\tau, T, V, U), \quad (1)$$

где K — кокс, его свойства, τ — время, T — тепловые процессы, V — химические процессы, U — физико-химические изменения коксового слоя.

По требованию схемы и уравнения (1) исследованы свойства промышленного кокса K , как определяемого состояния в уравнении (1), и разработаны на основе теории подобия прибор для термического изучения углей ПТУ-4 с загрузкой угля до 1 кг и лабораторная установка. Они позволили снимать в конечном и динамическом виде характеристики определяющих состояний процесса (1): τ и T , V — как степень и скорость превращения угля по летучим, смоле, газу, пирогенетической воде и др., U — как физико-химические изменения среды по удельному объему, внутренней напряженности, вязкости, а также анализировать результат по коксу и всем химическим продуктам.

Путем критериального анализа теплообмена в коксуемом слое (критерий гомохронности Фурье в интегральном виде) показано, что повышение относительной средней интегральной температуры слоя достаточно подчиняется экспоненциальной закономерности регулярного теплового режима Г. М. Кондратьева.

Приняв, что в изучаемом процессе распределение энергии происходит по закону Больцмана при усредненном значении фактора Больцмана и при обобщенном значении коэффициента скорости процесса ω_* мы составили для химического превращения угля (V) кинетическое уравнение

$$\frac{dV}{d\tau} = \omega_* [t(\tau)] \cdot f(1-V) = M_* \cdot e^{-\frac{E_*}{RT(\tau)}} \cdot f(1-V), \quad (2)$$

методом теории интегрального подобия преобразованное в уравнение функциональной связи

$$V = \varphi(B_*) = \varphi \left\{ \int_0^k \omega_* [t(\tau)] \cdot d\tau \right\}, \quad (3)$$

где B_* есть обобщенный интегральный кинетический критерий. Обработка по (3) опытных данных (V) привела к стройным параболическим зависимостям.

Рассмотрение физического смысла критерия B_* с использованием данных Брейтмана показало, что он является безразмерным выражением эффективной работы активации и определяет собой степень превращения угля в кокс, а его коэффициент ω_* — переменной мощностью этой работы и определяет интенсивность, кинетику этого превращения, влияя на качество продуктов коксования. Такое обобщение открывает возможности анализа реального процесса коксования. Установлено, что относительное удельное количество летучих пропорционально

обобщенному коэффициенту

$$\frac{V}{1-V} = P \cdot \omega_* = P_* \cdot e^{-\frac{E_*}{RT(\tau)}}. \quad (4)$$

Это уравнение позволяет определять обобщенные энергии активации реального процесса коксования отдельных углей и шихт (E_*).

Обработаны также опытные данные изменений физико-химических свойств слоя как функций $V = \varphi(B_*)$ и выполнены сопоставления результатов по K , T , V , U , B_* .

Необходимо отметить, что первые результаты не дают пока окончательного решения поставленной задачи.

ЛИГНИТЫ ЗАКАРПАТЬЯ, ИХ СОСТАВ И ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А. М. Куринко

(Ужгородский государственный университет)

Лигниты - разновидность бурых углей - в значительных количествах залегают в недрах Закарпатской области. В нескольких месторождениях области ведется промышленная добыча их с последующим использованием в качестве топлива для местной промышленности и в быту. Из-за высокого содержания влаги (35-63%) и золы (21-45%) лигниты являются топливом низкокалорийным (1300-1800 кал.). По этой причине представляется важным изыскание иных, более рациональных путей использования лигнитов. С этой целью нами проведено изучение химического состава лигнитов нескольких месторождений Ильицкого, Королевского, Березинского и Ужгородского; изучен процесс полукочкования, проведено извлечение битумов, получение гуматов и гуминовых кислот из них.

При изучении элементарного состава лигнитов нами установлено, что содержание углерода (в %) колеблется в пределах 49,1-50,0, водорода 3,95-4,25, кислорода 19,65-20,56, азота 0,91-1,15 и серы 2,14-3,79 в пересчете на сухую массу лигнита. Спектральным анализом установлено содержание в лигнитах микроэлементов: кобальта, меди, марганца, ванадия, вольфрама, цинка, бора, титана, олова и др. Содержание мода - в количестве 1040-1300 мг% и кобальта 310-450 мг%, каротина около 1,0 мг%, а гуминовых кислот 12-18% на сухую массу.

При проведении процесса полукочкования лигнитов в лабораторной реторте смокостью 4 л при температуре 550° получены следующие выходы продуктов (в % в пересчете на сухой уголь): полукочка 55,0-58,0, первичной смолы 5,37-5,73, подсмольной воды 14,27-18,31, газа 21,23-21,9 (150-170 л/кг угля).

Зольность полученного полукочка 19,9-30,1%, а теплотворная способность его 3730-6373 ккал.

При проведении фракционной разгонки первичной смолы получены выходы фракций (в % к 1) до 170° - 5,6-5,89,

2) 170-230° - 19,1-23,1; 3) 230-300° - 41,13-52,41; остаток (пек) - 25,23-26,57. Первичная смола содержит фенолов до 21%, парафина 12 и гваякола 3%.

Газы полукочкования имеют следующий состав (в %): сероводорода 21,7-21,9, двуокиси углерода 8,7-13,3, метана 28,3-34,47, непредельных углеводородов 1,5-1,6, водорода 5,26-7,8, окиси углерода 10,85-12,0, кислорода 5,0-5,9, азота 10,4-11,12. Теплотворная способность газа 3920-3946 ккал.

При исследовании битуминозности лигнитов нами установлено, что выход битумов зависит от применяемых растворителей и является максимальным (в количестве 8%) для лигнита Ильицкого месторождения при применении в качестве растворителя этилового спирта и бензола в соотношении 1:1. При обессмоливании сырого битума смесью метиловый спирт - бензол в соотношениях 10:1 выход битума достигает 71,4%. При рафинировании обессмоленного битума хромовым ангидридом выход монтанвоска составляет 90%. Температура плавления полученного монтанвоска по Крамер-Сорноу равна 70,0°; кислотное число - 120; эфирное число - 37,4; число омыления - 157,4. Из обессмоленного битума выделены три высшие жирные кислоты состава: $C_{23}H_{46}O_2$; $C_{27}H_{50}O_2$ (гисеновая), $C_{31}H_{62}O_2$ (меллизиновая).

Лигниты Закарпатья содержат в своем составе микроэлементы (йод, кобальт, цинк, бор и др.), каротин и ксантофилы, а также значительный процент гуминовых кислот, поэтому они являются ценным органоминеральным туком для малоплодородных подзолистых почв Закарпатья и в качестве стимулирующих добавок в пищевой рацион домашней птицы и свиней. Положительный эффект при применении лигнитов в сельском хозяйстве, первичной лигнитной смолы в качестве инсектофунгицида для борьбы с вредителями садов подтверждено опытами, проведенными Бахтинской зональной опытной сельскохозяйственной станцией и Ужгородским откормочным пунктом Треста столовых и ресторанов.

Фенольные фракции первичной лигнитной смолы обладают высокими бактерицидными свойствами, что подтверждено исследованием, проведенным микробиологической лабораторией Ужгородского гос. университета.

Таким образом, лигниты Закарпатья можно использовать не только в качестве малоценного топлива - они представляют значительный интерес как сырье для полукочкования, получения битумов, гуматов и гуминовых кислот и для комплексного использования их как таковых и как продуктов их химической переработки в сельском хозяйстве.

К ТЕОРИИ СПЕКАНИЯ УГЛЕЙ

П. С. Грязнов

(Восточный научно-исследовательский углехимический институт,
Свердловск)

Взаимодействие угольных зерен при коксовании представляет собой один из видов гетерогенного процесса, для скорости которого решающее значение имеет величина поверхности соприкосновения фаз. При этом в каждый данный момент во взаимодействии участвует не все количество зеренного твердого или пластического вещества, а лишь поверхностные молекулы тела.

Так же как и многие другие пластические тела, состоящие из высокомолекулярных веществ, размягченные угольные зерна сращиваются вследствие диффузии поверхностных молекул — пластического сваривания или вследствие прилипания к твердой поверхности.

Любое изменение углей в процессе коксования есть результат их термического разложения. Согласно данным об изменении реакционной способности углей при термическом разложении, последнее представляет собой ряд последовательно протекающих реакций типа цепных, из которых каждая отвечает определенному уровню температуры. Спекание является следствием этих реакций и осуществляется в два этапа. Вначале благодаря течению размягченных зерен между ними устанавливается необходимый контакт, после чего смыкающиеся пограничные молекулярные слои втягиваются в цепную реакцию при термическом разложении. В результате на границе устанавливается общая для деформированных зерен жесткая пространственная структура.

Между зернами одинаковой микроструктуры граница спекания невидима. Наоборот, между разнородными, в том числе витритовыми зернами, сохраняется граница, видимость которой под микроскопом обусловлена различной структурой соприкасающихся зерен. Известно, что отличительные признаки микроструктуры углей сохраняются также после экстрагиро-

вания, окисления и пр. и, следовательно, зависят от остаточной, т. е. более полимеризованной, части вещества, преобладающей в пластической массе угля.

Второй случай — сращивание путем прилипания к твердой поверхности зерен неслепающихся включений обусловлено действием поверхностных сил, вызываемых электростатическим притяжением. Как показывают наблюдения, определенная роль принадлежит также механическому заклиниванию окружающей пластической массы в порах и микрощелях твердых наполнителей. Недостаточное смачивание твердой поверхности в ходе термического разложения препятствует установлению прочных химических связей.

При помощи метода подобия выяснено, что прочность прилипания к твердой поверхности тем выше, чем меньше вязкость пластической массы угля и больше статическое давление. Это правило может быть нарушено, если угли равной вязкости в пластическом состоянии различаются по петрографическому составу. Уголь, петрографически менее однородный, содержит меньше вещества, способного размягчаться (но более текучего), поэтому оно израсходуется при меньшем количестве той же добавки.

Прочность спекания, осуществляемого исключительно путем прилипания к твердой поверхности, по ряду признаков всегда ниже прочности пластического сваривания.

Спекаемость углей есть признак прочности поверхностного приставания угольных зерен. Поэтому спекаемость отражает лишь один из элементов прочности пористого тела кокса. Последняя зависит также от твердости материала и толщины стенок пор. Еще в меньшей степени спекаемость отражает прочность кускового кокса, которая в значительной мере определяется сопротивлением кокса внутренним напряжениям.

Определение спекаемости углей имеет значение для анализа условий формирования кокса и для заводского контроля их постоянства. При заданных скорости нагревания и давлении спекаемость есть функция текучести и температурного интервала (продолжительности) размягчения. Эти параметры характеризуют все другие проявления пластического состояния углей: толщину пластического слоя, вспучивание, газопроницаемость — и поэтому являются определяющими признаками спекания углей.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

С. С. Драгулов

(Московский торфяной институт)

Теоретические работы по изучению строения гуминовых кислот в настоящее время приобретают практическое значение в связи с новыми взглядами на роль гуминовых кислот в удобрении растений, на их физиологическую роль в жизни растений.

Гуминовые кислоты определяют обычно как темноокрашенные коллоидные вещества, растворимые в щелочах и вновь выпадающие из щелочного раствора при подкислении. При этом первый признак — растворимость в щелочах — считается обязательным, наиболее характерным признаком. В последнее время найдены растворители для гуминовых кислот, не обладающие щелочным рН. Соли щелочных металлов гуминовых кислот растворяются в воде так же, как и щелочные соли многих других органических кислот. Цвет гуминовых кислот в зависимости от рН меняется от светло-желтого до почти черного, так что и этот признак не характерен. Коллоидное состояние — еще более нехарактерный признак. Объединяющим признаком расматриваемых веществ является то, что они образуются при гумификации, т. е. в результате процесса, при котором органическое вещество известной структуры превращается в вещество неизученной структуры, но способное лучше противостоять воздействию химических и биологических агентов.

В природе гуминовые кислоты образуются всюду, где только растительные и животные остатки подвергаются разложению. В почве, торфе, буром угле и т. п. Количество углерода, связанного в гуминовых кислотах торфов, бурых углей и почв, примерно в четыре раза превосходит количество углерода, связанного в органическом веществе всех растений и животных на всем земном шаре. Разнообразие природных гуминовых кислот так велико и в то же время выделение их вследствие весьма легкой изменчивости так затруднительно, что изучение их требует особого подхода.

С точки зрения содержания функциональных групп гумино-

вые кислоты — это оксиксокарбоновые кислоты. По строению молекулы они являются гетерополиконденсатами. В гуминовых кислотах, выделенных из бурых углей, содержание углерода непрерывно возрастает при переходе от землистых бурых углей к блестящим от 60,86 до 71,0%, водорода — от 5,03 до 3,97%; содержание азота для бурых углей Подмосковского района колеблется от 1,43 до 2,10%. Такое значительное разнообразие элементарного состава буроугольных гуминовых кислот исключает возможность для них единой структурной формулы. Очевидно, что каждому типу буроугольных гуминовых кислот будут соответствовать разные формы строения, различающиеся как по количеству и характеру функциональных групп, так и по строению гетероциклов и других кольчатых систем, входящих в молекулу.

С целью выяснения, какие мономеры участвуют в реакции конденсации при образовании гуминовых кислот, мы изучали строение гуминовых кислот на примере торфяных гуминовых кислот, так как хотя мы и не знаем всего комплекса биохимических процессов, происходящих при торфовании, но мы по крайней мере имеем возможность исследовать состав торфообразователей.

Методом хроматофотографирования нами исследован состав гемцеллюлоз главнейших видов растений-торфообразователей, всего около 15 видов. Особый интерес представляют для нас торфообразователи верховых торфов — сфагновые мхи. Зная содержание в составе мха углеводов, уроновых кислот и зная его элементарный состав, можно утверждать, что этот мох содержит около 30—40% веществ ароматической природы, которые могут войти в состав молекулы гуминовых кислот в процессе конденсации. При этом должны быть приняты во внимание вещества, вновь синтезированные различными видами низших грибов, актиномицетов, пенициллов и др. Образовавшиеся гетероциклические соединения наряду с образующимися при конденсации также должны войти в состав макромолекулы гуминовых кислот. Так как некоторые виды *Penicillium* образуют вещества, имеющие семичленные кольца, производные трополона, то можно предположить, что производные трополона могут находиться в почвах и торфах как в водорастворимой фракции, так и входить в состав макромолекулы гуминовых кислот.

Таким образом, гуминовые кислоты из различных торфов также должны отличаться разнообразием. Это подтверждается проведенным нами изучением ряда гуминовых кислот. Мы определили содержание функциональных групп методом метилирования (метанолом + HCl, диметилсульфатом и диазометаном), определяли также кислые, функциональные группы методом потенциометрического титрования. Кривые титрования для

разных гуминовых кислот значительно различались. На основании этих кривых можно судить о константах диссоциации многоосновных гуминовых кислот. Наиболее трудной задачей представляется изучение ядра молекулы. Мы проводили окисление гуминовых кислот в различных условиях: перманганатом — в щелочной среде, перекисью водорода — в кислой среде, кислородом воздуха — в щелочной среде. Если при окислении по Бону бурогольных гуминовых кислот была выделена меллитовая кислота, то при окислении торфяных гуминовых кислот она получена не была.

ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГУМУСОВЫХ ТОПЛИВ

В. Е. Раковский, М. М. Журавлева, В. С. Позняк,
М. А. Раковская, Л. В. Пигулевская, В. А. Батуро

(Институт торфа АН БССР, Минск)

Многообразие химического состава растений является главной причиной различия и неоднородности химического состава топлива.

Принципиальная разница термодинамики живых растений обуславливает различие химизма основных процессов синтеза органического вещества и приводит к формированию двух генетических ветвей топлив — гумусовой и сапропелевой. Наземная растительность черпает энергию преимущественно в реакциях окисления кислородом воздуха и частично — в реакциях ароматизации. Водоросли за счет реакции дисмутации образуют гекаситы и пентоспирты, получая при этом ограниченные количества энергии. Уже в период синтеза вещества водорослей можно получать продукт, содержащий 7,9% водорода. Ароматизация углеводов у некоторых современных наземных растений (тростника) дает исходный материал (торф), содержащий до 75% ароматических соединений. В прежние геологические эпохи процессы, текущие по схеме $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3H_2O + Q$ для наземной растительности, обитавшей без кислорода, были, очевидно, главными источниками энергии.

Установлено, что при одинаковых условиях обитания разница в химическом составе растений вызывается видовыми различиями растений. Среди растений-углеобразователей выделяются растения, продуцирующие органическое вещество с повышенным содержанием: а) битумообразователей; б) клетчатки; в) углеводов, обладающих способностью образовывать лигнин; г) углеводов, склонных к процессам гумификации; д) углеводов, обладающих высокой биохимической устойчивостью вследствие наличия в растениях антисептиков. Таким образом, показано многообразие состава исходных продуктов, образующих различные топлива; отсюда следует принципиальная ошибоч-

ность теории Фишера — Шредера со схемой: лигнин → гуминовые кислоты → гумусовые угли. Эта теория неприменима и с дополнениями Г. Л. Стадникова. Лигнин не является источником гуминовых кислот, углеводы принимают участие в образовании топлив. Не соответствуют действительности и упрощенные схемы строения угольного вещества, данные Жилле, Фуксом, Кревелином и др., ибо в образовании топлив принимают участие минимум пять резко отличающихся классов веществ.

Накопление органического вещества в природе обусловлено: 1) торможением микробиологических процессов вследствие наличия в растениях антисептиков; 2) малым содержанием в пластах топлива К, Р и N; 3) отчасти затрудненным доступом кислорода, а также структурно-химическими причинами. Даже в нашу эпоху окислительных процессов наблюдается отложение органического вещества вне болот.

Установлено, что степень разложения торфообразователей повышается при переходе к растениям, содержащим больше целлюлозы, и к торфам, содержащим больше минеральных составных частей; степень гумификации падает с ростом содержания в торфах сфагновых мхов, носителей антисептиков.

Главные изменения состава в торфяной стадии происходят в верхних слоях залежи; показано, что до 90% гуминовых кислот образуется в период разрушения гемицеллюлоз микроорганизмами. С повышением степени разложения в пластах торфа возрастает содержание биохимических устойчивых компонентов: восков, изопреноидов, лигнина, гуминовых кислот и субербинов. Это происходит преимущественно за счет безостаточного распада части углеводов. Правило Уайта требует коррективных поправок, ибо имеются случаи преимущественного распада гемицеллюлоз. Гуминовые кислоты являются продуктом синтеза, текущего в первой фазе распада. Прямая связь между степенью разложения и содержанием устойчивых компонентов наблюдается только в пределах очень узких видов топлива. Процессы образования естественных гуминовых кислот могут быть воспроизведены в лабораторных условиях. Первым продуктом синтеза являются водорастворимые фульвокислоты, которые затем превращаются в высокомолекулярные водорастворимые гуминовые кислоты. Образование гуминовых кислот происходит в период гидролиза легкогидролизуемых веществ, с ростом концентрации HCl повышается выход гуминовых кислот. С увеличением продолжительности нагревания выход гуминовой кислоты также растет. Можно изменять выход гуминовых кислот в пределах 5—20%.

Изучение роли возраста торфа показало, что хотя в торфах процессы текут очень медленно, однако можно обнаружить: 1) превращение фульвокислот в гуминовые, 2) дегидратацию

у алифатической части гуминовых кислот и повышение в них содержания углерода, 3) конденсацию смолистой части битумов и падение битуминозности с возрастом. Показано, что представления Тайлора и Н. Г. Титова противоречат фактам: геохимическая обстановка оказывает влияние на формирование определенного растительного покрова и его химического состава, от чего и зависит состав топлива; в последующем в погребенных слоях торфа битуминозность падает, а не растет; фактические изменения состава, и в том числе углефикация, описаны выше.

Установлены изменения состава пластов вследствие чисто физических процессов: 1) переотложения органического вещества в пределах залежи за счет переноса в виде истинного и коллоидного раствора; отмечено переотложение восков и гуминовых кислот; 2) при полном переносе вещества залежей (водой) выпадение компонентов «гидромассы» происходит в определенной последовательности. Отсюда химический состав алахтонных месторождений формируется закономерно.

Переход торфов в бурые угли соответствует моменту, когда содержание гуминовых кислот в торфе достигает возможного предела и когда исчезнут все углеводы. Среди современных торфов наблюдается наличие таких видов топлива. Найдены торфы, отвечающие представлениям Г. Л. Стадникова о гумусо-сапротелевой природе топлив. У современных торфов, и особенно у погребенных, наблюдаются процессы декарбонирования гуминовых кислот и формирование так называемого остаточного угля. Таким образом, процесс формирования элементов каменных углей лежит уже в торфяной стадии. Процессы углефикации обусловлены типами реакций, преимущественное течение которых совершается в последовательности: а) безостаточный распад углеводов, б) циклизация и ароматизация углеводов (торф), в) внутримолекулярные реакции дегидратации и декарбонирования (бурый уголь), г) межмолекулярные процессы конденсации (каменный уголь).

КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Е. Н. Лоскутова

(Химико-металлургический институт Западно-Сибирского отделения
АН СССР, Новосибирск)

Задачей настоящего исследования было изучение влияния добавок масел, смолы и пека коксохимического производства на физико-механические свойства кокса из газовых и отощенных углей Кузбасса и их смесей, дающих при обычных условиях коксования кокс пониженной прочности.

Л. М. Сапожниковым, И. Н. Николаевым, Б. С. Филипповым, Г. П. Горовой показано, что большие добавки (> 1 и $\leq 10\%$) высокотемпературного пека, смолы и масел вызывают увеличение пластического слоя углей, т. е. воздействуют на их спекающие свойства. При этом отдельные авторы (Б. С. Филиппов, Г. П. Горовая, К. И. Сысков, А. С. Терентьев) наблюдали заметное улучшение прочности кокса из углей и шихт с высоким выходом летучих, с большим содержанием отощенных углей, смесей, содержащих тощие угли и антрациты, и др.

В настоящем исследовании показано, что увеличение пластического слоя при добавках масел, смолы и пека не всегда приводят к упрочнению коксового остатка. Изменение прочности пористого материала кокса из углей К, КЖ, ТС и смесей их с углем Г₂ проходит через максимум при определенной для каждого угля оптимальной добавке. При увеличении добавки пластического слоя может расти, а прочность кокса — уменьшаться. Для газовых углей добавки тяжелых масел и пека вызывают сначала снижение прочности кокса, затем следует некоторое ее увеличение.

В соответствии с рабочей гипотезой показано, что в ранней стадии нагревания углей адсорбционные и смачивающие слои жидких добавок изменяют характер разрушения угольного вещества. Это проявляется в изменении прочности кокса в зависимости от порядка вынесения добавок к компонентам смеси, от

времени их выдерживания с добавками. В газе из угля Г₂ при нагревании его в присутствии добавки антраценового масла и пека уменьшается выход связанного кислорода. Добавки масел и смолы коксохимического производства повышают термостабильность пластической массы, увеличивают количество в ней жидкой фазы, уменьшают газопроницаемость; при этом в жидкой фазе и в объеме деформирующихся частиц угля в условиях мягкого пиролиза протекают синтезы высокомолекулярных соединений типа асфальтенов. В условиях увеличенного пластического слоя пиролиз этих веществ задерживается до более высоких температур. Далее подвергаясь разложению, они образуют коксовый остаток, способствующий спеканию деформированных и инертных зерен.

Полукоксованием углей до 510° с добавками антраценового масла и пека до 10% показано следующее:

а) В случае добавки антраценового масла к углю Г₂ наблюдаются увеличение выхода дегтя и газа и уменьшение выхода пирогенетической воды против теоретически возможных. Увеличение выхода полукокса начинается при добавке 7% масла. В газе наблюдается уменьшение кислородных соединений.

б) При добавках к углю Г₂ пека больше 5% замечается увеличение выхода полукокса и газа, выход пирогенетической воды получается ниже теоретически возможного; количество кислородсодержащих компонентов в газе уменьшается.

в) В случае коксового угля добавки антраценового масла вызывают увеличение выхода полукокса и уменьшение выхода дегтя против ожидаемых по расчету.

г) Полукоксованием угля К с добавками пека показано значительное увеличение выхода полукокса, пирогенетической воды и уменьшение выхода дегтя и газа против теоретически ожидаемых; кислородных соединений в газе, полученном из угля с добавками, меньше, чем в газе из угля без добавок.

Анализ низкотемпературных дегтей из углей Г₂ и К, полученных с добавками антраценового масла и пека, показывает, что содержание в них асфальтенов (кислых и нейтральных) во всех случаях получается большее, чем ожидаемое из угля и добавки в отдельности. Значительное их увеличение наблюдается при добавках, больших 5%. Это подтверждает изменение характера разрушения в присутствии органических добавок. Поскольку количество кислородных соединений в газе уменьшается, в смолу переходит больше кислородсодержащих соединений. Уменьшение пирогенетической воды в случае полукоксования угля Г₂ с добавками антраценового масла и пека также указывает на изменение характера и скоростей разрушения угольного вещества

Коксование в печи ИГИ углей Г₂, ТС и их смесей с добавками смеси антраценового масла с пековым дистиллятом, высоко-температурной каменноугольной смолы и пека показало, что при оптимальных добавках может быть получен кокс со значительно увеличенной прочностью и при этом выход кокса увеличивается против ожидаемого по расчету из угля и добавки.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО КОКСА

Б. А. Опусайтис

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Формирование кокса в виде кусков, применяемых в качестве доменного, литейного и другого топлива, представляется как коллоидно-химический процесс, заканчивающийся образованием структуры геля с последующими его изменениями до конечной стадии жесткого ксерогеля. Начальной стадией коксования является возникновение при нагревании сложной коллоидной системы в виде пирозоля, соответствующего пластическому состоянию угля.

Образование геля кокса характеризуется появлением вначале нежесткого скелета, в котором пространство между структурными единицами заполнено жидким веществом, близким по природе к материалу сетчатого остова, но менее сложным по своей структуре.

По мере созревания геля (на стадии так называемого полукокса) между структурными единицами появляется все большее число жестких химических связей, а жидкие вещества, заполнявшие внутрикаркасное пространство, либо улетучиваются, либо, претерпевая деструкцию, вступают в химическое соединение с веществом сетчатого остова, повышая жесткость и плотность всей массы геля. В ходе выделения и улетучивания жидких веществ гель (полукокс) испытывает сжатие и постепенно теряет свою эластичность. В конце концов получается жесткое, пористое тело кокса.

Переход каменных углей в пластическое состояние при нагревании характеризуется изменением их исходного коллоидного состояния. Углям каждой стадии метаморфизма соответствуют как особое коллоидное состояние, обуславливающее ряд его важнейших свойств, так и специфические изменения угля при нагревании.

В ходе коксования этот переход выражается в набухании и

диспергировании углей, входящих в шихту. Для углей средней стадии метаморфизма (например, жирных и коксовых), обладающих нежесткой структурой, диспергирование может протекать по всей массе каждой частицы измельченного угля. Для газовых же углей это явление захватывает только часть такого зерна. В случае более высокометаморфизованных углей (например, типа ПС) оно наблюдается только с наружной поверхности частицы.

По мере хода нагревания набухание и диспергирование облегчаются возрастающим количеством жидкой фазы, появляющейся вначале в результате плавления некоторых микрокомпонентов угля; в ходе термической деструкции угля количество ее постепенно увеличивается.

Свойства образующегося пирозоля (его относительная термическая устойчивость, вязкость и степень однородности) и кинетика образования в нем гелевой структуры кокса имеют важнейшее значение в процессе коксования, так как они в основном определяют структуру формирующегося кокса.

Химические процессы деструкции угля приводят к появлению свободных валентных связей у отдельных структурных единиц. Термическая вибрация всех элементов системы обеспечивает появление химических связей между этими единицами. Усиление вибраций, например, применением ультразвука и др., интенсифицирует процесс образования геля и может дать возможность проводить его при более низких температурах внешнего обогрева.

Улетучивание жидких продуктов из этой новой коллоидной системы, появившихся как путем пиролиза, так и в результате синергизиса, обнажает промежутки между структурными агрегатами сетчатого каркаса, создавая микропористую систему, характерную для структуры стенок ячеек кокса. В ходе удаления этих жидких продуктов из пор проявляется действие капиллярных сил, вызывающее сжатие всего скелета и сопутствующие этому явления — усадку и растрескивание. Чем менее жестка система и чем медленнее происходит сжатие, тем менее подвержена растрескиванию, тем более редкая сеть трещин появляется при таких условиях.

Известные различия в структуре коксов — прямой результат протекания типичных коллоидно-химических процессов и особенностей коллоидной структуры каждого типа угля.

Определена роль ряда факторов, влияющих на ход структурных превращений угля в кокс и на свойства образующегося кокса. Эти факторы мы разделим на три группы:

а) факторы, определяющие переход угля в состояние пирозоля при нагревании (по всей массе угольных частиц или частично, например только с наружной поверхностью);

б) факторы, влияющие на физико-химические процессы в слое частиц коксуемой загрузки;

в) факторы, влияющие на процессы в образующемся и затвердевающем геле (в стадии перехода полукокса в кокс).

Интенсифицируя или замедляя действие какого-либо из факторов, можно достигать соответствующего изменения структуры кокса и, следовательно, необходимого изменения его свойств. Научно обоснованное определение условий подготовки угля, состава шихты и теплового режима коксования для получения кокса желаемого качества должно быть построено на учете и использовании всей совокупности установленных факторов.

Обнаружение и исследование закономерности процесса образования структуры кокса открывают большие возможности регулирования хода коксования в желаемом направлении и расширения ассортимента используемых для этого углей.

БУРЫЕ И НЕСПЕКАЮЩИЕСЯ КАМЕННЫЕ УГЛИ И ИХ ОКУСКОВАНИЕ

Е. М. Тайц, Н. Д. Седова

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Процесс получения кокса из бурых углей, осуществленный в промышленном масштабе, основывается на их предварительном брикетировании при давлении 1500—2000 кг/см² с последующим нагревом до 1000°.

Однако кусковое топливо из бурых и молодых неспекающихся каменных углей, как показали наши опыты (а в отношении бурых углей — также опыты, проведенные в Германии), может быть получено при давлении, гораздо меньшем указанного, если совместить прессование угля с его нагревом в определенном температурном интервале.

При давлении около 300 кг/см² и выше из тонкоизмельченного угля образуется прочный монолит в случае, если прессование (формование) производится вблизи температуры разложения.

Что касается времени выдержки угля под давлением, то оно находится в обратной зависимости от величины давления прессования. При высоком давлении время выдержки очень мало. При низком давлении важно, чтобы оно действовало не мгновенно, а некоторое время (исчисляемое минутами или долями минуты, опять-таки в зависимости от давления), в течение которого происходит взаимодействие между частицами по поверхностям соприкосновения, что и обуславливает образование монолита. Прочность монолита продолжает увеличиваться при дальнейшем нагреве (после снятия давления).

Взаимодействие между частицами обусловлено теми же явлениями, которые приводят к упрочнению отдельных зерен угля при их нагреве выше температуры разложения. В результате деструкции угольного вещества происходит рост атомных углеродных сеток и изменение их взаимной ориентации при увеличении общего количества химических связей, что приводит,

в частности, к увеличению микротвердости и изменению других прочностных характеристик топлива.

В случае обычного коксования буроугольных брикетов, полученных при высоком давлении, также происходит упрочнение; оно пропорционально отношению усадки брикета в целом к усадке отдельных угольных зерен. Малая величина этого отношения свидетельствует о нарушении контакта между частицами в процессе их усадки. Поэтому столь важно приложение давления в момент начала разложения (и усадки) угольных зерен. Именно из-за сближения частиц и может появиться прочная связь между ними, обусловленная деструкцией угольного вещества.

Вследствие различной химической природы и неодинакового петрографического состава отдельных типов бурых углей прочность образующихся из них монолитов может оказаться различной даже при одинаковой степени сближения их зерен (поэтому выбор оптимального давления находится в зависимости от типа угля). В связи с этим возникает интересная возможность характеризовать отдельные виды бурых углей по их способности образовывать монолит той или иной прочности. Последняя в зависимости от типа угля меняется в широких пределах, поэтому можно считать, что проба на прочность термобрикетов аналогична пробе на спекаемость каменных углей, так что данное испытание может рассматриваться как существенное дополнение к обычным методам исследования бурых углей.

Однако не только бурые, но в еще большей мере и молодые каменные, а также окисленные, совершенно не спекающиеся, угли способны образовывать монолитный кокс в описанных выше условиях, причем прочность кокса зависит от степени окисленности угля и может в известной мере ее характеризовать.

Изложенный способ окускования открывает новые возможности в области исследования и использования бурых и неспекающихся каменных углей.

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОКУСКОВАНИЯ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

П. И. Канавец, П. Н. Мелентьев, А. Э. Спорнус
(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Переработка бедных железных руд в доменных печах возможна только после тщательного их обогащения, требующего весьма тонкого измельчения для раскрытия рудных зерен. При глубоком обогащении железных руд получают тонкодисперсные железорудные концентраты, состоящие на 80—90% из частиц размером до 0,06 мм.

В этой связи большое значение приобретают вопросы разработки рациональных методов окускования тонкоизмельченных концентратов. Наряду с этим не менее важное значение приобретает проблема решительного внедрения в металлургические процессы углей недефицитных марок (некоксуемых).

В ряде зарубежных стран значительное внимание уделяется окомкованию тонкоизмельченных материалов методом окатышания в барабанах или на тарельчатых грануляторах с последующим обжигом окатышей (гранул) на аглолентах, а также в шахтных или трубчатых вращающихся печах. Существенным недостатком этого метода является довольно сложный и малопродуктивный процесс обжига сырых окатышей (гранул) при температурах порядка 1200—1300°.

В институтах Горючих ископаемых и Металлургии АН СССР разработан и испытан новый химико-каталитический метод окускования тонкоизмельченных железорудных концентратов и других шихтовых материалов.

Принципиальная технологическая схема химико-каталитического метода получения гранулированных, офлюсованных руднотопливных гранул состоит в следующем. В процессе используются тонкоизмельченные железорудные концентраты типа курской магнитной аномалии, ЮГОКа, ильменитов и перокситов, коксик, антрацит или недефицитные марки углей и

известь. Примерный состав шихты: рудные концентраты 70—80%, окись кальция —15—10%, топливо 15—10%.

Исходные сырые материалы поступают на железнодорожные склады, после чего их подвергают предварительной обработке. При этом известняк обжигается во вращающихся печах на известь, которая затем гасится водой в пушонку, а топливо и железорудные концентраты высушиваются во вращающихся сушилках до содержания влаги 2—4%.

Железорудный концентрат, коксик и известь из приемных бункеров через тарельчатые дозеры поступают на смешение в шаровую мельницу. Готовая шихта подается в бункер, откуда транспортируется на дисковый гранулятор. Одновременно в гранулятор из напорных бачков подается 0,01%-ный раствор катализатора.

Полученные на грануляторе гранулы направляют на подсушку. Подсушенные гранулы с целью карбонизации в пересыпной карбонизационной камере обрабатывают холодными дымовыми газами кауперов или продуктами горения, содержащими углекислоту. Время карбонизации 60—120 мин.

Процесс упрочнения гранул идет за счет образования микрокристаллической структуры карбоната кальция. Готовые гранулы, выгруженные из пересыпной шахтной карбонизационной камеры, подаются на склад готовой продукции.

Характеристика гранул, получаемых химико-каталитическим методом

Состав, %	Прочность, кг/см ²	Истираемость, %	Благостойкость	Восстановимость в СО	Термостойкость
КМА 70, СаО 15, коксик 15	до 300	3—4	Гранулы находились в воде в течение 6 месяцев, но не потеряли своих механических свойств	В 2—3 раза скорее, чем агломерата	Не разрушаются при однократном нагреве при 900°

Полученные описанным методом руднотопливные офлюсованные гранулы были подвергнуты испытанию в укрупненной лабораторной доменной печи Института металлургии АН СССР и в электропечи ВАМИ в Ленинграде. Испытания дали положительные результаты.

**НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ОБОГАЩЕНИЯ
ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ
И КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕЙ**

А. З. Юровский

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

В понятие комплексного использования твердого топлива (в широком смысле этого слова) неизбежно должны входить принципы рациональной утилизации минеральных компонентов угольного вещества, присущих твердым горючим ископаемым.

Более внимательное изучение неорганических компонентов ископаемых углей делает вполне законным сравнение ценности органических и минеральных составляющих частей топлива. При этом в первую очередь заслуживает внимания перспектива утилизации таких минеральных компонентов, как алюминий, сера, титан, молибден и редкие элементы.

Угольное вещество, помимо своего прямого технологического значения, одновременно является арсеналом многочисленных ценнейших материалов, попутная добыча которых обязательно осуществляется промышленностью.

Центральной задачей становится нахождение приемлемых путей разделения и концентрации указанных компонентов. Вследствие этого процесс обогащения горючих ископаемых должен стать обоюдоострым оружием, комплексно решающим задачу улучшения качества энергетического и металлургического топлива, превращая одновременно минеральный балласт в источник сырья для целого ряда важнейших отраслей промышленности.

Разработанная в Институте горючих ископаемых АН СССР теория раскрытия минералов позволяет найти оптимальные условия технологии углеобогащения процесса как для получения чистых (глубоко деминерализованных) концентратов, так и в отношении максимальной концентрации минеральных компонентов в тех или иных продуктах обогащения.

Обе, на первый взгляд противоположные, задачи имеют

общую основу и общую технологическую направленность. Так, например, режимы обогащения, обеспечивающие снижение содержания серы в концентрате, приводят к значительному повышению концентрации серного колчедана в отходах углеобогащения. При комплексном осуществлении углеобогащения термин «отход», вообще, приобретает условное значение и технология процесса может быть построена таким образом, чтобы хвостовые фракции представляли ценный товарный продукт для производства серной кислоты.

Не менее актуальна проблема использования алюминия, заключенного в минеральной части ископаемых углей.

В условиях нашей страны ископаемые угли являются важным источником получения германия и других редких элементов. В последнее время в результате проведенных в ИГИ исследований уточнено наличие максимальных концентраций ряда элементов в наиболее легких составляющих частях витрена. Установленный факт имеет серьезное генетическое и технологическое значение.

Использование полученных результатов исследования могло быть реализовано лишь при наличии методов разделения угольного вещества, позволяющего отличать отдельные его составные части с точностью до одной сотой и даже до тысячных долей удельного веса. Таким методом особо четкого разделения углей и является центробежный процесс обогащения углей.

Этот принципиально новый метод, разработанный совместными усилиями Академии наук СССР и угольной промышленности (ИГИ АН СССР и институтом «Углеобогащение»), неизвестен за рубежом и является эффективным способом снижения содержания золы и серы в углях, идущих на коксование. В настоящее время центробежный метод уже внедряется в Донецком бассейне в промышленном масштабе.

Модификация указанного процесса позволила значительно расширить научно-техническую область углеобогащения и реализовать сформулированный выше принцип утилизации целого ряда ценных минеральных компонентов угля. В лаборатории и опытно-промышленном масштабе доказана возможность получения концентратов центробежного обогащения со значительно большим содержанием редких элементов (германий, галлий, скандий, титан и др.). Это новое направление имеет крупное научное и прикладное значение, обуславливающее комплексность использования твердых горючих ископаемых.

ГЕРМАНИЙ И НЕКОТОРЫЕ РЕДКИЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УГЛЕ

М. А. Менковский, А. Н. Александрова, К. Ю. Волков,
С. А. Гордон, Л. В. Петровская

(Московский горный институт им. И. В. Сталина)

Эка-силлиций, существование которого предсказано Д. И. Менделеевым, ныне один из нужнейших для современной техники элементов — германий — относится к рассеянным элементам.

Одним из крупных источников для промышленного получения германия являются каменный и бурый угли, в золах которых его содержание достигает сотых и даже десятых долей процента.

Большое практическое значение имеют также галлий, скандий, иттрий и другие элементы, содержание которых в некоторых углях представляет практический интерес для промышленности.

Однако о формах содержания германия и других рассеянных и редких элементов в углях до настоящего времени нет единого представления, так же как и об условиях их генезиса.

Проведено исследование форм содержания германия в бурых и некоторых каменных углях. В основу исследования положено извлечение растворимых в щелочи гуминовых кислот. Показано, что в бурых углях вместе с гуминовыми кислотами происходит извлечение большей части германия. Степень и скорость извлечения германия согласуются с содержанием в угле органической массы и блестящих разновидностей.

На примере обработки щелочью каменных углей после их окисления перекисью водорода показано, что при отсутствии в угле веществ, растворимых в щелочи, последняя не извлекает германия из угля. В тех каменных углях, в которых после окисления перекисью водорода произошло образование растворимых кислых соединений, так же как и в бурых углях, основная масса германия извлекается щелочью вместе с ними.

Проведенные исследования показали, что в щелочной раствор германий переходит в гуматной форме, а не в виде соединений германия. На основании полученных результатов опре-

делено количество германия в угле, связанное с органической массой угля и отдельно с минеральной его частью.

Проведены опыты фракционного разделения угля в тяжелых органических жидкостях с целью установления связи между содержанием германия и других рассеянных и редких элементов и составом основных минеральных примесей. Показано, что: а) содержание германия и других рассеянных и редких элементов в угле увеличивается по мере уменьшения удельного веса угольного вещества и б) увеличение концентрации германия сопровождается повышением содержания в золах щелочноземельных металлов и снижением содержания кремниевой кислоты и железа.

Полученные результаты и анализ данных по связи между содержанием германия и отношением $Al_2O_3 : SiO_2$ в золе фракций угля и его петрографических разностей позволили высказать предположение об условиях генезиса германия в подмосковных углях.

Накопление германия и других редких элементов в ископаемых углях происходило в основном в торфяной стадии и в стадии телефикации.

С другой стороны, изучение адсорбционной способности по отношению к кремнию у естественных угольных веществ сравнительно с другими адсорбентами при равной степени их дисперсности показало, что в естественных угольных веществах происходят, помимо явлений адсорбции, обусловливаемой поверхностными свойствами, еще и специфические процессы, свойственные естественным углям. Косвенным ответом на вопрос о причинах концентрации германия именно в углях, а не в сопровождающих и вмещающих уголь силикатных породах является малая активность силикагеля по отношению к германию наряду с высокой активностью углей.

Показано, что наличие германия в углях может быть объяснено также и процессами его адсорбции из подземных вод в уже сформировавшемся угольном пласте.

Изучено распределение германия, галлия, скандия, иттрия в подмосковных и ангренских бурых углях. Показано, что наибольшее содержание германия и других элементов приурочено к краевым областям угольных залежей, что объясняется высокой адсорбционной активностью углей к наиболее твердым телефицированным компонентам угольного вещества.

На донецких углях исследован вопрос метаморфизма соединений германия в связи с метаморфизмом угля. Показано, что форма содержания германия в зависимости от метаморфизма угля также претерпевает изменения.

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО ПРОЦЕССА

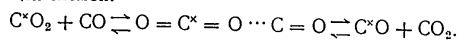
И. Г. Петренко

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

При помощи радиоуглерода-14 изучался механизм реакции восстановления CO_2 углем. Изучались также реакция гомогенного обмена между CO и CO_2 , реакция гетерогенного обмена между CO , CO_2 и элементарным углеродом и топохимические реакции взаимодействия оксидов углерода с древесным углем при помощи метода радиографии.

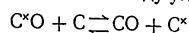
Реакции обмена имеют большое значение для установления механизма основных реакций горения и газификации твердого топлива.

Установлено, что реакция обмена между CO и CO_2 в гомогенных условиях протекает с заметной скоростью только при температурах выше 800° ; механизм ее может быть представлен следующей схемой:

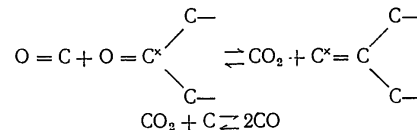
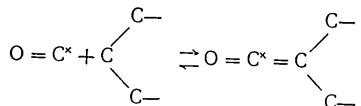


В гетерогенных условиях в присутствии активного угля, согласно литературным данным, реакция обмена происходит при сравнительно низких температурах и с большой скоростью. При этом реакция протекает с образованием на поверхности угля промежуточных комплексов типа кетогрупп.

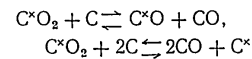
Гетерогенная реакция обмена между углеродом и его оксидом



протекает при температурах выше 1000° по схеме:



Гетерогенная реакция обмена между CO_2 и элементарным углеродом обнаруживается при более низких температурах (от 700° и выше) и при условии протекания основной реакции восстановления CO_2 по общей схеме:



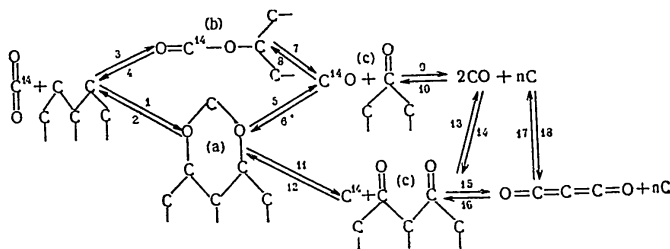
при соотношениях: $\text{C}^* : \text{CO} = 1 : 4$ или $1 : 6$.

Эти реакции взаимосвязаны и при повышении температуры изменяются по экспоненциальному закону, установленному для обычных химических реакций.

Протекание гетерогенных реакций обмена углерода дает возможность экспериментально изучить топохимические реакции взаимодействия CO и CO_2 с углем при помощи метода радиографии и микрофотометрирования радиограмм. При этом опытным путем можно установить условия протекания реакции, т. е. установить кинетическую и диффузионную области реагирования.

Сравнительная легкость протекания некоторых химических реакций в присутствии твердого топлива объясняется тем, что на поверхности угля имеются свободные химические валентности, обуславливающие образование промежуточных активных комплексов.

Данные, опубликованные в литературе, и результаты наших опытов показывают, что реакция восстановления CO_2 углем протекает с образованием промежуточных комплексов; при этом появление активных и неактивных молекул CO и CO_2 , а также топохимические реакции обмена углерода находятся во взаимосвязи. Результаты этих работ дают основания считать, что механизм взаимодействия CO_2 с углем протекает по следующей наиболее вероятной схеме:



Таким образом, изотопный метод исследования показывает, что при взаимодействии оксидов углерода с углем при высоких температурах протекают несколько взаимосвязанных параллельных и последовательных реакций с образованием на поверхности угля по меньшей мере трех комплексов: 1) циклического комплекса, при распаде которого образуется CO_2 и CO (обратная реакция и реакция восстановления) или же выделяется углерод с последующим образованием CO (реакция обмена); 2) первичного линейного комплекса, при распаде которого образуются только CO_2 и CO ; 3) вторичного линейного комплекса типа кетогруппы, возникающего в результате распада первичных комплексов с образованием CO и C или же образующегося при непосредственном взаимодействии кислорода с углем. При его распаде образуется только CO .

Два последних комплекса при протекании реакции в обратном направлении составляют механизм трех реакций: гетерогенной реакции обмена углерода между CO и CO_2 , торможения окисью углерода реакции восстановления CO_2 и окисления (горения) CO в присутствии твердого топлива. Возможно также, что эти активные комплексы служат причиной сравнительно легкого окисления H_2 , CH_4 и конверсии CH_4 , CO и других газов. Имеются основания считать, что свободные валентности на поверхности угля обуславливают образование не только кислородных комплексов, но также и гидроксильных, водородных и других активных промежуточных соединений.

ОБ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ПОДЗЕМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

П. В. Лавров

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Подземная газификация представляет собой одну из разновидностей газификации — сложного физико-химического процесса. Необходимо указать, что горение и газификацию твердого топлива следует рассматривать как единый неразрывный процесс с точки зрения общности химических реакций. Проблема горения твердого топлива есть в основном проблема горения углерода. Химические реакции, протекающие при горении и газификации твердого топлива, принято разделять на окислительные и восстановительные.

Совместное протекание этих реакций, являющихся по характеру прямо противоположными, вскрывают сущность процесса горения и газификации твердого топлива в динамике и представляет его движущую силу. В начале кислородной зоны главная роль принадлежит окислительным процессам (высокая концентрация кислорода). Последние вызывают течение восстановительных процессов, так как они дают для них необходимые исходные продукты реакции и тепло.

В последней стадии процесса горения, когда концентрация кислорода становится незначительной, а концентрация продуктов сгорания — большой и реагирующие вещества нагреты до высоких температур, основную роль в горении и газификации играют восстановительные процессы.

Сложный процесс горения углерода складывается из следующих стадий: диффузии кислорода к углеродной поверхности → физической адсорбции кислорода углеродной поверхностью → химической адсорбции кислорода углеродной поверхностью (образование промежуточного углеродо-кислородного комплекса) → разложения комплекса → десорбции продуктов реакции → диффузии продуктов реакции в газовый объем.

Особенности горно-геологических условий залегания угольных пластов и физико-химические свойства горючих ископае-

мых при подземной газификации углей вызывают каналный ход процесса, который невозможно предотвратить внешним механическим вмешательством.

По своему характеру процесс реагирования в канале следует отнести к полуобращенному процессу газификации. Наиболее близко к подземной газификации приближается поперечно-точный процесс в некоторых транспортных газогенераторах.

В отличие от газификации слоя топлива в наземных газогенераторах при подземной газификации углей появляется ряд новых принципиальных особенностей:

1) Отсутствует движение топлива; выгорание угольного пласта происходит в результате перемещения очага горения, вместе с которым пространственно перемещаются зоны подземного газогенератора.

2) Отсутствуют газонепроницаемые стенки. Реакционный канал непосредственно граничит с запасами угля, подлежащими газификации; вследствие этого уголь может подвергаться различного вида термической обработке на определенную глубину.

3) В подземный газогенератор могут проникать грунтовые воды.

4) Реакционный канал соприкасается с минеральными породами (кровля и пачки пласта, пропластки породы, зола и шлаки).

5) Расстояния между скважинами по уголю во много раз превышают необходимую длину реакционных зон.

При полуобращенном процессе в подземном газогенераторе поступление водяных паров и летучих веществ происходит во все реакционные зоны. По длине реакционного канала размещаются три основные зоны: зона окислительных реакций, зона восстановительных реакций и зона конверсии.

Перпендикулярно к движению газового потока располагается зона подготовки топлива. Особенностью динамики газообразования в подземном газогенераторе является развитие объемных реакций горения и гетерогенных каталитических реакций конверсии окиси углерода и летучих веществ (в основном метана) водяными парами.

КЛАССИФИКАЦИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПО СКЛОННОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ И САМОВОЗГОРАНИЮ

В. Ф. Орешко

(Московский геологический институт пищевой промышленности)

На Всесоюзном совещании по химии и генезису твердых топлив в январе 1951 г. автором были развиты представления о коллоидно-химической структуре ископаемых углей и показано ее влияние на склонность углей к окислению и самовозгоранию.

В развитие этих представлений, в результате исследования большого количества донецких и кузнецких углей автору удалось получить данные, объективно характеризующие склонность углей к окислению и самовозгоранию.

Анализ мицеллярной структуры ископаемых углей приводит к заключению, что окисление угля кислородом воздуха происходит путем взаимодействия его с реакционно-способными группами лиофильной неупорядоченной части угля и обуглероженной частью — псевдокристаллитами угольных мицелл с образованием низкотемпературных и высокотемпературных комплексов. Образование обонх видов комплексов доказано автором экспериментально. Интенсивность образования каждого вида комплексов зависит, во-первых, от соотношения лиофильной и обуглероженной частей мицелл и, во-вторых, от их природы — количества реакционных групп в лиофильной части мицелл (низкотемпературные комплексы) и степени упорядоченности гексагональных сеток в псевдокристаллитах мицелл (высокотемпературные комплексы).

О составе и количестве лиофильной части мицелл судят по выходу и составу продуктов низкотемпературного термического разложения, а о степени упорядоченности гексагональных сеток в псевдокристаллитах — по термической устойчивости высокотемпературных комплексов, температура разрушения которых существенно выше температуры возгорания данного угля.

Классификация углей по склонности к окислению осуществляется по количеству и составу продуктов низкотемпературного разложения угля, определяемых по методу, предложенно-

му и описанному автором. При этом все угли в треугольнике Гиббса: смола — полукок — вода + газ, располагаются в виде полосы, в пределах которой состав продуктов термического разложения каждого угля представлен точкой на плоскости. Для практических целей все угли могут быть разделены на четыре класса, в зависимости от их положения на диаграмме, определяющем состав лиофильной части мицелл, а следовательно, степень их склонности к окислению.

Склонность угля к самовозгоранию зависит от его способности к окислению, определяющей также склонность угля к самонагреванию, и от термической устойчивости высокотемпературных комплексов, т. е. от величины температуры возгорания, характеризующей возгорание угля и переход в стадию горения.

При нормальном развитии процессов метаморфизма идентичности углеобразователей и т. п. процесс обуглероживания угля должен приводить к закономерному изменению соотношения лиофильной части мицелл и псевдокристаллитов и закономерному изменению их свойств. В этом случае классы углей по склонности к окислению должны быть тождественны классам по склонности к самовозгоранию. Всякого рода отклонения от условий процесса обуглероживания угля, колебания в составе углеобразователей, условий среды и т. д. могут изменить характер, интенсивность и даже направление важнейших процессов, протекающих при обуглероживании угля, нарушая закономерные соотношения состава и свойств лиофильной и обуглероженной частей угольных мицелл, характерные для данного месторождения. В результате угли могут иметь более низкую или более высокую температуру возгорания, не соответствующую количеству и составу их лиофильной части. В первом случае угли обнаружат большую склонность к самовозгоранию, во втором случае — меньшую. Построив нормальное, наиболее вероятное, распределение температур возгорания в пределах диаграммы, характеризующей состав лиофильной части угля, определяющего склонность его к окислению, можно классифицировать угли по склонности и самовозгоранию.

Исследование донецких углей показывает, что у 66% исследованных углей классы по склонности к окислению и самовозгоранию совпадают; 34% донецких углей по склонности к окислению и самовозгоранию должны быть отнесены к разным классам. Результаты классификации углей по склонности к окислению и самовозгоранию были сопоставлены с опытными данными, полученными МаКНИИ, и показали весьма хорошее согласие, а в ряде случаев позволили объяснить аномальное поведение углей, обнаруживающих повышенную склонность к самонагреванию, но не самовозгорающихся.

О ПРОЦЕССЕ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В. С. Альтшулер, Г. А. Шафир

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Несмотря на промышленное осуществление газификации под давлением, основы этого процесса изучены недостаточно. В связи с этим в ИГИ АН СССР проводятся экспериментальные и теоретические исследования процесса газообразования под давлением до 100 атм.

Нами приводятся некоторые результаты этих исследований, посвященные изучению механизма газообразования при получении городского и технологического газов.

Газ, полученный при газификации топлив под высоким давлением, характеризуется повышенным содержанием газобразных углеводородов, преимущественно метана.

Распространенное в настоящее время объяснение этого факта сводится к тому, что источником этих углеводородов являются реакции синтеза, протекание которых с ростом давления ускоряется. Термодинамически это вполне обоснованно, что подтверждается результатами специальных термодинамических исследований, в том числе и наших, выполненных для давлений до 300 атм и разных составов дутья (паровое, парокислородное, паровоздушное, водородное). Однако наши экспериментальные исследования показали неполноту и недостаточность приведенного объяснения.

С изменением давления меняется роль процесса термического разложения при газификации натуральных топлив, что обусловлено изменением трех основных факторов: собственно давления, времени пребывания продуктов в аппарате и состава газовой среды. Совместное действие указанных факторов приводит к тому, что при газификации под давлением наблюдаются рост выхода и теплотворности газа, увеличение легких фракций в смоле при практическом постоянстве ее выхода и некоторое уменьшение выхода полукокса. С ростом давления увеличивает-

ся доля потенциального тепла, переходящего в газ в зоне полукоксования.

Экспериментально были изучены также реакции синтеза метана, возможные в условиях газификации под высоким давлением. Был установлен факт значительного образования метана путем прямого гидрирования углерода при высоких температурах и давлениях, открывающий новые возможности использования высоких давлений в газогенераторной технике.

Проведено экспериментальное исследование влияния давления на процесс газообразования в кислородной зоне, показавшее неизменность здесь механизма процесса и рост количества потребляемого кислорода с увеличением давления.

Исследования по получению под давлением газа, пригодного для химических синтезов, мы проводили в направлении выявления условий минимального образования метана при заданном соотношении окиси углерода и водорода.

Опытами показана возможность получения под давлением газа с необходимым соотношением в нем активных компонентов. Для каждого необходимого давления и заданного соотношения активных компонентов требуется свой оптимальный состав дутья.

Радикальным методом воздействия на образование метана в условиях газификации топлив под давлением является изменение состава газовой смеси, поступающей в зону восстановительных реакций.

Исследование условий, способствующих протеканию реакции конверсии метана, уже образовавшегося при газификации твердых топлив под высоким давлением, показало малую эффективность использования этой реакции в присутствии угля для снижения содержания метана в газе.

Изучения протекания реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии нейтральной насадки показало возможность достижения практически полной конверсии метана под высоким давлением при температурах порядка 1100° , причем концентрация метана в исходном газе не влияет на скорость процесса.

Регулирование содержания метана в газе, получаемом при газификации топлив под давлением, целесообразно осуществлять в отдельном аппарате с нейтральной насадкой, что хорошо увязывается с основным технологическим процессом и позволяет повысить эффективность всего производства газа.

К ВОПРОСУ О СПЕКАЕМОСТИ УГЛЕЙ

Д. Д. Русчев

(Химико-технологический институт, София, Болгария)

В направлении установления сущности спекания и образования кокса работали многие исследователи. При этом научные представления о самых важных процессах при спекании углей неоднократно изменялись, и в настоящее время еще нет единого мнения.

Коксование смесей из тощих слабо спекающихся углей в аппарате Сапожникова позволило нам получить данные о характере спекаемости углей. Опыты были проведены с углями Балканского бассейна рудника «Дивина», которые находятся на границе между ПС и Т углей и имеют следующие показатели: влага — $W^a = 1,13\%$; зола — $A^a = 7,43\%$; летучие вещества $V^a = 15,14\%$; сера — $S^a = 1,90\%$; пластометрические параметры — $X = 19$, $Y = 4$.

Пластометрическая кривая исходных углей плавно снижается, остаток после коксования представляет слабо слпшшийся порошок. Качественные показатели используемых видов дегтя даны в таблице

Физико-химические показатели	Вид дегтя	
	кокосовый газ каменных углей	газогенераторный из бурых углей
Удельный вес при 20°	1,16	1,02
Вязкость по Энглеру, 50°	13,8	14,9
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	—4	+25
Кокс по Коирдсону, %	8,4	3,1
Зола, %	0,16	0,11
Температура вспышки по Маркусону, $^\circ\text{C}$	106	120

Бумажные хроматограммы этих видов дегтя показывают, что коксовый деготь состоит из силикагелевых смол, асфальтеновых и карбонидовых веществ, а генераторный деготь — преимущественно из петроленовых и керогеновых веществ.

Было проведено коксование исходных углей с добавлением 15% коксового дегтя и газогенераторного дегтя из бурых углей. При добавлении 15% коксового дегтя получается большое увеличение пластического слоя ($y = 23$), а пластометрическая кривая совершенно изменяется, круто поднимаясь большими зигзагами. Коксовый остаток хорошо сплавлен, трещиноватый, имеет высокую бахромку, светло-серый цвет, блестящий. В этом случае наблюдается хорошее растворение и диспергирование угля в близком по характеру и происхождению коксовом дегте, в составе которого находится смесь силикагелевых смол, асфальтенов, керогенов и карбонидов.

При добавлении 15% газогенераторного дегтя пластический слой еле улавливается ($y \sim 2$), а пластометрическая кривая непрерывно и равномерно падает. Остаток после коксования, хорошо сплавленный, малотрещиноватый, с высокой частично выделяющейся бахромой, имеет серый цвет, полублестящий. Отсутствие ярко выраженного пластометрического слоя при добавлении газогенераторного дегтя указывает, что уголь плохо растворяется и диспергируется в различном по происхождению буроугольном газогенераторном дегте, который составлен в основном из петроленов и керогенов.

В первом случае — при добавлении коксового дегтя — образование кокса происходит после растворения угля и перехода в пластическое состояние. Во втором случае не имеют места растворение угля и переход его в пластическое состояние, а коксообразование происходит в основном благодаря цементационному действию газогенераторного дегтя, из которого получается смоляной кокс, склеивающий коксовые частицы. Таким образом, можно считать доказанным, что при образовании кокса имеет место как растворение и диспергирование угля, так и цементирование коксовых частиц.

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (КАМЕННЫХ УГЛЕЙ)

А. С. Брук, З. А. Волкова, Г. П. Гейд,
Р. Е. Лейбович

(Днепропетровский металлургический институт им П. В. Сталина)

При проведении комплекса работ по выяснению действия различных веществ, добавляемых к углю для процесса пиролиза (коксования), нами была спроектирована и сооружена специальная укрупненная лабораторная установка, позволяющая осуществлять процесс пиролиза до 5 кг угля с автоматическим регулированием температурного режима и полным улавливанием и исследованием летучих продуктов.

В первой серии опытов был принят химически активный каменный уголь марки Г, получаемый на Добропольской ЦОФ в Донбассе. Характеристика угля (в %): выход летучих веществ на горючую массу 35, содержание золы 61,8, серы общей на сухую массу 1,27, кислорода на горючую массу 6,7 и азота 1,93. Этот уголь частично спекается: толщина пластического слоя 11 мм и пластометрическая усадка 34 мм. Газовый уголь принят для исследований потому, что его применение имеет в настоящее время наибольшее промышленное значение.

Показатель	Чистый уголь марки Г	Величина добавки КМnO ₄ , к углю, %		
		0,002	0,02	0,2
Выход сырого бензола, %	1,56	1,53	1,36	0,12
Выход каменноугольной смолы, %	6,73	6,60	6,30	6,20
Выход пирогенетической влаги, %	5,33	5,33	5,39	5,67
Выход коксового газа, л/кг	315	311	296	281

5*

67

В качестве одного из веществ, добавленных к углю, был активный окислитель — перманганат калия. Незначительная по количеству добавка перманганата калия дала следующие изменения выхода основных продуктов пиролиза:

Под влиянием добавки перманганата калия изменился качественный состав газовой фазы и спекаемость угля. При определении спекаемости угля по методу ИГИ АН СССР исходный уголь показал 14,7 единицы, при добавке 0,005% $KMnO_4$ достиг 16 единиц, а при дальнейшем увеличении добавки этот показатель резко падал и привел в конечном счете к почти полной потере спекаемости.

Добавка к углю фракции антраценового масла, кипящей в пределах 350—380°, дала следующие результаты.

Показатель	Чистый уголь марки Г	Величина добавки фракции антраценового масла, %	
		2,5	5,0
Выход кокса, %	71,0	71,9	72,0
Выход смолы, %	6,73	9,3	9,6
Выход сырого бензола, %	1,56	1,57	1,58
Выход коксового газа, д/кг	315	276	246

Значительно увеличилось содержание водорода в газе (с 55 до 63%) и снизилось содержание метана (с 29 до 20%).

Исследования показали, что добавка к фракции антраценового масла весьма небольших количеств Al_2O_3 , CaO , $AlCl_3$, $CaCl_2$, соды и других веществ по-разному изменяет показатели спекаемости и выход основных продуктов пиролиза.

Изменение спекаемости угля при различных добавках зависит также от природы угля: в большей мере спекаемость увеличивается у жирных и коксовых углей (на 15—19 единиц) и незначительно — у газовых (примерно на 2—3 единицы). Здесь явно оказывает влияние деполимеризующее действие фракции антраценового масла во время нахождения угля в пластическом состоянии.

Добавка металлического железа к углю в пределах 10% практически не снижает спекаемости; добавка даже небольших количеств (1—3%) Fe_3O_4 снижает спекаемость на 4 единицы, а Fe_2O_3 — даже на 6 единиц т. е. почти вдвое против исходного. При добавке к углю 5% металлического свежавосстановленного железа при пиролизе газовыделение увеличилось на 6%, выход сырого бензола — на 42, выход кокса — на 7, а выход

смолы снизился на 4,7%. При добавке Fe_2O_3 газовыделение увеличилось на 9%, выход смолы — на 15, сырого бензола — на 12 и кокса — на 7%. При добавке Fe_3O_4 газовыделение увеличилось на 1,8%, выход смолы — на 14, сырого бензола — на 16 и кокса — на 9%.

Полученные данные свидетельствуют о влиянии добавок на выход продуктов пиролиза и свойства этих продуктов. Степень влияния зависит от полноты контакта добавляемых веществ с частицами угля, подвергающимися пиролизу, а также от направления газовых потоков в насыпной массе угля.

Указанные исследования говорят также о том, что, кроме температурного фактора и фактора состава и природы углей, на процесс пиролиза можно влиять с помощью различных веществ, каталитическое действие которых вполне очевидно.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ КАК МЕТОД ПОЗНАНИЯ ИХ СТРУКТУРЫ И КЛАССИФИКАЦИИ

Т. А. Кухаренко

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

В проведенном исследовании основное внимание было обращено на гуминовые кислоты как первые продукты окисления каменных углей, растворимые в щелочных растворителях. Найдено, что скорость образования, а следовательно, и максимальный выход гуминовых кислот при окислении определяются стадией метаморфизма угля, от которой зависит структура угля (условно — его промышленная марка). Оба показателя являются наибольшими у наименее метаморфизованного каменного угля и понижаются в ряду метаморфизма. Одновременно с образованием гуминовых кислот у высокометаморфизованных углей отмечено образование в значительных количествах водорастворимых и газообразных продуктов, свидетельствующих о значительном распаде их органического вещества. Петрографический состав оказывает большое влияние на выход гуминовых кислот и скорость их образования, поэтому исследования проводились на витреновых углях.

Свойства образовавшихся при окислении гуминовых кислот также определяются структурой угля (его маркой). Например, оптическая плотность щелочных растворов, рассматриваемая как показатель степени конденсированности ароматических ядер, оказывается более низкой у наименее метаморфизованного угля и далее повышается при переходе к более метаморфизованным образцам. Порог коагуляции гуминовых кислот в этих же растворах, рассматриваемый как показатель дисперсности, имеет обратную зависимость и уменьшается при переходе к более метаморфизованным образцам.

Предварительное очень слабое окисление углей резко увеличивает скорость образования и выход гуминовых кислот при окислении углей перекисью водорода, но свойства гуминовых кислот остаются характерными для углей каждой марки.

Различие в структуре каменных углей проявляется при слабой их гидрогенизации, когда низкометаморфизованные угли образуют при низких температурах значительное количество водозкстрагируемых веществ без газообразования; для этого же у высокометаморфизованных углей требуется более высокая температура и наблюдается значительное газообразование.

То же наблюдается при гидролизе каменных углей в мягких условиях: количество образовавшихся гуминовых кислот — наиболее высокое у низкометаморфизованных углей и понижается в ряду метаморфизма, при этом их свойства остаются характерными для угля.

Эти различия в свойствах низко- и высокометаморфизованных углей находят объяснение в изучении роли кислорода в строении их молекулы. В состав низкометаморфизованных углей входят гидролизуемые связи. В процессе углеобразования происходит не только закономерное увеличение конденсированности ароматических ядер и их относительного количества, но и уменьшение содержания гидролизуемых связей.

Природа гидролизуемых связей различна: часть связей является кислородными, связывающими основные структурные звенья макромолекулы углей; другая часть может быть объяснена с точки зрения теории окислительно-гидролитического расщепления органических соединений, развиваемой М. М. Шемьякиным и Л. А. Шукиной. Авторы признают возможность гидролиза углеродных связей ароматического ядра, если при атомах углерода имеются кислородсодержащие группы, влияющие на поляризацию связей между ними и последующий их разрыв. При окислении и гидролизе низкометаморфизованных углей происходит главным образом разрыв мостичных кислородных связей. В случае высокометаморфизованных углей необходимо предварительное присоединение кислорода с образованием групп, ослабляющих связь углеродных атомов в ядре, вследствие чего происходит распад самого ядра, сопровождающийся выделением газообразных и водорастворимых продуктов.

Подтверждением развиваемого механизма окисления углей, различного для низко- и высокометаморфизованных углей, является изменение свойств углей при выветривании, характеризующимся тремя главными стадиями окислительного распада: 1) внедрением кислорода в виде гидролизуемых связей, 2) распадом органического вещества по этим связям с образованием гуминовых кислот, и 3) последующим распадом конденсированного ядра образовавшихся гуминовых кислот.

Выход и состав гуминовых кислот могут быть положены в основу научной классификации углей. Большое значение приобретает классификация на этой основе в тех случаях, когда

другими методами она затруднительна. Для этой цели в бурых и выветрившихся каменных углях необходимо анализировать выделяемые из них гуминовые кислоты, в неокисленных и слабоокисленных каменных, а также переходных бурых — выделенные мягким окислением перекисью водорода. Так, по выходу, оптической плотности и порогу коагуляции щелочных растворов гуминовых кислот можно отличить бурые угли от выветрившихся каменных, переходные бурые — от низкометаморфизованных и слабо окисленных метаморфизованных каменных. По остатку от экстракции бензолом и щелочью сильно окисленной пробы каменных углей, отобранной на поверхности, можно определить марку угля.

О ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТОЛКОВАНИИ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БУРЫХ И КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Д. Т. Забрамный

(Химический институт УзССР, Ташкент)

Закономерное уменьшение содержания кислорода, водорода и выхода летучих веществ и возрастание содержания углерода при переходе от торфа к бурым углям, а затем к каменным углям и антрацитам позволили поставить их в один ряд и считать его единым генетическим рядом гумусовых углей. Другие свойства, в частности спекаемость и удельный вес, меняются по кривой с максимумом или минимумом в области газовых и жирных углей.

Общепринято считать, что переход углей от одной стадии углефикации к другой совершался под влиянием температуры и давления или, как говорят геологи, под влиянием диагенеза и метаморфизма.

Структурные изменения при метаморфизме заключаются в отщеплении термически менее устойчивых атомных групп из боковых цепей. При этом одновременно возрастает степень ароматической конденсации и происходит упорядочение взаимного расположения плоских сеток, которое приводит к жесткой структуре, обладающей худшей спекаемостью. В соответствии с этим вряд ли можно говорить, что работы по ультратонкой структуре углей подтверждают возможность изменения спекаемости углей в генетическом ряду по кривой, тем более, что угли являются полимерами, а спекаемость полимеров под влиянием высоких температур и давлений может только ухудшаться.

По нашим представлениям противоречия во взглядах объясняются недооценкой влияния окислительных процессов, которые влияли на характер превращения углей не меньше, чем метаморфизм.

Искусственная углефикация при 325° в течение 150 часов показала (см. табл. 1), что торф перешел в стадию газовых углей (если о степени углефикации судить по выходу летучих веществ), а угли марок Д и ПЖ — в стадию коксовых. Полу-

ченные продукты из торфа и угля марки Д давали порошкообразный коксовый остаток, а спекаемость угля ПЖ снизилась за 96 часов с 20 до 12,3 единицы (по методу ИГИ).

Таблица 1
Углефикация в анаэробных условиях (в %)

Продукты	Торф			Уголь марки Д			Уголь марки ПЖ		
	уг	сг	нг	уг	сг	нг	уг	сг	нг
Исходный	60,0	58,0	5,2	40,9	78,6	5,0	30,4	86,8	5,3
Углефицированный	34,8	75,7	5,1	24,3	79,4	4,6	26,9	86,6	5,0

Гидрогенизация угля марки Д при 320° в присутствии катализатора MoS₃ позволила через 4 часа получить продукт, который при тигельном коксовании давал сплавленный, спекшийся, вспученный остаток

При искусственной углефикации его в аэробных условиях в течение 9 часов при 325° и в анаэробных условиях в течение 7 часов при 360° получились продукты, которые по всем показателям были идентичны в первом случае углям степени углефикации ПЖ и во втором случае углям К (см. табл. 2).

Таблица 2
Углефикация гидрированного угля

Уголь	Температура углефикации	уг	Характер коксового королька	сг	нг	Степень углефикации
Исходный	—	42,6	Слипшийся	77,8	5,0	Д
Гидрированный	—	53,1	Сплавленный, спекшийся, вспученный	81,7	6,2	—
Углефицированный	325°	36,1	Сплавленный, спекшийся	83,6	5,6	ПЖ
"	360°	26,0	Спекшийся, серебрястый	85,5	5,3	К

Разделением микрокомпонентов группы витрена углей различных марок в тяжелых жидкостях по удельному весу получают продукты различной степени поликонденсации, как

и при разделении любых полимеров. Эти фракции позволяют судить о характере их превращений в процессе углефикации. Более тяжелые фракции длиннопламенных углей дают меньший выход летучих веществ и обладают худшей спекаемостью. Следовательно, и в природных условиях, когда под влиянием метаморфизма повышалась степень поликонденсации, спекаемость углей марки Д ухудшалась, а не улучшалась, как это принято считать.

Назрела необходимость организовать широкий обмен мнениями для приведения представлений об углеобразовательном процессе в соответствие с накопившимся богатым фактическим материалом, а также упорядочить существующую терминологию, которая должна основываться не только на геологических, но и на химических представлениях. Существующая терминология создает большие трудности при изучении генезиса углей.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

С. Р. Сергеевко, Е. В. Лебедев, А. А. Михновская
(Институт нефти АН СССР, Москва)

Проведены исследования высокомолекулярных углеводородов нефти, не подвергавшихся воздействию высоких температур.

Показано, что заметные химические изменения высокомолекулярной углеводородной части нефти при длительном нагревании обнаруживаются при температуре 300° и выше. Поэтому отгонку легких и средних частей нефти (выкипающих до 325—350°) производили при температуре 215—250°. Разделение и дифференциацию высокомолекулярной части нефти осуществляли с помощью таких методов, как хроматография, молекулярная перегонка, комплексообразование с карбамидом, действие селективных растворителей. Углеводороды, выделенные из тяжелой части нефтей различных месторождений Советского Союза (молекулярный вес выше 300 и температура кипения 325—650°), подвергали детальному исследованию с использованием большого комплекса химических и физических методов, включая:

- 1) окисление перманганатом калия — для доказательства количества и положения заместителей в бензольном кольце;
- 2) избирательную каталитическую дегидрогенизацию в присутствии платины на угле — для доказательства наличия гексаметиленовых колец;
- 3) инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию — для характеристики основных структурных звеньев молекулы;
- 4) комплексообразование с карбамидом — для доказательства присутствия длинных неразветвленных парафиновых цепей в высокомолекулярных углеводородах нефти.

Наиболее детально была исследована девонская нефть ромашкинского месторождения. Полученные в нашем исследовании новые экспериментальные данные позволяют сделать сле-

дующие выводы о строении высокомолекулярных углеводородов нефти.

За исключением небольших количеств парафиновых углеводородов все молекулы высокомолекулярных углеводородов нефти имеют смешанное или гибридное строение, т. е. содержат в своем составе парафиновые, циклопарафиновые и ароматические структурные звенья.

Среди ароматических структурных звеньев в молекулах высокомолекулярных углеводородов исследованных нефтей преобладают нафталиновые и бензольные ядра; полициклические конденсированные ароматические структуры в исследованных сырых нефтях присутствовали лишь в незначительных количествах или же совсем не были выделены.

Соотношение различных групп высокомолекулярных углеводородов и их структурно-групповая характеристика приведены в таблице.

Группа углеводородов	Доля среди высокомолекулярных углеводородов, %	Количество колец:		Доля С-атомов, %		
		всего	ароматических	парафиновых	циклопарафиновых	ароматических
Парафиновые и циклопарафиновые	38—50	0,3—2,5	0	56—92	8—44	0
Гомологи бензола (МЦА)*	14—25	2—3	0,8—1,5	50—64	16—30	16—24
Гомологи нафталина (КБЦА)**	20—40	3,5—4	2—4	25—35	8—28	40—59

* МЦА — моноциклическая ароматика.

** КБЦА — конденсированная бициклическая ароматика

Среди высокомолекулярных гомологов бензола преобладают трехзамещенные; ди- и монозамещенные присутствуют в небольших количествах. Заместители в бензольном кольце трехзамещенных гомологов бензола находятся главным образом в положениях 1, 3, 5, и 1, 2, 4.

Метод избирательной каталитической дегидрогенизации позволил установить, что соотношение пяти- и шестичленных колец колеблется приблизительно в пределах 2:3—1:1.

Показано, что при длительном нагревании высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти при 300—350° образуется значительное количество полициклических конденсированных ароматических структур.

Сернистые соединения концентрируются вместе с ароматическими углеводородами с конденсированными ядрами, что указывает на структурную близость их с этой группой углеводородов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что существует тесная генетическая связь между высокомолекулярными ароматическими углеводородами и гетероорганическими соединениями (сераорганические соединения, смолы, асфальтены) высокомолекулярной части нефти.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АЛКИЛ- И АРИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРИСАДОК К МИНЕРАЛЬНЫМ МАСЛАМ И МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

В. И. Исагуляпп, В. Н. Тишкова

(Московский нефтяной институт им. П. М. Губкина)

Применение присадок к смазочным маслам имеет своей целью улучшение таких свойств масел, как, например, термоокислительная стабильность, лакообразование, диспергирующие (моющие), антикоррозионные, депрессантные свойства и др. В зависимости от того, улучшает присадка одно или несколько свойств масла, различают одно- и многофункциональные присадки. Для улучшения свойств смазочных масел наибольшее значение имеют многофункциональные присадки.

Систематические исследования в области синтеза и изучения свойств замещенных фенолов показали возможность использования их в качестве исходных веществ для синтеза присадок и установления связи между строением последних и их свойствами. Это направление является одним из наиболее важных.

Замещенные фенолы, как таковые, обладают малой эффективностью в смысле улучшения свойств масел. Полученные на основе замещенных фенолов сераорганические и фосфорорганические соединения представляют собой эффективные присадки.

В настоящей работе впервые был систематически исследован синтез сера- и фосфорорганических соединений на основе замещенных фенолов. Кроме разработки методов получения замещенных фенолов на базе нефтяного сырья, синтезировано большое количество сульфидов, дисульфидов и полисульфидов замещенных фенолов и на их основе — диефиров дитиофосфорной кислоты. Соли их представляют собой соединения, хорошо растворимые в минеральных маслах и при добавлении к маслам придающие им высокую термоокислительную стабильность, диспергирующие (моющие), депрессантные, антикоррозионные свойства; они предотвращают также лакообразование.

В результате обобщения данных большого экспериментального материала выявилась возможность синтеза присадок с заданными свойствами и заложены научные основы синтеза присадок к маслам. Механизм действия многофункциональных присадок очень сложен. В настоящее время выявлено лишь влияние отдельных функциональных групп на отдельные свойства масел. Однако не подлежит сомнению, что многофункциональные присадки оказывают комплексное влияние на изменение эксплуатационных свойств масел.

Для обеспечения удовлетворительной работы форсированных, с напряженным режимом работы двигателей наибольшее значение имеет диспергирующее свойство присадок при одновременной достаточной термоокислительной стабильности.

Добавление присадок к моторным топливам и энергетическим маслам имеет своей целью предотвратить автоокисление. Применяющиеся в настоящее время присадки (ингибиторы) — параоксидифениламин, древесная смола — являются либо малоэффективными, либо малодоступными.

Одним из направлений систематического изучения свойств замещенных фенолов явилось изучение свойств экранированных фенолов. Установлено, что экранированные фенолы в зависимости от радикалов, замещающих водороды в положениях 2,6 по отношению к фенольному гидроксилу, являются эффективными антиокислительными присадками для временного предотвращения (химической стабилизации) автоокисления крекинг-бензинов, этилированных бензинов, крекинг-керосинов и, в особенности, энергетических масел.

Энергетические масла для строящихся гидроэлектростанций производят из сернистых нефтей. Вследствие наличия в них серы они обладают большой склонностью к автоокислению. Установлено, что при добавке в такие масла 0,2% экранированного фенола (типа 2,6-дитретично-бутил-4-метилфенола) автоокисление предотвращается.

Поскольку замещенные фенолы являются исходными продуктами для синтеза присадок, рентабельное производство их имеет решающее значение в проблеме производства присадок. Предложен новый общий метод получения замещенных фенолов, который позволяет создать непрерывный процесс при количественном превращении фенола и олефинов в присутствии катионообменных смол.

Результаты проведенных исследований использованы в промышленности.

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

Т. И. Парышкина, Н. П. Шуйкин

(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Дегидрогенизация углеводородов циклопентанового ряда под влиянием платинового катализатора вызывает интерес принципиального характера. Н. Д. Зелинским было показано, что циклопентан и циклогептан ведут себя индифферентно в условиях дегидрогенизационного катализа при температурах не выше 300° в присутствии металлов 8-й группы периодической системы Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Плате установлено, что в атмосфере водорода в тех же условиях циклопентановые углеводороды претерпевают гидрогенолиз с раскрытием цикла.

В настоящей работе найдено, что при более высокой температуре и пониженном давлении циклопентановые углеводо-

Дегидрогенизация пятичленных цикланов

Углеводород	Температура, °С	Выход катализа, вес %	Выход циклопентановых углеводородов, %	
			на катализатор	на пропущенный углеводород
Циклопентан	500	91,5	7	6
»	550	85,7	10	8
»	600	80,6	11	9
» в отсутствие катализатора	600	89,9	0	0
Метициклопентан	600	80,0	20	16

роды обнаруживают склонность к дегидроенизации. Так, при 600 и 20 мм на 5%-ном Pt-угле происходит отщепление водородных атомов в молекулах пятичленных цикланов с образованием соответствующих циклопентенов и циклопентадиенов, причем глубина превращения в последние достигает 9—16% за один проход.

Максимальное превращение циклопентана в циклопентадиен составляет 9%, причем в катализате содержится приблизительно такое же количество циклопентена.

Превращение метилциклопентана в соответствующий циклопентадиеновый углеводород достигает большей глубины (до 16%). В этом случае, так же как и при дегидрировании циклопентана, в продуктах реакции присутствуют пятичленные циклены.

Успешное протекание реакции дегидроенизации пятичленных цикланов обеспечивается не только применением эффективного катализатора, но и использованием уменьшенного давления, позволяющего резко сократить сопутствующие процессы, в частности, полимеризацию образующихся циклодиенов.

Поскольку структура пятичленных цикланов не соответствует секстетной модели платинового катализатора, следует предположить, что дегидрирование этих углеводородов на платиновом катализаторе, так же как и на окисных катализаторах, протекает по реберному механизму. Некоторым подтверждением такого предположения служит установленный нами факт дегидрирования н.пентана в присутствии платинового катализатора при 600° под уменьшенным давлением. В этих условиях реакция дегидрирования н.пентана протекает с выходом алкенов до 20%. Предположение о реберном механизме реакции дегидроенизации циклопентана в присутствии платины согласуется также с тем фактом, что в продуктах реакции был найден, помимо циклопентадиена, циклопентен.

О ПРИРОДЕ СЕРА- И АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

Г. Д. Гальперн, И. П. Безингер, Е. П. Караулова,
В. Г. Лукьянца

(Институт нефти АН СССР, Москва)

Установлено, что органические сульфиды гладко превращаются в сульфоксиды. В керосиновых фракциях ромашкинской нефти на долю сульфидов приходится свыше 50% от суммы сераорганических соединений. Переводом в сульфоксиды и последующим хроматографированием на силикагеле удается отделить сульфоксиды от углеводородов и остальных групп сераорганических соединений (тиофенов, в частности), сохраняющихся в неизменном виде. Состав основной массы сульфоксидов, выделенных из ромашкинского керосина, отвечает формуле $C_nH_{2n}SO$ (сульфоксидам насыщенных тиобикаланов). Строение исходных сульфидов может быть изучено как по продуктам окисления, так и после их регенерации.

Ацидометрическим титрованием нефтей и нефтепродуктов в неводных средах (потенциометрическим методом), применяя обработку уксусным и фталевым ангидридами, удалось дифференциально определить содержание в них первичных, вторичных и третичных аминогрупп и суммарное содержание основного азота. Титрованием в ацетонитриле эти основания могут быть подразделены на насыщенные и ненасыщенные.

Установлено, что при обработке нефтей и нефтепродуктов алюмогидридом лития нейтральный азот почти нацело превращается в основные формы, среди которых преобладают третичные.

В исходных нефтях основной азот был представлен исключительно третичными формами, а нейтральный — амидами кислот.

В дистиллятах, получаемых из других горючих ископаемых, как среди оснований, так и среди амидов кислот присутствуют заметные количества вторичных форм. Первичные аминогруппы обнаружены только в образцах особых битумов из обнажений, где их наличие, по-видимому, связано с современными биохимическими превращениями.

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЮЖНОУЗБЕКИСТАНСКИХ НЕФТЕЙ

С. Л. Гусинская

*(Средне-Азиатский государственный университет им. В. И. Ленина,
Ташкент)*

Азотистые соединения в нефтях обычно содержатся в незначительных количествах (0,1—0,2%) и только в сернистых нефтях количество азота достигает 0,8—1%. Изучение природы азотистых соединений связано с вопросами происхождения и превращения нефтей. Азот в нефти и ее дистиллятах представлен главным образом в виде пиридиновых, хинолиновых, изохинолиновых производных и более сложных конденсированных систем пиридинового ядра с пяти- и шестичленными нафтеновыми циклами. Эти азотистые соединения в литературе часто называют «алкалоидами нефти» в связи с тем, что в структуре алкалоидов и азотистых оснований есть много общего. Нефти Южного Узбекистана содержат значительные количества серы и азота. Объектом для исследования была взята широкая фракция (118—320°) джаркурганской нефти.

Выделение азотистых соединений производилось обработкой серной кислотой; для установления условий наиболее полного извлечения азотистых соединений варьировались концентрация серной кислоты, температура и время перемешивания. Лучшее извлечение (40%) достигается обработкой фракции, подогретой до 60°, 25%-ной серной кислотой при перемешивании в течение 1 часа; с той же концентрацией кислоты при трехчасовом перемешивании при комнатной температуре извлекается 36% оснований. Сумма азотистых оснований (0,18% на фракцию) представляет собой темно-бурую жидкость с характерным хинолиновым запахом. Она перегоняется при обычном давлении (730 мм) без разложения в пределах 250—300°, d_4^{20} 1,033; n_D^{20} 1,5689, температура застывания — 4°, содержание азота 5,87—6,3%. Для выделения индивидуальных соединений эту смесь оснований фракционировали в вакууме. Из от-

дельных фракций получены пикраты. В результате дробной перекристаллизации и расщепления отдельных пикратов удалось идентифицировать некоторые хинолины: 2,3-диметил-8-этилхинолин, 2,3-диметил-8-н.пропилхинолин и 2,3,4-триметил-8-н.пропилхинолин, которые охарактеризованы рядом производных сульфатов и меркуратов.

НОВЫЙ СПОСОБ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА КАК ПЕРЕНОСЧИКА КИСЛОРОДА

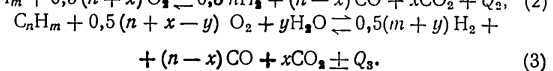
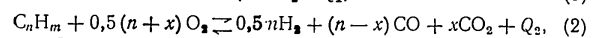
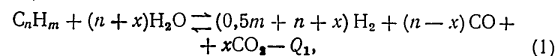
И. М. А р т ю х о в

(Ленинградский научно-исследовательский институт
по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива)

Существующие способы получения дешевых технологических газов (таких, как водород, синтез-газ, CO_2 и N_2) из твердого, жидкого и газообразного топлива с применением электрического тока, воздуха, кислорода и водяного пара, как правило, не позволяют получить относительно дешевые газы. Это объясняется сложностью технологической схемы, высокими капитальными вложениями и значительными эксплуатационными затратами.

Наиболее низкую стоимость имеют технологические газы, получаемые различными способами конверсии углеводородов. Важнейшими способами конверсии углеводородов являются: конверсия в присутствии водяного пара, окислительная конверсия с помощью кислорода или обогащенного воздуха и комбинирования «паро-кислородная» конверсия.

Общий вид реакций указанных способов конверсии следующий:



Для наглядности уравнения (1) — (3) написаны без воды, образующейся в продуктах реакции, которая получается в количестве, зависящем от температуры.

Чисто кислородная конверсия (уравнение (2)) имеет ограниченное применение вследствие конструктивных трудностей,

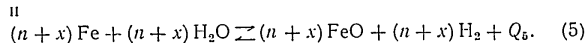
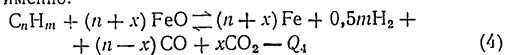
специфического состава газа и высоких эксплуатационных затрат. Наиболее экономична и распространена конверсия чисто водяная, т. е. по уравнению (1) с внешним обогревом. Однако и в этом случае технико-экономические показатели процесса не позволяют достигнуть низкой себестоимости получаемых продуктов конверсии.

Все известные методы конверсии углеводородов, как следует из уравнений (1) — (3), приводят к получению в качестве готовых продуктов смеси газов, состоящих в основном из H_2 , CO и CO_2 . Следовательно, для получения водорода необходимо либо разделение указанной смеси газов, либо конверсия CO и последующее разделение, либо, наконец, применение известного железо-парового метода.

В ЛенНИИ разработан новый способ конверсии углеводородов, позволяющий получить сразу технически чистый водород, одновременно с синтез-газом и смесью CO_2 и N_2 . Этот процесс осуществляется на катализаторе, содержащем железо (15—50%), в трех реакторах, причем в одном идет разогрев катализатора, во втором — восстановление, а в третьем — окисление железа.

При разогреве выгорает часть углерода, выделяющегося на поверхности катализатора при восстановлении железа углеводородами, при этом образуется смесь CO_2 и N_2 (газы регенерации). При восстановлении образуется смесь водорода, окиси углерода и углекислоты, т. е. синтез-газ, а при окислении железа водяным паром образуется водород.

Процесс конверсии углеводородов по методу ЛенНИИ осуществляется главным образом по двум результирующим реакциям, а именно:



Сравнивая уравнение (1) и уравнения (4) и (5), приходим к выводу, что процесс ЛенНИИ является, по существу, процессом железо-водяной конверсии, в котором железо является переносчиком кислорода, заимствованного из воды в стадии окисления.

Если исключить железо из уравнений (4) и (5), то мы получим уравнение (1), а это означает, что при «железо-водяной» и чисто водяной конверсии теоретически все показатели должны быть одинаковыми, с той лишь разницей, что в обычном случае все продукты реакции находятся в смеси, тогда как при конверсии с использованием железа $(n+x) H_2$ находится в чистом виде и лишь $(0,5 m) H_2$ — в смеси с CO и CO_2 .

В этом — преимущество нового процесса конверсии, позволяющее одновременно получить технически чистый водород и синтез-газ.

Учитывая, что при разогреве катализатора железо окисляется за счет кислорода воздуха, расход водяного пара на газификацию углерода можно существенно сократить именно благодаря применению железа как переносчика кислорода.

Последующие технико-экономические расчеты показали высокую экономичность нового способа конверсии углеводородов в сравнении со всеми существующими.

Экспериментальная работа проводилась совместно с А. А. Введенским, В. И. Седовой, Н. Т. Киракиной, А. П. Хитровым и М. И. Якушкиным. Проектная и технико-экономическая проработка выполнялась совместно с В. А. Котовой и В. И. Любомировой.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ

А. А. Полякова, К. И. Зинина, Р. А. Хмельницкий

*(Всес. научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа
и получению искусственного жидкого топлива, Москва)*

Масс-спектрометрический метод позволяет достаточно быстро и надежно определять структурно-групповой состав нефтепродуктов, а также устанавливать распределение по молекулярным весам парафиновых и ароматических углеводородов. В бензинах может быть установлено наличие следующих групп углеводородов: парафиновые углеводороды C_nH_{2n+2} ; нафтеновые и олефиновые углеводороды C_nH_{2n} ; циклоолефиновые, диолефиновые и ацетиленовые углеводороды C_nH_{2n-2} ; ароматические углеводороды C_nH_{2n-6} .

Наряду с указанными группами могут быть определены отдельные типы структур углеводородов, например бициклические нафтены типа декалина или гидриндана.

Масс-спектрометрический метод определения группового состава нефтяных фракций основан на зависимости масс-спектра от структуры молекулы. В процессе ионизации, вызываемой электронным ударом, для каждого типа молекулы характерно преимущественное образование определенных гомологических рядов ионов. Так, для парафиновых углеводородов характерно образование ионов $\frac{m}{e} = 43, 57, 71, 85, 99$ ($\Sigma 43$); ионы, появляющиеся при $\frac{m}{e} = 41, 55, 69, 83, 97$ ($\Sigma 41$), состоят в основном из осколков молекул нафтеновых и олефиновых углеводородов. Для ароматических углеводородов характерны массы $\frac{m}{e} = 77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120$ и др. ($\Sigma 77$).

Суммы высот пиков, характерных для данного типа углеводородов, отнесенные к определенной сумме высот других пиков, резко отличаются друг от друга для различных угле-

водородных групп. Чувствительность такого суммарного характеристического пика прямо пропорциональна молекулярному весу. Эти два свойства позволяют считать сложные смеси аналогичными смесям, состоящим из нескольких компонентов, и определять групповой состав смесей путем совместного решения системы линейных уравнений.

Нами была разработана методика масс-спектрометрического исследования бензинов, получаемых в различных процессах переработки нефти, с высоким содержанием непредельных углеводородов. Соответствующие методики, описанные несколько ранее в зарубежной литературе, относились либо к продуктам, не содержащим непредельных углеводородов, либо содержащим их в незначительном количестве. Между тем содержание в бензинах вторичного происхождения непредельных углеводородов различных типов и различной степени ненасыщенности обуславливает некоторые специфические особенности метода. Наряду с этим опубликованные в литературе методы предусматривают необходимость калибровки масс-спектрометра по индивидуальным компонентам. Отсутствие достаточного количества чистых углеводородов препятствовало использованию этих методов.

Для того чтобы исключить необходимость калибровки прибора по чистым компонентам, были установлены наиболее общие масс-спектральные характеристики углеводородных групп, не зависящие от конструктивных особенностей прибора, что позволило проводить исследование, используя данные по масс-спектрам, опубликованные в литературе.

Разработанная методика анализа заключается в следующем: определяют средний молекулярный вес образца; часть образца сульфатируют, после чего производят съемку масс-спектра сульфированного и несulfированного продуктов; расчи-

Наименование углеводородных типов	Содержание углеводородных групп, вес. %	
	масс-спектрометрический метод	химический метод
Парафиновые углеводороды	19,6	17,2
Нафтеновые углеводороды	7,4	3,8
Моноолефиновые углеводороды	38,6	37,6
Циклоолефиновые, диолефиновые и ацетиленовые углеводороды	17,4	21,7
Ароматические углеводороды	17,0	19,7

тывают структурно-групповой состав по масс-спектрам. Время, затрачиваемое на подготовку образцов, анализ и расчет, составляло $2\frac{1}{2}$ —3 часа.

В качестве примера приведены результаты масс-спектрометрического исследования бензинов коксования в сопоставлении с данными химического анализа.

Приведенные величины указывают на вполне удовлетворительное совпадение результатов, определенных различными методами.

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА РЕНИЙ-ГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев

*(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)*

Рений был открыт в 1925 г. В настоящее время химия рения получила значительное развитие и представляет существенный практический интерес.

Исследования, посвященные изучению каталитических свойств рения, весьма немногочисленны. Имеется лишь несколько работ Платонова с сотрудниками по дегидрогенизации спиртов на рениевом катализаторе.

А. А. Баландин на основании принципа структурного соответствия мультиплетной теории, предложенной им в 1929 г., впервые высказал предположение о возможности дегидрогенизации шестичленных цикланов по секстетному механизму на рении, так как последний обладает гексагональной решеткой.

Недавно А. А. Баландин с сотрудниками весьма подробно были обследованы каталитические свойства рения в зависимости от способа приготовления рениевых катализаторов и от химической природы носителей, примененных при нанесении этого металла. На приготовленных катализаторах исследовалась дегидрогенизация циклогексана, изопропилбензола и п. гептана. При этом было установлено, что наиболее активным катализатором дегидрогенизации является рений на активированном угле. Катализатор, содержащий 25% рения на окиси алюминия, в реакции дегидрогенизации циклогексана оказался практически неактивным.

Нами были исследованы каталитические свойства рения, отложенного на окиси алюминия, в условиях повышенных температур (470—480°) и давления водорода (20 атм) в установке проточного типа. Объектами исследования были циклогек-

сан, метилциклопентан и н.гексан. Предварительные опыты показали, что рений на окиси алюминия является хорошим дегидрирующим катализатором. В результате дегидрогенизации циклогексана удается получить более 50% бензола.

Были также определены удельная поверхность и рентгено-структура исследованных катализаторов.

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ, ВХОДЯЩИХ В КЕРОСИННО-ГАЗОЙЛЕВУЮ ФРАКЦИЮ НЕФТИ

И. Г. Бекаурт, И. Н. Шуйкин

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва,
Институт химии им. П. Г. Мелнишвили АН ГрузССР)

Керосино-газойлевая фракция нефти с температурой кипения 190—350° в основном является дизельным и реактивным топливом, в состав которого входит до 35% нормальных алканов состава $C_{11}H_{24}$ — $C_{20}H_{42}$, присутствие которых ухудшает моторные свойства топлива вследствие высокой температуры застывания. Поэтому обычно производят ее депарафинизацию обработкой мочевиной или вымораживанием.

Целью настоящей работы были изучение условий изомеризации индивидуальных нормальных алканов, входящих в данную фракцию, и получение более выгодных структурных форм углеводородов, улучшающих качество горючего.

Опыты проводились при повышенных температурах и давлениях водорода в присутствии окиснометаллических катализаторов в аппарате проточного типа. При этом, как было установлено советскими и иностранными авторами, давление водорода значительно повышает устойчивость этих катализаторов при довольно высоких температурах и позволяет осуществить и фиксировать глубокие и разнообразные превращения углеводородов.

В этом направлении были исследованы превращения нормальных ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана и гексадекана в присутствии 0,5% Pt и 0,5% Pd, нанесенных на окись алюминия и гумбрин. В тех же условиях было изучено влияние природного и активированного гумбринна на степень превращения нормального гексадекана. С целью подавления агрессивного действия гумбринна опыты проводились в присутствии хлористого цинка (20%), нанесенного на активированный гумбрин.

Установлено, что оптимальные условия превращения нормальных алканов с образованием изоформ и продуктов частичного гидрокрекинга следующие: температура 450°, давление 30 атм водорода, молярное отношение водорода к углеводороду 3:1 и объемная скорость пропускания углеводорода 0,5 л/час на 1 л катализатора.

Показано, что превращения нормального гексадекана в указанных условиях в контакте с природным и активированным гумбрином весьма сходны, тогда как действие активированного гумбрина, пропитанного раствором хлористого цинка (20%), резко отличается от агрессивного действия чистого гумбрина; в этом случае приблизительно в три раза уменьшается образование газов гидрокрекинга и заметно увеличивается выход фракции, выкипающей до 100° и состоящей в основном из изомерных алканов.

При катализе нормальных ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана и гексадекана в присутствии 0,5% Pt и 0,5% Pd, нанесенных на окись алюминия и на гумбрин, происходят превращения, ведущие к существенному улучшению моторных свойств образующихся продуктов изомеризации и частичной ароматизации; это улучшение выражается главным образом в увеличении теплотворной способности от 80 до 300 ккал/кг и в снижении температуры застывания на 16—48,5°.

В настоящее время эта работа нами продолжается с другими нормальными алканами.

ПОЛУЧЕНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НЕФТИ, НЕФТЯНЫХ, БУРОУГОЛЬНЫХ, СЛАНЦЕВЫХ И ТОРФЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

М. А. Гейман, А. Я. Ларин

(Институт нефти АН СССР, Москва)

Эффективность многих технологических процессов добычи нефти и подготовки ее к переработке, извлечения металлов из руд, рафинации меди, добычи фосфатов, изготовления моющих, чистящих и ингибирующих средств, пластификаторов и смачивателей в строительстве — все это зависит в основном от качества и ассортимента поверхностно-активных веществ, которые можно получать промышленным путем. Массовость потребления поверхностно-активных веществ требует широкой и доступной сырьевой базы для их получения и простой дешевой технологии изготовления.

Источником получения поверхностно-активных веществ в самом широком диапазоне следует считать активные (полярные) нефти, например подкирманджскую (Баку, Лениннефть), краснокамскую и азланскую (угленосная свита), нефтяные прямые и каталитические дистилляты с достаточно высоким содержанием ароматики (керосин, товарный газойль, легкий газойль, каталитическая флегма), а также дегти и их дистилляты, получаемые при термической переработке сланцев, бурых углей и торфа, содержащие ароматические углеводороды, а также некторые сернистые соединения циклического строения.

Синтезированы, исследованы и внедрены в промышленность вещества типа ДС-РАС (детергент Советский — рафинированные алкиларилсульфонаты). Они являются водорастворимыми поверхностно-активными веществами анионного типа, обладающими моющими, смачивающими и ингибирующими свойствами. Эти свойства определяются органической частью, зависящей от состава исходного сырья и метода его переработки, а также от катиона солей, получаемых из сульфокислот.

Технология получения поверхностно-активных веществ из ароматики нефтяных и других дистиллятов заключается в суль-

фировании исходного продукта серным ангидридом, серной кислотой, в экстракции, промывке, нейтрализации и получении готового продукта в виде сиропа, пасты или порошка. Разработаны два метода сульфирования ароматики из дистиллятов: сульфирование на смесь сульфокислот и сульфирование, дифференцированное на сульфокислоты, растворимые в углеводородной среде (контакт) и нерастворимые (кислый гудрон). Сульфирование по первому способу значительно повышает выходы ДС-РАС (например, из газойля каталитического крекинга, содержащего до 40% ароматических углеводородов, 35% активного вещества на исходное сырье).

Сульфирование сернистых дистиллятов, помимо удаления ароматических углеводородов, позволяет получать высокоочищенный от серы дистиллят, испытания которого показали, что он может найти применение в качестве моторного топлива и для химической переработки на поверхностно-активные вещества (сульфонол, жирные и оксикислоты).

Было применено экстракционное извлечение поверхностно-активных веществ из сульфированной полярной (активной) нефти, изопропиловым спиртом, из которого в дальнейшем путем рафинации получали олеофильный (маслорастворимый) продукт ГСН, обладающий высокой активностью на границе с водой и являющийся хорошим эмульгатором для получения смазок.

Так как соли высокомолекулярных нефтяных сульфокислот — поверхностно-активные вещества анионного типа, способные растворяться в углеводородных средах и изменять их свойства, то получение олеофильных поверхностно-активных веществ было осуществлено также и следующим путем: различные дистиллятные масла, получаемые из нефти после серноокислотной очистки, экстрагировали растворителями с последующей обработкой экстрактов нейтрализующими основаниями; полученные сульфонаты выделяли и очищали.

В качестве источника получения олеофильных сульфонатов были исследованы и различные дистилляты дегтей, получающихся в промышленных процессах термической переработки угля, сланца и торфа.

СИНТЕЗ ЭТАЛОННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИГРОИНО-КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ, 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНЫ

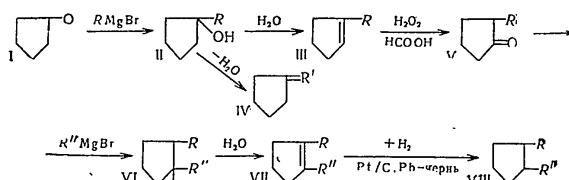
А. А. Мельников, А. Ф. Плато

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Исследование индивидуального состава бензинов ряда отечественных нефтей показало, что в последних содержатся циклопентановые углеводороды с одним, двумя и тремя заместителями. Количество синтезированных до настоящего времени 1, 2-дизамещенных циклопентановых углеводородов невелико: это цис- и транс-изомеры 1, 2-диметил-, 1-метил-2-этил-, 1, 2-диэтил-, 1-метил-2-н. пропил-, 1-метил-2-н. бутил- и 1, 2-дифенилциклопентана.

Нами синтезированы 1-этил-2-н. пропил-, 1-этил-2-н. бутил- и 1, 2-ди-н. бутилциклопентаны, которые были разделены на цис- и транс-изомеры. Кроме того, были получены 1-метил-2-фенил- и 1-этил-2-фенилциклопентаны, выделенные только в виде транс-изомеров.

С целью получения конечных углеводородов высокой степени чистоты, которые могли бы служить эталонами при исследовании нефтей, схема синтеза была избрана такой, чтобы исключить возможность получения в конечной стадии изомеров с иным положением заместителей, а именно:



где $R = C_2H_5$ $R' = CHCH_3$ $R'' = n.C_3H_7, n. C_4H_9, C_6H_5$
 $R = n.C_3H_7$ $R' = CHCH_2CH_3$
 $R = n.C_4H_9$ $R' = CHCH_2CH_2CH_3$ $R'' = n.C_4H_9$
 $R = C_6H_5$ $R'' = CH_3$
 $R = CH_3$ $R'' = C_6H_5$

С той же целью проводилась тщательная очистка на всех стадиях.

Установлено, что при дегидратации 1-алкилциклопентанов-1 (II) насыщенным раствором щавелевой кислоты образуются не только непредельные углеводороды с двойной связью в цикле (III), как это обычно принималось, но и углеводороды с семциклической двойной связью (IV) в соотношении примерно 7:1. Исследование спектров комбинационного рассеяния подтвердило их структуру. Сопоставление констант 1-алкилциклопентанов-1 (III) и алкилиденциклопентанов (IV) показывает что разность температур кипения с увеличением длины боковой цепи резко уменьшается.

При окислении 1-алкилциклопентанов-1 (III) надмуравьиной кислотой в одну стадию были получены 2-алкилциклопентаноны-1 (V) с выходом 66—67% от теоретического. В других условиях обработки продуктов окисления были получены моноформаты 1-алкилциклопентандиолов-1, 2 с выходом 46—62% от теоретического, которые при гидролизе дают 1-алкилциклопентандиолы-1, 2 с выходом 90—98% от теоретического.

Были получены также 2-алкилциклопентаноны-1 (V) дегидратацией 1-алкилциклопентандиолов-1, 2 с выходом 76—83% и при отщеплении муравьиной кислоты от моноформатов гликолей в кислой среде с выходом 71—82% от теоретического.

При окислении 1-алкилциклопентанов-1 наряду с 2-алкилциклопентанонами-1 образуется также 4—5% непредельных алкилциклопентанонов; кроме того, происходит расщепление цикла с образованием кетокислот (2,5—14,2% от теоретического), причем с увеличением длины боковой цепи 1-алкилциклопентана-1 выход кетокислот повышается.

При окислении 1-фенилциклопентана-1 в более жестких условиях выход соответственного кетона уменьшается до 37%, а выход кетокислоты возрастает до 30% теоретического.

Из 2-алкил- и 2-фенилциклопентанов-1 и алкилмагнийгалогенидов были получены 1, 2-диалкил- и 1-алкил-2-фенилциклопентанолы-1 (VI) с выходом 50—72% (смесь цис- и транс-изомеров). Дегидратацией этих спиртов были получены непредельные углеводороды (VII) (смесь изомеров с различным положением двойной связи).

Гидрированием двузамещенных циклопентенов на холоду в присутствии Pt-угля и Pd-черни были получены 1, 2-диалкилциклопентаны и 1-алкил-2-фенилциклопентаны (VIII). Первые разделены на цис- и транс-изомеры путем перегонки в вакууме на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Цис- и транс-изомеры образовались в соотношении примерно 1:5. 1-алкил-2-фенилциклопентаны получены только в виде транс-изомера.

Конфигурация полученным изомерам приписана согласно правилу Ауверса — Скита.

На основании изучения констант полученных углеводородов следует, что разности температур кипения, плотностей и показателей преломления цис- и транс-изомеров с увеличением молекулярного веса уменьшаются.

Правильность выбранной схемы синтеза и методов очистки подтверждается степенью чистоты полученных препаратов, равной, например, для 1, 2-ди-н. бутилциклопентана 99,75%.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НЕФТЕЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

Д. П. Зульфугарлы

(Азербайджанский государственный университет им. С. М. Кирова, Баку)

Сущность процесса накопления в нефти химических элементов, получивших название «микроэлементов» (и образующих нефтяную золу), а также форма связи их с органическими компонентами нефти полностью еще не выяснены.

Познание природы соединений, в виде которых микроэлементы находятся в нефтях, и предложение научно обоснованной гипотезы их происхождения имеют важное значение и могут в дальнейшем осветить некоторые вопросы генезиса нефти.

Перечисленные выше соображения побудили нас более десяти лет заниматься исследованием микроэлементов нефтей Азербайджана, взятых из различных стратиграфических свит и горизонтов продуктивной толщи.

Результаты наших исследований показали, что в нефтях Азербайджана содержатся представители почти всех групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева: постоянно присутствуют Na, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ti, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; наиболее часто встречаются K, Sn, Mo; встречаются реже Li, Be, Cd, Ga.

Нефти Азербайджана бедны указанными элементами — их суммарное содержание составляет не более 80—85% нефтяной золы. В то же время в некоторых других нефтях, например в палеозойских нефтях Урало-Поволжья, только сумма V_2O_5 , NiO и CuO составляет более 50% золы.

Результаты исследования различных нефтей позволяют прийти к выводу, что основная масса элементов, составляющих нефтяную золу, и в первую очередь ванадий, никель, кобальт, медь, марганец, так же как и некоторые другие гетероатомы нефти (например, азот, сера), связана с органическими компонентами нефти.

На связь микроэлементов нефти с ее органическими компонентами указывает также наблюдаемый определенный порядок в их содержании. Так, в палеозойских нефтях Урало-Поволжья

ванадия больше, чем никеля, а в третичных нефтях Азербайджана, наоборот, никель преобладает над ванадием.

Представляет большой интерес тот факт, что микроэлементы, входящие в состав нефтяной золы, обладают большим коэффициентом обогащения, чем содержащиеся в земной коре (кларки). Так, содержание ванадия в золе нефти может превышать его кларк в 2000 раз, никеля — в 1000 раз, меди — в 50 раз, кобальта — в 30 раз и т. д. Правда, довольно значительные коэффициенты обогащения микроэлементов наблюдаются и в золе каменных углей. Однако, несмотря на то, что в обогащении углей микроэлементами могут участвовать и инфильтрационные процессы, коэффициенты обогащения углей никогда не достигают таких больших значений, как в нефтях.

При изучении формы соединений микроэлементов нефтей играет большую роль выяснение следующего вопроса: в виде каких металлоорганических соединений содержатся микроэлементы в нефти?

Достоверно известно, что в нефтях содержатся металло-порфириновые комплексы, в частности, ванадиево-порфириновые и железно-порфириновые комплексы.

Имеющиеся данные указывают на то, что как никелево-порфириновые комплексы, так и порфириновые комплексы ванадия связаны с биохромами исходных организмов. Эти комплексы образовались в нефтематеринской породе в результате замещения магния (и железа) в ядрах биохромов ванадием и никелем. Возможность такого замещения доказана экспериментально.

Ванадий и никель, замещавшие магний (и железо), находились в морском иле, который, как указывает А. П. Виноградов, обогащен этими элементами за счет детритов организмов. Таким образом, ванадий, никель, железо (и, возможно, другие элементы) в виде порфириновых комплексов появились еще в нефтематеринской породе в момент образования нефти. Следовательно, ванадий, никель и железо, образующие металло-порфириновые комплексы, а также сами порфирины относятся к исходным нефтематеринским организмам и в этом смысле являются первичными.

Обсуждаемая проблема рисуется нам в следующем виде: детрит исходных нефтематеринских организмов обогащал морской ил содержащимися в этих организмах и выполнявшими в них определенную физиологическую роль ванадием, никелем, железом, кобальтом, марганцем и другими элементами.

Исходные организмы, послеродные остатки которых образовали нефть, в различных геологических провинциях могли быть не идентичными. Одни и те же виды организмов, очевидно, содержали различные количества одного и того же элемента. Нет сомнения, что наряду с другими факторами различие в количе-

ственном элементарном составе организмов играло важную роль в неодинаковой степени обогащения морских илов микроэлементами. Различное же обогащение илов микроэлементами, вероятно, оказалось причиной того, что минеральные компоненты нефтей различных геологических провинций отличаются друг от друга.

В свете указанных выше допущений неодинаковое содержание одних и тех же микроэлементов в различных нефтях (различных регионов и возрастов), видимо, можно объяснить различиями исходных нефтематеринских организмов.

ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СЫРОГО АНТРАЦЕНА И НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБАЗОЛА

Л. П. Кулѣв, В. П. Лопатинский

(Томский политехнический институт)

Использование карбазола как промышленного сырья все еще остается совершенно недостаточным и далеко не соответствует его потенциальным ресурсам.

Наряду с поисками новых путей применения карбазола по-прежнему не утратили своей актуальности и вопросы, связанные с разработкой эффективных и экономически выгодных способов выделения чистых компонентов из сырого антрацена. Из многих способов разделения карбазола и антрацена наиболее рентабельным считается пиридиновый способ. Обладая бесспорными достоинствами, этот способ не лишен, однако, ряда существенных недостатков (высокая токсичность пиридиновых оснований, значительные потери их при регенерации, дефицитность пиридиновых оснований при организации крупнотоннажного производства карбазола и др.). Из химических способов разделения карбазола и антрацена нужно отметить формальдегидный способ, основанный на взаимодействии карбазола и формальдегида с образованием N-оксиметилкарбазола. Это производное карбазола очень хорошо растворимо в большинстве органических растворителей, легко отделяется от антрацена и при кипячении с водными растворами щелочей или при обработке водяным паром нацело разлагается на формальдегид и карбазол. Разработке формальдегидного способа посвящены исследования Михаэля (1923 г.), Б. В. Максорова (1929 г.), Юра и Ода (1940 г.), однако в них отсутствуют многие данные, необходимые для осуществления указанного способа в производственных условиях.

Нами проведено детальное изучение всех стадий процесса, включая регенерацию реагирующих веществ и растворителей, найдены оптимальные условия образования N-оксиметилкарбазола и испытаны некоторые новые катализаторы; хорошие

результаты получены с применением гашеной извести и ее смеси с сульфатом натрия, что может представлять определенный экономический интерес. Регенерация карбазола достигалась путем разложения N-оксиметилкарбазола водными растворами аммиака при кипячении; получающийся при этом уротропин (98%-ный) легко отделяется от карбазола и может быть использован для различных технических целей. Опыты ставились с чистым карбазолом, искусственными смесями его и сырым антраценом Кемеровского коксохимического завода (в последнем случае фенантрен и масла предварительно удалялись ароматическими углеводородами и каменноугольными сольвентами).

По данным укрупненных лабораторных опытов расход основного сырья на 1 т обогащенного антрацена составляет: щелочи (извести или едкого натра) 25—60 кг, формальдегида (40%-ного) 3,1 т, растворителя (метанола) 4,6 т; 95—97% формальдегида утилизируется в виде уротропина, а 95% метанола находится в обороте. По сравнению с пиридиновым формальдегидный способ дает более высокий выход антрацена и карбазола (85—90% и 90—95%) при более высокой чистоте этих продуктов (95—97%-ные).

Разработанный новый вариант формальдегидного способа имеет несомненные преимущества перед другими способами и может представлять интерес для промышленности.

В поисках новых путей применения карбазола нами проведена работа по синтезу некоторых его производных. Из них в первую очередь должны быть отмечены винильные производные карбазола (для получения ионообменных смол и других высокомолекулярных веществ). Учитывая, что исходными продуктами для указанных мономеров могут являться ацетиловые производные карбазола, нами изучены условия синтеза N-ацетил- и 3-ацетилкарбазола. Найдено, что чистый N-ацетилкарбазол с количественным выходом получается при ацилировании карбазола уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка или фосфорной кислоты. Разработаны условия прямого синтеза 3-ацетилкарбазола из тех же исходных веществ. Значительный интерес могут представлять также дезинфекционные средства и кишечно-контактные инсектициды на основе полученных нами производных N-оксиметилкарбазола и 3-амино-2-меркаптокарбазола. По предварительным данным, они обладают высокой токсичностью для некоторых насекомых и сильным бактерицидным действием.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,1-ДВУЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

С. И. Хромов, Е. С. Балепова, П. А. Седова,
Б. А. Казанский

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Одной из составных частей нефти являются 1,1-диалкилциклогексаны. Так, при изучении химического состава бензинов прямой гонки главнейших месторождений Советского Союза было установлено присутствие во всех изученных бензинах 1,1-диметилциклогексана, 1,1,3-триметилциклогексана и т. д. Синтетически довольно трудно доступны 1,1-двузамещенные гомологи циклогексана, и их каталитические превращения относительно мало изучены, в то же время исследование каталитических превращений этих углеводородов представляет определенный интерес для углубления наших знаний в области катализа нафтеновых углеводородов.

До настоящего времени наибольший интерес со стороны ряда исследователей был проявлен к вопросу поведения 1,1-диалкилциклогексанов в условиях дегидрогенизационного катализа.

В изучении этого вопроса определенный вклад внесли исследования как русских ученых (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский), так и иностранных (Линстед, Ружичка).

Нами проведены исследования по каталитическим превращениям в условиях дегидрогенизационного катализа следующих 1,1-двузамещенных углеводородов ряда циклогексана: 1-метил-1-этилциклогексана, 1-метил-1-пропилциклогексана, 1-метил-1-бутилциклогексана, 1,1-диэтилциклогексана, 1-этил-1-пропилциклогексана, 1-метил-1-циклопентилциклогексана, 1,1'-диметилдидциклогексана и 1-метил-1-фенилциклогексана.

Выявлены некоторые закономерности в поведении гем-двузамещенных циклогексановых углеводородов в условиях дегидрогенизационного катализа. Было показано, что наличие четвертичного атома в цикле исследуемых углеводородов обуславливает известную устойчивость их при дегидрогенизационном

катализе. С ростом числа углеродных атомов в алкильном радикале увеличивается относительная устойчивость молекулы 1,1-двузамещенных циклогексанов к каталитическим превращениям.

Каталитическая дегидрогенизация гем-двузамещенных циклогексанов, как правило, не идет до конца: во всех случаях остаются не измененными от 25 до 50% исходного углеводорода. Исключением является 1,1'-диметилдидецилциклогексил, который в условиях опыта почти нацело претерпел превращение с образованием в качестве главного продукта реакции толуола. Это поведение 1,1'-диметилдидецилциклогексина, столь отличное от поведения других изученных нами двузамещенных циклогексанов, обусловлено, по-видимому, особенностью строения этого углеводорода — наличием двух смежных четвертичных углеродных атомов в двух шестичленных циклах симметрично построенной молекулы углеводорода.

Установлено, что 1,1-двузамещенные циклогексаны при их проведении над платинированным углем при 320° претерпевают дегидрогенизацию с одновременным отщеплением как водорода, так и одного из радикалов, находящегося при четвертичном атоме углерода цикла. При этом предпочтительнее отщепляется тот радикал, который имеет меньшее число углеродных атомов. Освобождающиеся при катализе углеводородные радикалы в главной своей массе гидрируются до соответствующих алканов, но отчасти алкилируют ароматические углеводороды, образуя при этом *o*-диалкилбензолы и в меньшей степени *m*-дизамещенные бензолы.

С наибольшей легкостью протекает метилирование толуола до ксилолов. При благоприятных условиях (длина углеродной цепи заместителя, нахождение заместителей в *o*-положении) образующиеся при катализе моно- и диалкилбензолы претерпевают при катализе дегидроциклизацию, в результате чего образуются конденсированные ароматические углеводороды (нафталин из бутилбензола или *o*-диэтилбензола, α -метилнафталин из *o*-этилпропилбензола и флуорен из *o*-толилбензола).

Изучены каталитические превращения 1,1-диметилциклогексана, 1-метил-1-этилциклогексана, 1-метил-1-пропилциклогексана, 1-метил-1-бутилциклогексана и 1-метил-1-фенилциклогексана на алюмосиликатном катализаторе при 350—500°. Каталитические превращения 1-метил-1-алцилциклогексанов на алюмосиликатном катализаторе при 500° протекают с образованием в основном ароматических и — в меньшей мере — нафтеновых (гекса- и пентаметиленовых), а также парафиновых углеводородов. Из ароматических углеводородов в продуктах катализа неизменно присутствуют: бензол, толуол, ксилолы, и триметилбензолы.

Образование бензола в катализе свидетельствует о том, что при проведении 1-метил-1-алкилциклогексанов над алюмосиликатным катализатором происходит одновременный отрыв двух алкильных групп от четвертичного атома углерода в исходном углеводороде, что вначале приводит к получению циклогексана, а затем, в результате дегидрогенизации последнего, — к бензолу. При катализе 1-метил-1-алкилциклогексанов над алюмосиликатом, по-видимому, также протекает отщепление и одной алкильной группы, в результате чего через первоначальную стадию образования метилциклогексана получается толуол, который затем метилируется, давая ксилолы и триметилбензолы.

Циклогексан и метилциклогексан под влиянием алюмосиликатного катализатора, по-видимому, претерпевают изомеризацию цикла, что приводит к образованию метилциклопентана и диметилциклопентанов, а последние в результате гидрогенолиза дают парафиновые углеводороды.

В случае 1-метил-1-фенилциклогексана процесс каталитических превращений над алюмосиликатным катализатором протекает с большей легкостью, чем для 1-метил-1-алкилциклогексанов. Уже при 350° этот углеводород при проведении над алюмосиликатным катализатором в значительной своей массе распадается, образуя бензол и метилциклогексан как основные продукты реакции. В меньшей степени имеют место вторичные процессы — дегидрогенизация циклогексана в толуол и изомеризация в диметилциклогексаны. В малом количестве при катализе образуются и парафиновые углеводороды.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ДЕФЕКТΟΣКОПИИ МЕТАЛЛОВ

Л. Д. Меликадзе

(Институт земли им П. Г. Меликишвили АН ГрузССР, Тбилиси)

Исследованием ароматических углеводородов высокомолекулярных фракций нефтей установлено содержание в них флуоресцирующих желто-зеленым и сине-фиолетовым цветом соединений

Используя комплексный метод разделения (вакуумную фракционную разгонку, селективное растворение, адсорбционную хроматографию и кристаллизацию), из высокомолекулярной ароматики нефти мы выделили кристаллические и жидкие компоненты, из которых одни флуоресцируют интенсивно сине-фиолетовым, а другие — желто-зеленым цветом.

Из кристаллических компонентов выделены следующие три углеводорода, которые по интенсивности флуоресценции не уступают кристаллическому азотнокислому уранилу.

1) Белого цвета кристаллическое вещество, флуоресцирующее голубым цветом. Молекулярный вес 299, температура плавления 235°. Пикрат из бензольного раствора красно-оранжевый с температурой плавления 140°. Эмпирическая формула — $C_{23}H_{20}$. При нагревании в капилляре до 300° изменяется.

2) Белое кристаллическое вещество, флуоресцирующее фиолетовым цветом. Молекулярный вес 316, температура плавления 199°. Пикрат из бензольного раствора красного цвета с температурой плавления 134°. Эмпирическая формула — $C_{25}H_{18}$. При нагревании в капилляре до 300° изменяется.

3) Желтое кристаллическое вещество, флуоресцирующее желто-зеленым цветом. Молекулярный вес 459, температура плавления 316—318°. Пикратов не образует. Эмпирическая формула — $C_{36}H_{28}$.

Сравнительно низкая стабильность этих соединений по отношению к нагреванию, отличающая их от истинно ароматических полициклических углеводородов, дает основание пред-

полагать, что они содержат наряду с ароматическими кольцами термически нестабильные структурные элементы. Спектральное исследование этих веществ, проведенное Х. И. Мамедовым, показало, что ароматическая часть кольчатой системы первых двух соединений содержит структуру хризена, а третья — бензохризена. Природа других структурных элементов кольчатой системы пока не известна.

Жидкие компоненты также являются углеводородами ароматической природы и аналогично указанным кристаллическим веществам интенсивно флуоресцируют сине-фиолетовым и желто-зеленым цветом.

Исследованием флуоресцирующих желто-зеленым цветом ароматических углеводородов нефти установлена возможность использования их в качестве флуоресцирующих компонентов испытательной жидкости для флуоресцентной дефектоскопии.

Изучение распределения флуоресцирующих желто-зеленым цветом жидких углеводородов по узким масляным фракциям различных нефтей показало, что содержание их растет с увеличением молекулярного веса фракции. Максимальное количество их содержится в нефтях нафтено-ароматической природы, характеризующихся высокой ароматичностью масляных фракций. В связи с этим полученная из норийской нефти высокомолекулярная масляная фракция (с молекулярным весом 450) также флуоресцирует желто-зеленым цветом, так как содержит до 40% указанных соединений.

Это позволило рекомендовать указанную фракцию норийской нефти в качестве флуоресцирующего компонента испытательной жидкости.

Испытания в флуоресцентной дефектоскопии на машиностроительных заводах и в соответствующих институтах полученной в производственных условиях фракции, названной «Нориллом», подтвердили эффективность ее использования в качестве флуоресцирующего компонента испытательной жидкости.

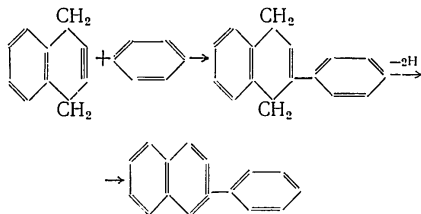
«Норилл» обладает желто-зеленой флуоресценцией и удовлетворяет остальным требованиям дефектоскопии.

СИНТЕЗЫ МОДЕЛЬНЫХ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ
СОСТАВА C_{16} — C_{25} НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Р. М. Лагидзе

(Институт химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР, Тбилиси)

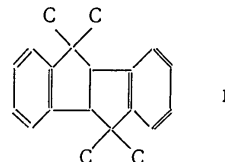
Ранее нами было показано, что из двух продуктов, полученных алкилированием бензола диацетатом 2-бутин-1,4-диола в присутствии безводного $AlCl_3$, углеводород с температурой плавления 102 — 103° является 2-фенилнафталином, а кетон состава $C_{21}H_{14}O$ — β -ацетилтетралином. На основании этих фактов, подтвержденных несколькими авторами в различных странах, предложена схема механизма реакции образования 2-фенилнафталина, в соответствии с которой постулируется возникновение неустойчивого промежуточного соединения с тройной связью в цикле:



Недавно нам удалось, одновременно с проф. Хенкоком (Reed College, Portland 2, Oregon, USA), доказать высказанное предположение, что полученный нами впервые в 1952 г. продукт алкилирования бензола диацетатом тетраметилбутидиола с темп. пл. 83 — 84° идентичен с 5,5,10, 10-тетраметил-4в,5,9в10-тетрагидроинденом (2,1-а) инденом (I), полученным также в

112

Торонтском университете Смиттом и Райтом в 1954 г. другим путем:



В дальнейшем алкилированием диацетатами в аналогичных условиях бензола оксизопропилоксициклогексил-ацетиленом, 1,1-этиленбисциклопентанола и ди-(1-окси)-циклогексил-ацетиленом были получены циклические углеводороды соответственно $C_{23}H_{26}$ с темп. пл. 176° (II), $C_{18}H_{20}$ с темп. пл. 83 — $83,7^\circ$ (III) и $C_{20}H_{24}$ с темп. пл. 188 — 189° (IV).

Все синтезированные таким путем углеводороды по химическому поведению сходны между собой и обладают вполне характерными и весьма похожими друг на друга спектрами поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Дегидрированием углеводородов (I) и (II) над Pd/c при 300° в течение 8—10 часов был получен один и тот же углеводород с темп. пл. 216 — 217° . Окислением (I) и (II) хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте выделен идентичный продукт, кислородсодержащее вещество нейтрального характера с темп. пл. 203 — 204° . Эти факты подтверждают, что в структурном отношении углеводороды (I) и (II) являются аналогами.

Распространением указанных реакций на некоторые другие γ -ацетиленовые гликоли и использованием наряду с бензолом толуола, ксилола, этилбензола и кумола были синтезированы десять новых углеводородов, химическое и спектральное исследование которых позволяют приписать им строение, аналогичное углеводородам (I).

Таким образом, показана принципиальная возможность включения γ -ацетиленовых гликолей в виде их уксуснокислых эфиров в орбиту синтезов Фриделя — Крафта.

Этим путем синтезировано десять новых полициклических углеводородов состава C_{16} — C_{25} , представляющих интерес в качестве модельных соединений соответствующих нефтяных фракций и как полупродукты синтеза некоторых аналогов важных биологически активных веществ.

ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ КАРБАМИДА

В. В. Клименок

(Уфимский нефтяной институт, Черниковск, Баш. АССР)

Работами, проведенными в лаборатории физической химии Уфимского нефтяного института, показана возможность эффективной депарафинизации дистиллятов восточных парафинистых нефтей водным раствором карбамида без добавки каких-либо органических полярных растворителей.

Из дизельной фракции (210—350°) с температурой застывания —10° можно получить зимнее дизельное топливо с температурой застывания —45° и выходом 81% и арктическое дизельное топливо с температурой застывания —60° и выходом 77%. Из второй масляной фракции АВТ с температурой застывания +8° при глубокой депарафинизации может быть получен продукт с температурой застывания —38° с выходом 74%; из третьей масляной фракции АВТ с температурой застывания +33° при глубокой депарафинизации — продукт с температурой застывания —18° с выходом 82%.

Депарафинизация нефтяных дистиллятов карбамидом основана на способности его образовывать с нормальными парафиновыми углеводородами кристаллические комплексные соединения — урпарафины, которые могут быть отделены от депарафината.

Взаимодействие парафинов нефтяного дистиллята с водным раствором карбамида при перемешивании протекает с характерным индукционным периодом, величина которого зависит главным образом от содержания смолистых веществ и при большем содержании смол может достигать нескольких часов. Удалением смол индукционный период можно снизить практически до нуля. Тормозящее действие смол объясняется их поверхностно-активными свойствами.

Эффективное снижение индукционного периода может быть достигнуто также введением «затравки» — небольшого количества комплекса от предыдущего опыта — и увеличением интенсивности перемешивания.

В условиях непрерывного поточного процесса роль затравки играет ранее образовавшийся комплекс, неизбежно попадаю-

щий в результате перемешивания в последующие порции сырья, и поэтому в предварительной очистке сырья от смол нет необходимости.

Для достижения глубокой депарафинизации необходимо большое количество карбамида. Показано, что карбамид может быть введен в реактор в виде концентрированной суспензии (пульпы). При интенсивном перемешивании растворение карбамида даже в холодной пульпе идет со скоростью, обеспечивающей быстрое комплексообразование. Например, при 1500 оборотах мешалки в минуту и температуре 20° образование дизельного топлива с температурой застывания —60° происходит в течение двух минут. Поэтому отпадает необходимость в больших реакторах, которые являются обязательными при использовании горячих насыщенных растворов карбамида.

Продукт, образующийся при взаимодействии нефтяной фракции с водным раствором карбамида, представляет собой сложную микрогетерогенную систему, состоящую из кристалликов комплекса, водного раствора карбамида и депарафинизированной фракции. Отделение депарафината от комплекса может быть достигнуто двумя путями: фильтрованием под большим давлением (прессованием на вальцах) и экстракцией неполярными растворителями. Прессованием извлекается 90—95% депарафината. Экстракцией достигается полное извлечение депарафината.

Регенерация карбамида достигается разложением комплекса при нагревании. Температура разложения определяется соотношением воды и карбамида. Она не должна превышать 70—80°, так как при более высокой температуре уже в заметной степени идет гидролиз карбамида. При охлаждении раствора карбамида, отделенного от парафинов, получается карбамидная пульпа, которая может быть повторно использована для комплексообразования.

Парафины, выделенные из нефтяных дистиллятов в процессе карбамидной депарафинизации, могут являться вторым целевым продуктом, если они будут очищены от смолистых и ароматических соединений. Смолы попадают в парафины в результате адсорбции на кристаллах комплекса, а ароматические углеводороды — в результате захвата при комплексообразовании ароматических углеводородов с длинными боковыми неразветвленными цепями.

Удаление смол и ароматических углеводородов легко достигается адсорбционной очисткой на таких адсорбентах, как силикагель или синтетический алюмосиликат.

При получении зимнего дизельного топлива депарафинизацией восточных парафинистых нефтей одновременно может быть выделено до 19% чистых парафинов.

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПАРАФИНОВ

П. Г. Иголиц, М. Г. Митрофанов, И. Д. Десятова,
В. И. Завидов

(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)

Практическая возможность получения нафтеновых кислот методом окисления естественных циклопарафинов освещена в литературе недостаточно. Это объясняется, по-видимому, теми специфическими трудностями, с которыми исследователям приходится встречаться при разделении полученного оксидата.

На периодических и непрерывно действующих аппаратах при температуре от 100 до 135° в присутствии марганцевых солей карбоновых кислот была окислена фракция 200—300°, очищенная от ароматических и парафиновых углеводородов и имевшая свойства: температура застывания —71°, показатель лучепреломления 1,4710, молекулярный вес 204, среднее число колец в молекуле 1,67, содержание углерода в циклических нафтеновых структурах 58,5%, а в боковых алифатических цепях — 41,5%.

Окисление сырья с указанными свойствами показало, что состав продуктов окисления находится в большой зависимости от температуры процесса. В частности, ее повышение вызывает рост концентрации в продуктах реакции нерастворимых в петролейном эфире кислородсодержащих соединений, скорость образования которых при этих условиях процесса растет значительно интенсивнее, чем скорость образования нафтеновых кислот, что подтверждается следующими данными:

Температура процесса, °С	Отношение выхода кислородсодержащих продуктов, нерастворимых в петролейном эфире, к нафтеновым кислотам
100	1,68
110	1,24
117	1,05
135	0,65

116

Влияние на показатели процесса времени окисления менее значительно; оно сказывается больше всего на количестве получаемых продуктов окисления, а не на их соотношении.

После обработки перманганатом растворимых в петролейном эфире кислот и последующей очистки их через свинцовые соли были получены кислоты, свойства которых весьма близки к естественным нафтеновым кислотам, содержащимся в керосиновом дистилляте доссорской масляной нефти.

Наименование показателей	Наименование кислот	
	синтетические	из керосинового дистиллята доссорской нефти
Удельный вес, d_4^{20}	1,013	0,9972
Кислотное число	240	260
Число омыления	20	218
Молекулярный вес	216	218
Показатель лучепреломления, n_D^{20}	1,4768	1,4829
Иодное число	3,8	2,6

Для выяснения принадлежности выделенных кислот к ряду нафтеновых был применен метод Н. Д. Зелинского, заключающийся в превращениях по схеме: кислоты → эфиры → спирты → йодоры → углеводороды.

Поведение кислот при их очистке через свинцовые соли, а также их превращения по схеме Н. Д. Зелинского показали идентичность синтетических нафтеновых кислот с естественными.

В процессе окисления нафтеновых углеводородов образуются также эфиры, выход которых примерно в три раза меньше, чем кислот. Основной особенностью этих эфиров является то, что они после их омыления и обработки образовавшегося мыла петролейным эфиром (который, как известно, хорошо извлекает неомыляемые и спирты) снова дают эфиры, как только к мылу, полученному на их основе, добавлена минеральная кислота. Это свидетельствует о том, что рассматриваемые эфиры образуются из продуктов окисления, в молекулах которых имеется по две функциональные группы — карбоксильная и гидроксильная.

Выделенные эфиры характеризовались следующими свойствами: число омыления — 60 мг КОН на 1 г продукта, удельный вес, d_4^{20} — 0,9963, показатель лучепреломления, n_D^{20} — 1,4845.

СОЧЕТАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ С ИЗБИРАТЕЛЬНЫМ ГИДРИРОВАНИЕМ ПРИ АНАЛИЗЕ ДИСТИЛЛЯТОВ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Н. П. Мельникова, А. З. Дорогочинский,
О. И. Светозарова

(Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт)

Отличительной особенностью дистиллятов, полученных при вторичных процессах, является, как известно, присутствие в их составе непредельных углеводородов. При этом непредельные углеводороды могут содержаться в дистиллятах в виде самых разнообразных структурных групп.

Для установления состава структурных групп непредельных углеводородов может быть использовано хроматографическое разделение дистиллятов вторичного происхождения в сочетании с избирательным гидрированием находящихся в них непредельных углеводородов.

В работе адсорбционный метод был применен для исследования широких дистиллятных фракций вторичного происхождения: пресс-дистиллятов термокрекинга, дистиллятов деструктивной перегонки, полученных при переработке мазута и гудрона, и других дистиллятов.

Хроматографическое разделение указанных продуктов осуществлялось на трехступенчатой двухметровой колонке. В качестве адсорбента применялся специально приготовленный силикагель марки АСМ с активностью 11,5—11,7 мл на 100 г адсорбента. Скорость фильтрации поддерживалась все время постоянной на уровне 15 мл/час. Пробы отбирали одинаковыми порциями; затем пробы с практически одинаковыми показателями лучепреломления сливали вместе, при этом образовывались пять фракций.

В первой фракции полностью отсутствовали непредельные углеводороды, в остальных — они имелись в различных количествах.

Для выяснения состава структурных групп непредельных углеводородов, содержащихся во второй, третьей, четвертой и

118

пятой фракциях, каждая из них была подвергнута избирательному гидрированию. Избирательное гидрирование, обеспечивающее только насыщение непредельных связей, не затрагивая ароматического кольца, осуществлялось на алюмокобальт-молибденовом катализаторе. Условия гидрирования были следующими: давление 40—50 атм, температура 380° и объемная скорость 0,5 час⁻¹.

Проведенное избирательное гидрирование каждой фракции позволило выяснить характер распределения структурных групп непредельных углеводородов в каждой фракции.

В первой основной фракции, значительной по выходу (48—50% от исходного дистиллята), концентрируются лишь парафиновые и нафтенные углеводороды и отсутствуют полностью ароматические и олефиновые углеводороды.

Во второй фракции, являющейся промежуточной и небольшой по выходу (до 8—10% от исходного дистиллята), содержатся олефины, парафиновые и нафтенные углеводороды и отсутствуют ароматические углеводороды и ароматические углеводороды с непредельной боковой цепью.

Третья фракция (выход 19—20%) состоит почти нацело из олефинов (92—96%), причем ароматические углеводороды с непредельной боковой цепью попадают в эту фракцию лишь в незначительных количествах (около 3% на фракцию).

В четвертой фракции, также являющейся промежуточной и небольшой по выходу (7—9% от исходного дистиллята), концентрируются только ароматические и непредельные углеводороды и отсутствуют парафиновые и нафтенные углеводороды. Основное место в этой фракции занимают непредельные углеводороды (75—92% на фракцию), причем они являются или циклоолефинами или боковой цепью циклических соединений (ароматических или нафтенных).

Пятая фракция (выход 16—19%) также нацело состоит из ароматических углеводородов, причем содержание ароматических углеводородов достигает 80%, а непредельные углеводороды являются боковой цепью нафтенных или ароматических углеводородов.

Показана эффективность сочетания хроматографического разделения дистиллятов вторичного происхождения с избирательным гидрированием выделенных фракций.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФЕНОЛОВ
СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ ЧЕРЕМХОВСКИХ
УГЛЕЙ И ЕЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОГЕНИЗАТА
И ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИХ
НА ЦЕННЫЕ НИЗШИЕ ФЕНОЛЫ**

М. К. Дьякова, А. Б. Воль-Эпштейн,
И. А. Давтян, М. И. Жарова

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

В широкой фракции смолы черемховских углей и ее жидкофазного гидрогенизата содержатся значительные количества высококипящих фенолов с температурой кипения 230—320°, пути использования которых мало изучены. Нами исследована структура этих фенолов и показана возможность гидрогенизационной переработки части их в фенол, крезолы и ксиленолы.

В основу работы по установлению структуры высших фенолов был положен метод исчерпывающего гидрирования их до нафтеновых углеводородов в условиях, при которых процессы разложения продуктов гидрогенизации были сведены до минимума (катализатор $WS_2 + NiS + Al_2O_3$, температура 370—380°, начальное давление в автоклаве 140 атм). Структура полученных насыщенных углеводородов была определена методами n, d, M и комбинационного рассеяния света и сопоставлена с физико-химическими свойствами узких фракций исследуемых фенолов.

Показано, что основную массу продуктов гидрирования фенольных фракций составляют гидриндан, декалин и их гомологи.

С помощью кольцевого анализа ориентировочно установлено, что высшие фенолы среднетемпературной смолы черемховских углей с температурой кипения 230—280° содержат примерно 43% бициклических фенолов — инданола, нафтолов и их гомологов, а высшие фенолы из жидкофазного гидрогенизата с температурой кипения 230—320° этой же смолы содер-

жат 67% бициклических фенолов этих же рядов, включая частично гидрированные соединения.

Указанные значения содержания бициклических фенолов занижены вследствие наличия среди исследованных с помощью кальциевого анализа углеводородов гидриндана и его гомологов. По уточненным данным, содержание бициклических фенолов в высших фенолах жидкофазного гидрогенизата составляет около 80%.

Исследования по гидрогенизационному превращению высших фенолов из среднетемпературной смолы черемховских углей и ее жидкофазного гидрогенизата проводились как в автоклавах, так и на проточной установке. Выяснено, что для получения низших фенолов с температурой кипения до 230° пригодны высшие фенолы с температурой кипения 230—255°, составляющие 30—35% от суммарных высших фенолов, содержащихся в дистиллятах смолы и ее жидкофазного гидрогенизата с температурой кипения 230—320°.

При полной переработке указанных фенолов под давлением 50—100 атм, температуре 475°, объемной скорости 1 л/л/час, над катализатором $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (содержание железа 1%), подаче 1000 л водорода на 1 л сырья (соотношение исходных и возвратных высших фенолов от предыдущего цикла 1 : 1) получаются следующие выходы продуктов:

	В расчете на фенолы смолы, %	В расчете на фенолы жидкофазного гидрогенизата, %
Фенол, крезолы и ксиленолы	57,4	39,4
Нейтральные масла	20,2	35,8
Вода	11,7	7,9
Кокс	0,7	4,7
Газ и потери	12,2	13,9
Расход водорода	2,2	1,7

Гидрогенизационная переработка высших фенолов сопровождается отложением кокса на катализаторе и падением его активности и должна осуществляться в виде сменного-циклического процесса с периодической регенерацией катализатора выжигом кокса кислородом воздуха.

Лучшие выходы низших фенолов при переработке высококипящих фенолов из смолы, как показало исследование структуры высших фенолов, объясняются существенно меньшим содержанием в них бициклических фенолов по сравнению с соответствующими фенолами жидкообразного гидрогенизата. Высокое содержание бициклических фенолов в фенольных фракциях с температурой кипения выше 250—255°, достигающее 80%, обуславливает нецелесообразность их гидрогенизационной переработки в фенол, крезолы и ксиленолы.

О СИНТЕЗЕ НЕГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ В ТОРФАХ

К. К. Лебедев

(Центральный научно-исследовательский лесохимический институт,
Химки, Моск. обл.)

Известно, что процентное содержание негидролизующих веществ в торфе с глубиной залегания увеличивается. Это явление принято объяснять вымыванием нестойких компонентов разлагающейся растительной массы, вследствие которого и растет относительное количество более стойких компонентов, в первую очередь так называемого «лигнина». Такая трактовка процессов, протекающих в торфяной залежи, лежит в основе лигниновой теории образования гумусовых углей.

Между тем накопление негидролизующих веществ наблюдается и при искусственном торфообразовании в лабораторных условиях, когда вымывание вообще исключено (Н. М. Белюкова, Е. В. Кондратьев и М. И. Костине, — Шпрингер и Ленер). Подобные факты заставляют усомниться в том, что накопление лигнина в торфах объясняется ростом лишь относительных его количеств, и делают весьма вероятным предположение о синтезе новых лигниноподобных веществ, образующихся в глубине болота.

В химии торфа принято называть негидролизующий остаток лигнином, но он включает, кроме лигнина, кутин, суберин, споринины, поленины. Ввиду особой стойкости этих веществ, И. М. Курбатов предлагал оценивать по их процентному содержанию в торфе «степень минерализации органических веществ растительных остатков, образовавших данный вид торфа».

Так как образование кутина в глубине торфяных залежей исключено, соотношения кутина и лигнина могут косвенно указать на процессы, идущие в негидролизующем комплексе торфа. Наиболее показательным для этого оказался корневищно-осоковый торф. Было исследовано восемь образцов последнего, взятых из пластов разной глубины и различной степени разложения. Выделение кутина производили окисле-

нием негидролизующего остатка перекисью водорода в аммиачном растворе по Кеннгу.

Содержание веществ группы кутина в корневищно-осоковом торфе

Степень разложения, %	№ по порядку	№ образца	Месторождение	Глубина залегания, см	Негидролизующий остаток, %	Кутин, %	
						к торфу	к негидролизующему остатку
20	1	129	Космышино	125	12,16	2,67	21,96
	2	138	Галицкий мох	100	12,38	3,47	28,08
25	3	136	Варегово, северный участок	150	17,65	4,51	25,53
	4	137	Галицкий мох	50	11,44	4,18	36,54
30	5	150	Б. Писцовское	100	10,49	3,82	36,42
	6	143	Марково-Сборное	200	11,55	3,07	26,58
35	7	131	Варегово, южный участок	75	10,42	4,68	44,91
	8	146	Ситники	75	9,53	3,80	39,88

Из данных таблицы следует, что с ростом разложения торфа процент кутинной группы в негидролизующем остатке растет, а с глубиной залегания пластов — падает.

Поскольку при общем увеличении негидролизующего остатка с глубиной залежи процент кутинной группы в нем падает, рост негидролизующего остатка может идти лишь за счет образования новых лигниноподобных веществ. Развивающийся в глубине торфяных залежей синтез лигниноподобных тел, таким образом, очевиден.

Установление этого факта подчеркивает роль синтетических процессов в формировании торфяных отложений и последующей их углефикации.

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И СИНТЕЗА КОКСА

Е. А. Новичкова, В. Е. Раковский,
Т. Д. Коноцева, Ф. Л. Каганович, Х. И. Ривкина
(Институт торфа АН БССР, Минск)

Изучение процессов термической деструкции высокомолекулярных соединений, входящих в состав топлив, показывает, что в основе образования низкомолекулярных веществ, а также и процессов получения кокса лежат химические реакции, приводящие, с одной стороны, к разукрупнению высокомолекулярных соединений, а с другой, — к синтезу громадных молекул кокса.

Помимо реакции крекинга, широкое распространение имеют процессы омыления, текущие сопряженно с реакциями дегидратации, а также реакции деполимеризации и термической диссоциации. Эти параллельно и последовательно текущие реакции приводят к получению низкомолекулярных веществ.

Образование фенолов, уксусной кислоты и ряда других соединений протекает вследствие омыления простых и сложных эфиров, входящих в состав топлива. Омыление течет при участии пирогенной воды, в условиях принудительного введения паров воды. Введение паров H_2O вызывает размыкание фурановых ядер топлива, что можно наблюдать по образованию $HC - OOH$. Распад под давлением в присутствии паров H_2O почти нацело выделяет азот топлива в виде NH_3 .

Интенсивно течет деструкция кислородсодержащих соединений в присутствии непредельных нафтен — переносчиков водорода — образование уксусной кислоты из пектинов в масляных средах достигает значительных величин. Вместе с тем часть низкомолекулярных соединений получается из топлива за счет чисто физических процессов: испарения, сублимации, пульверизации.

Образование кокса у богатых кислородом топлив протекает в две стадии: а) разрушение, б) синтез; проходя через разрушение углеводной и лигнинной структуры, процесс завершает-

ся синтезом компонентов многоядерной графитообразной структуры.

Внутримолекулярные процессы обугливания углеводно-гумусовых компонентов могут привести к получению кокса, содержащего до 80—85% углерода; дальнейшее повышение содержания углерода наступает за счет межмолекулярных процессов: конденсации ароматических соединений (с выделением H_2O , H_2) и образования высокомолекулярных соединений с высоким содержанием углерода. В основе образования спекшегося кокса лежат процессы: 1) плавления и молекулярного сближения, 2) конденсации ароматических соединений и затвердевания. Компонентами, вызывающими спекание углей, являются низкомолекулярные, термически стойкие, способные размягчаться ароматические соединения; у молодых топлив значительную роль играют продукты термического распада лигнина и другие соединения ароматической природы.

У топлив высокой степени углефикации потеря способности переходить в пластичное состояние является потерей способности вступать в химический контакт и вследствие этого образовывать прочноатомносвязанные системы. Торфы обладают ограниченной спекаемостью вследствие высокой пористости и малого содержания ароматических соединений, обуславливающих спекание. Искусственные добавки лигнина к торфу повышают интенсивность процессов спекания и почти в два раза увеличивают прочность коксов.

Главными реакциями спекания при коксообразовании являются реакции конденсации: а) ароматических углеводородов, б) ароматических углеводородов с фенолами, в) фенолов (продуктов распада лигнинов) с фенолами, г) ароматических углеводородов (и фенолов) с производными фурана.

Угли, трудно спекающиеся, дают лучший кокс, так же как и торф, при уплотнении и при добавках ароматических углеводородов.

Большинство торфов, обладая высокой пористостью и теряя при термическом распаде значительное количество летучих, может образовать прочный спекшийся кокс только при условии: а) интенсивной начальной укладки материала, б) отсутствия компонентов, препятствующих усадке кокса во всех стадиях, и в) равномерного распределения цементирующих компонентов ароматической природы; поэтому диспергирование — механическая переработка, является обязательным мероприятием. Положительную роль играет удаление кислорода воздуха из топлива. Полукок и кокс не являются свободным углеродом или его концентратом. Кокс состоит из высокомолекулярных соединений, преимущественно из ароматических многоядерных продуктов, обладающих рядом свойств, зависящих от строения

компонентов. Химический состав любого кокса можно регулировать. В соответствии с этим представляется возможным синтезировать коксы: 1) богатые кислородом, 2) бедные кислородом, а также объяснить образование коксов, богатых азотом и серой. Содержание кислорода в коксе стоит в прямой зависимости от содержания фенолов в исходном продукте и в обратном — от содержания ароматических углеводородов. Реакционная способность коксов зависит не только от величины поверхности кокса, но и от его химической структуры. Представляется возможным обосновать и такое свойство кокса, как электропроводность.

Реакционная способность коксов не ограничивается областью реакции окисления и восстановления. Помимо реакций с кислородсодержащими веществами, коксы показывают различную реакционную способность по отношению к процессам алкилирования и арилирования.

Даже коксы, прогретые до температуры 950°, не теряют способности реагировать с ароматическими углеводородами, а также этиленом, и присоединение этих веществ к коксу сопровождается эквимолекулярным выделением водорода.

Реакции коксообразования, текущие на поверхности коксов, характерны своей специфичностью и зависят от химической природы кокса.

Таким образом, в настоящее время в достаточной степени возможно управлять процессом коксообразования.

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ

М. В. Циперович, В. Г. Плюшкин

(Восточный научно-исследовательский углемеханический институт,
Свердловск)

В настоящее время для флотации углей применяют химически сложные и непостоянные по составу реагенты. Экспериментируя с такими реагентами, невозможно установить определенную закономерность в их действии.

Нами проведены исследования флотационного действия чистых индивидуальных химических веществ, входящих в такие распространенные реагенты для флотации угля, как каменноугольные масла и некоторые нефтяные продукты.

Так как на результаты флотации оказывает влияние не только минералогический состав, но и макро- и микроструктурный состав угля, исследование действия реагентов производили не при флотации угля в целом, а путем отдельной флотации блестящих и матовых его разновидностей. Кроме того, так как результаты флотации в значительной мере зависят от степени метаморфизма угля, исследование флотационного действия реагентов производили с углями всех стадий метаморфизма.

В качестве собирателей для флотации применяли многочисленные алкилбензолы, предельные и непредельные ациклические соединения и алициклические.

Проведенные исследования показали, что наиболее активными собирателями являются алкилбензолы с разветвленными боковыми цепями. Оптимальное количество углерода в боковых цепях находится в пределах 6—9.

Весьма активными собирательными свойствами обладают непредельные соединения, особенно простейшие полимерные соединения, например, полимеры бутилена, пропилена. Насыщенные соединения не являются собирателями даже при очень большом расходе. Простейшие нафтены также не обладают собирательными свойствами.

Таким образом, активные собиратели представляют собой аполлярные соединения с асимметричным строением молекул

и, следовательно, дипольным моментом больше нуля. Сопоставление флотационной активности с дипольным моментом показывает, что с увеличением дипольного момента повышается флотоактивность аполярных соединений.

Гетерополярные поверхностно-активные соединения (например, алифатические спирты) являются слабыми собирателями, и притом главным образом при флотации углей коксовой стадии метаморфизма.

Кроме того, было установлено, что имеется совершенно определенная зависимость между элементарным составом угля и его естественной флотуемостью (без применения реагентов). По мере уменьшения отношения количества углерода к кислороду естественная флотуемость падает. Это явление имеет место как для блестящих, так и для матовых компонентов углей. Следовательно, чем менее метаморфизован уголь, тем более энергичные собиратели необходимо применять. Как блестящие, так и матовые компоненты коксовых углей лучше флотируются в случае применения активных собирателей, чем такие же компоненты газовых углей. Блестящие компоненты флотируются значительно лучше матовых углей всех стадий метаморфизма, но особенно большая разница наблюдается при флотации газовых углей, что позволяет осуществить селективную флотацию некоторых углей по петрографическому признаку.

ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ МЕТОДАМИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПОД НЕВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

А. А. Кричко, Д. П. Пчелина,
Л. С. Советова, Л. П. Шагина

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Первичные каменноугольные смолы, получающиеся при низко- и среднетемпературной перегонке угля, являются ценной сырьевой базой для производства различных химических соединений, в основном ароматического характера — фенолов, бензола, толуола, ксилолов, нафталина и его гомологов, необходимых для развития производства пластмасс, искусственного волокна, моющих средств.

Существующие промышленные методы гидрогенизационной переработки смол под высоким давлением (300—700 атм), ориентированные в основном на получение моторных топлив, не нашли широкого применения ввиду высокой стоимости получаемых продуктов.

В лаборатории гидрогенизации Института горючих ископаемых АН СССР проводятся исследования по разработке комбинированных технологических схем гидрогенизационного превращения жидких продуктов пиролиза угля под невысоким давлением — до 100 атм — в ценные химические продукты.

Предметом настоящего сообщения являются результаты, полученные при переработке смолы среднетемпературного полукоксования черемховских углей.

Переработка смолы заключается в получении дистиллята с температурой кипения до 360° и остатка. Остаток используется в качестве связующего при брикетировании каменных углей или для приготовления электродного кокса. В последнем случае жидкие продукты коксования пека перерабатываются вместе с дистиллятными фракциями смолы.

Из дистиллятных фракций выделяются фенолы, нейтральные кислородные соединения, азотистые основания в количестве 12—15% от веса смолы, которые после очистки обычными методами служат сырьем для производства пластмасс, флото-реагентов, пластификаторов, антикоррозионных добавок и др.

Рафинат подвергается гидроочистке под давлением 40 *стм* над алюмокобальтмолибдатным катализатором.

Из гидрогенизата выделяются нормальные парафины методом комплексообразования с карбамидом. Парафины могут быть использованы в качестве сырья при производстве моющих средств, приготовлении красок и лекарственных препаратов.

Остаток гидрогенизата, состоящий в основном из соединений ароматического и гидроароматического характера, кипящий в пределах 170—360°, подвергается переработке во второй ступени процесса гидрогенизации под давлением до 100 *атм* с подучением бензола, толуола, ксилолов, нафталина, α - и β -метилнафталинов, ароматизированных растворителей в количестве 15—20% на смолу, высокооктанового бензина — около 15% — и сырья для получения поверхностно-активных веществ в количестве 15—20%.

Общий расход водорода на переработку смолы составляет 2—2,5%, что в несколько раз меньше, чем требуется при переработке по существующим промышленным схемам.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. В. Лебедев

(Институт горючих ископаемых АН СССР, Москва)

Проблема получения дешевого водорода в высокопроизводительных агрегатах является важной народнохозяйственной задачей. Перспективными методами получения водорода могут быть непрерывные процессы, основанные на восстановлении смешанных контактов, в составе которых находится окись железа, дешевыми газовыми или твердыми восстановителями с последующим окислением их паром.

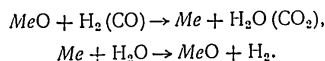
Нами приведены результаты изучения кинетики восстановительной фазы металло-парового процесса получения водорода с использованием газового и твердого восстановителей, кинетики окислительной фазы этих процессов (на железе и смешанных контактах), а также технологические схемы новых непрерывных методов получения водорода с применением в качестве восстановителей кокса бурых углей и воздушного генераторного газа, разработанные в Институте горючих ископаемых АН СССР.

Непрерывный металло-паровой метод получения водорода с газовым восстановителем. Найдено, что применение смешанных контактов (Fe_2O_3 , Na_2O) эффективно для низкотемпературного высокопроизводительного металло-парового процесса получения водорода ($t = 450—500^\circ$).

Изучение кинетики восстановительной и окислительной фаз процесса позволило разработать технологическую схему непрерывного метода получения водорода с применением в качестве восстановителей балластных газов (воздушный, генераторный, доменный, подземной газификации и др.), которая была опробована на укрупненной установке

Восстановительная и окислительная фазы процесса проводились в разных аппаратах в кипящем слое с циркулирующей

мелкозернистого контакта между аппаратами по следующим реакциям:



Устойчивый стационарный процесс протекал, если стадия восстановления продолжается 10 мин. ($t = 480^\circ$), а стадия окисления — 2 мин. ($t = 450^\circ$). При этом производительность процесса по водороду достигала $4,0 \text{ м}^3/\text{час}$ с 1 кг загрузки, а степень разложения пара — 72%. Степень использования окиси углерода в газе восстановителя составляла 40%. В конечном газе оставалось до 22,6% окиси углерода, что позволило предусмотреть в технологической схеме промышленного получения водорода подачу остаточного газа на газовую турбину.

Водород, полученный при работе на укрупненной установке, в среднем содержал до 0,5% окиси углерода. Разработанный метод отличается от существующих рядом выгодных особенностей: компактностью установки, большей производительностью, высокой степенью использования сырья; кроме того, получение водорода осуществляется при низких температурах ($450\text{—}480^\circ$).

Из технико-экономических исследований разработанного метода следует, что стоимость водорода, полученного по новому методу, ниже стоимости водорода, производимого следующими промышленными способами.

Непрерывный железо-паровой метод получения водорода с твердым восстановителем. Изучение кинетики восстановления окислов железа позволило разработать технологическую схему непрерывного железо-парового метода получения водорода в стационарном слое с использованием мелкозернистых окислов железа (фракции 0,25—0,5 мм) и кокса и полукокса бурых углей (фракции 0,25—3,0 мм).

Степень использования полукокса составляет 44%, и в технологической схеме процесса предусматривается дальнейшее применение полукокса для газификации в кипящем слое; полученный газ направляется на обогрев аппаратов.

Процесс построен на непрерывной циркуляции окиси железа в аппаратах. В восстановительный аппарат вводятся окись железа и полукоксы итатского угля из разных бункеров, которые обогреваются циркулирующим газом, получаемым в восстановительном аппарате и используемом как теплоноситель.

Окись железа и непрореагировавший полукоксы подаются в окислительный аппарат, где происходит образование водорода, содержащего не более 0,4% окиси углерода.

После окислительного аппарата реакционная смесь поступает в магнитный сепаратор, отделяющий окись железа, которая потоком циркулирующего газа направляется снова в бункер.

Полученный в восстановительном аппарате газ имеет следующий состав: из кокса итатского угля: CO_2 — 20,9%; CO — 71,25%; H_2 — 7,35%; из полукокса итатского угля: CO_2 — 16,45%; CO — 66,20%; H_2 — 17,35%.

Разработанный метод отличается от всех существующих возможностью использования в качестве восстановителя дешевых твердых многозольных топлив, что значительно удешевит получаемый водород. Производительность процесса ($5,57 \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{час}$ с 1 кг загрузки) в несколько десятков раз превышает производительность периодического железо-парового процесса.

Новые методы получения водорода характеризуются компактностью установок, высокой производительностью и могут найти применение на предприятиях химической и масложировой промышленности.

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ, ОСНОВАННАЯ НА РАЗЛИЧИИ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

И. К. Клопотов, С. П. Пащенко

*(Восточный научно-исследовательский углехимический институт,
Свердловск)*

Результаты исследований и технологических испытаний более 1400 проб каменных углей разных бассейнов СССР, полученных в ВУХИНе, убеждают, что единственной основой для разработки наиболее четкой классификации углей всех бассейнов по их технологическим свойствам (в отношении их ценности не только для производства кокса, но и для других видов использования) служат данные элементарного анализа, отражающие химическую природу углей, если применять одинаковые и определенные условия их исследования.

Разработанная на основе определенных теоретических положений классификационная диаграмма построена на зависимости следующих двух отношений элементов органической массы и пиритной серы углей (в вес. %):

$$Y = \frac{H \cdot 100}{C + 0,5S_{op} + 0,5S_{пир}} \quad \text{и} \quad X = \frac{O}{H + 0,5S_{op}}$$

Закономерное расположение углей в данной координатной системе позволило установить, что любой показатель технологических свойств углей определяется главным образом следующими факторами: петрографическим составом, стадией метаморфизма и степенью окисления или восстановления, которые обуславливают различие данных элементарного анализа, а следовательно, и химическую природу углей.

Выявленные закономерности изменения свойств углей под влиянием этих факторов (оформленные в виде специальных графиков) помогли разделить на классификационной диаграмме угли всех бассейнов на классы, группы и подгруппы. Это деление произведено по следующим признакам:

а) по способности давать при индивидуальном коксовании

кусовой кокс той или иной сопротивляемости дробящим и истирающим усилиям;

б) по поведению углей в смесях при коксовании как ожирняющих или отошающих компонентов,

в) по возможности сочетания их в смесях для получения наиболее прочного кокса.

Классификационная диаграмма может служить также в качестве шихтовочной, позволяющей подбирать двух-, трех-компонентные смеси углей, обеспечивающие при определенных условиях получение кокса заданного качества, и предугадывать возможное качество кокса из смесей заданного состава.

Следует отметить также, что разработанная классификационная система охватывает не только каменные угли всех бассейнов, но и все иные виды горючих ископаемых, закономерное расположение которых дает возможность сделать ряд принципиально важных выводов о генезисе различных горючих ископаемых.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ИЗ «СО И Н₂»

В. Я. Кругликов, П. Б. Рапопорт, А. В. Волинский,
В. В. Музовский

(Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти
и газа и получению искусственного жидкого топлива, Москва)

Реакция синтеза углеводорода из СО и Н₂ протекает с выделением значительного количества тепла. Температурный интервал реакции ограничен, вследствие чего отвод тепла, выделяющегося в зоне реакции, является важной технологической проблемой. Для сохранения допустимых перепадов температур по высоте и сечению реакционного пространства необходима разработка эффективных методов теплоотвода. Одним из наиболее совершенных методов уменьшения перепада температур в слое катализатора является ведение каталитической реакции в псевдооживленном слое катализатора. При этом упрощается конструкция реактора, радиальные и осевые перепады температур снижаются до минимума и исключается возможность местных перегревов. Однако ведение процесса в псевдооживленном слое исключает возможность синтеза высококипящих твердых парафиновых углеводородов из-за опасности агломерации частиц катализатора и нарушения состояния псевдооживления.

Синтез углеводородов с высоким молекулярным весом необходимо осуществлять на стационарном катализаторе в реакторах кожухо-трубчатого типа. Интенсивный отвод тепла и снижение радиального и осевого перепада температур здесь могут быть достигнуты путем увеличения линейной скорости газа (применение циркуляции и увеличение высоты реактора) и применением ректификационной системы охлаждения.

Нами разработана методика ведения процесса и найдены условия синтеза углеводородов из СО и Н₂ над псевдооживленным и стационарным железным катализатором.

В результате теоретической и экспериментальной разработки проблемы синтеза из СО и Н₂ впервые в СССР осуществлен высокопроизводительный процесс синтеза на железном катализаторе в псевдооживленном и стационарном слое на пилотных установках. Показана возможность длительной стабильной работы катализаторов в условиях высокопроизводительного процесса.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Д. Петров, Е. П. Каплан, О. М. Нефедов, М. А. Челыцова. Свойства индивидуальных полициклических углеводородов различных типов структуры и состава C ₁₈ —C ₄₀ . . .	3
Г. Н. Маслянский, В. А. Кобелев, Н. Р. Бурсиан, М. И. Рыскин. Каталитическая изомеризация парафиновых углеводородов	5
Л. М. Кошелева, С. Д. Мехтнев, Б. Ф. Пишнамазаде, Ш. Э. Эйбатова, Ф. А. Гашимова. Выделение циклогексана и его ближайших гомологов из бензина бакинской нефти	8
А. З. Дорогогинский, В. И. Лаврентьев, А. В. Лютер, Н. П. Мельникова, В. А. Курьянов. Синтез и свойства нафтеновых углеводородов с длинной боковой цепью	10
Ли Гуан-нянь, М. Г. Гоникберг. Гомогенное деметилирование крезолов	12
Ю. Л. Хмельницкий, К. И. Зинина, А. А. Полякова, В. М. Никитина. Радиолит различных типов углеводородов	14
Х. Т. Раудсепп. Метод исследования состава суммарных фенолов смол термической переработки твердых топлив	16
А. Я. Аарна. Термическое разложение горючих сланцев	18
А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, З. А. Дегтерева. Химическая природа керогена прибалтийского горячего сланца кукурита и новый путь его использования	21
Б. П. Федоров, Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горушкнна. О составе соединений ряда бензола и тиюфена в легких фракциях смолы термического разложения средневожжских сланцев Савельевского месторождения	23
А. А. Кругликов. О выделении и использовании двухатомных фенолов полукюкования и гидрогенизации черемховских углей	25
Ф. Я. Сапрыкин. Природные карбиды урана в магматических кристаллических породах и их роль в образовании нефти и битумов	27

Д. М. Лисица. К вопросу о закономерностях процесса коксования углей	29
А. М. Курншко. Лигниты Закарпатья, их состав и пути использования	32
Н. С. Грязнов. К теории спекания углей	34
С. С. Драгунов. Химическая природа гуминовых кислот	36
В. Е. Раковский, М. М. Журавлева, В. С. Позняк, М. А. Раковская, Л. В. Пигулевская, В. А. Батуро. Химия процессов образования гумусовых топлив	39
Е. Н. Лоскутова. Коксование углей с добавками органических веществ	42
Б. А. Онусайтис. Коллоидно-химические основы процесса образования каменноугольного кокса	45
Е. М. Тайц, Н. Д. Седова. Бурые и неспекающиеся каменные угли и их окискование	48
П. И. Канавец, П. Н. Мелентьев, А. Э. Спорнус. Химико-каталитический метод окискования тонкоизмельченных шихтовых материалов	50
А. З. Юровский. Новые принципы обогащения твердых горючих ископаемых и комплексного использования минеральных компонентов углей	52
М. А. Менковский, А. Н. Александрова, К. Ю. Волков, С. А. Гордон, Л. В. Петровская. Германий и некоторые редкие и рассеянные элементы в угле	54
И. Г. Петренко. Примененные изотопов для изучения химических реакций газогенераторного процесса	55
Н. В. Лавров. Об основных закономерностях процесса подземной газификации углей	59
В. Ф. Орешко. Классификация каменных углей по склонности к окислению и самовозгоранию	61
В. С. Альтшулер, Г. А. Шафир. О процессе газообразования при газификации твердых топлив под высоким давлением	63
Д. Д. Русчев. К вопросу о спекаемости углей	65
А. С. Брук, З. А. Волкова, Г. П. Гейд, Р. Е. Лейбович. О каталитическом действии различных веществ при пиролизе сложных органических веществ (каменных углей)	67
Т. А. Кухаренко. Окислительная деструкция ископаемых углей как метод познания их структуры и классификации	70
Т. Забрамный. О противоречиях в толковании условий образования бурых и каменных углей	73
С. Р. Сергиенко, Е. В. Лебедев, А. А. Михновская. Новые данные о структуре высокомолекулярных углеводородов нефти	76
В. И. Исагулянец, В. Н. Тишкова. Научные основы синтеза алкил- и арилфенольных присадок к минеральным маслам и моторным топливам	79

Т. И. Нарышкина, Н. И. Шуйкин. Дегидрогенизация пентаметиленовых углеводородов в присутствии платинированного угля	81
Г. Д. Гальперн, Н. Н. Безингер, Е. Н. Караулова, В. Г. Лукьяница. О природе сера- и азоторганических соединений нефти	83
С. Л. Гусинская. Азотистые соединения южноузбекских нефтей	85
И. М. Артюхов. Новый способ конверсии углеводородов с применением железа как переносчика кислорода	87
А. А. Полякова, К. И. Зимица, Р. А. Хмельницкий. Масс-спектрометрический метод определения структурно-группового состава бензинов	90
М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев. Превращения углеводородов на рений-глиноземном катализаторе в условиях повышенных температур и давления водорода	93
Н. Г. Бекаури, Н. И. Шуйкин. Контактно-каталитические превращения нормальных алканов, входящих в керосино-газойлевую фракцию нефти	95
М. А. Гейман, А. Я. Ларин. Получение аннонных поверхностно-активных веществ из нефти, нефтяных, буроугольных, сланцевых и торфяных дистиллятов	97
А. А. Мельников, А. Ф. Платэ. Синтез эталонных углеводородов для исследования лигроино-керосиновых фракций 1,2-дизамещенные циклопентаны	99
Д. И. Зульфугарлы. Микроэлементы нефтей Азербайджана	102
Л. П. Кулёв, В. П. Лопатинский. Формальдегидный способ разделения основных компонентов сырого антрацена и некоторые пути использования карбазола	103
С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Н. А. Сеидова, Б. А. Казанский. Каталитические превращения 1,1-двухзамещенных углеводородов циклогексанового ряда	107
Л. Д. Меликадзе. Изучение флуоресцирующих соединений нефти с целью их использования в дефектоскопии металлов	110
Р. М. Лагидзе. Синтезы модельных полициклических углеводородов нефти состава $C_{16}-C_{25}$ на базе ацетиленовых гликолей	112
Б. В. Клименко. Депарафинизация нефтяных дистиллятов водным раствором карбамида	114
П. Г. Игонин, М. Г. Митрофанов, И. Д. Десятова, В. И. Завидов. Получение нафтеновых кислот методом окисления циклопарафинов	116
Н. П. Мельникова, А. З. Дорогощинский, О. И. Светозарова. Сочетание хроматографической адсорбции с избирательным гидрированием при анализе дистиллятов вторичного происхождения	118
М. К. Дьякова, А. Б. Воль-Эпштейн, Н. А. Давтян.	139

М. Н. Жарова. Исследование структуры высококипящих фенолов среднетемпературной смолы черемховских углей и ее жидкофазного гидрогенизата и гидрогенизационная переработка их на ценные низшие фенолы 120

К. К. Лебедев. О синтезе негидролизуемых веществ в торфах 122

Е. А. Новичкова, В. Е. Раковский, Т. Д. Коноцева, Ф. Л. Каганович, Х. И. Ривкина. Механизм термической деструкции и синтеза кокса 124

М. В. Циперович, В. Г. Плюснин. Новые реагенты для флотации углей 127

А. А. Кричко, Д. П. Пчелина, Л. С. Советова, Л. Н. Шагина. Получение химических продуктов из первичных каменноугольных смол методами гидрогенизации под невысоким давлением 129

В. В. Лебедев. Новые методы производства водорода на основе твердых топлив 131

И. К. Клочотов, С. И. Панченко. Классификация углей, основанная на различии их химической природы 134

В. Я. Кругликов, И. Б. Рапопорт, А. В. Волюнский, В. В. Музовский. Высокопроизводительные процессы синтеза из «СО и Н₂»

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строчка	Напечатано	Должно быть
861	22	14 см.	добавления
	37	5 см.	водорода —
	41	4 см.	углеводородов
	42	1 см.	высесения
	52	2 см.	(60)
	95	7 см.	и гексадекана
	97	16 см.	прямогонные
	99	1 см.	Pt, С, РЬ-чернь
	101	9, 10 см.	трансизомера
	113	21 см.	Pd/C
	121	5 см.	кальцевого

Заказ № 1010

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. И. Мительман и Б. И. Хомутов

Сдано в набор 21X 1958 г. Подл. в печать 27X1 1958 г. Формат бум. 60 × 32^{1/4}.
Печ. л. 8,75. Уч.-изд. лист. 6,4 Т-11973 Тираж 3200 Изд. № 3660 Тип. зак 1010
Бесплатно

Издательство Академии наук СССР. Москва, Подосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

25

VIII



**СЕКЦИЯ
РАДИОХИМИИ
И ХИМИИ ИЗОТОПОВ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии

*Рефераты докладов
и сообщений*
№ 12

СЕКЦИЯ
РАДИОХИМИИ И ХИМИИ
ИЗОТОПОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1958

Ответственный редактор
академик А. П. Виноградов

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Д. Гельман

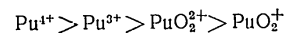
(Институт физической химии АН СССР, Москва)

Вопрос о комплексообразовании трансуранных элементов имеет важное теоретическое и практическое значение. Комплексообразование трансуранных элементов широко используется при разделении их экстракционным, хроматографическим и осадительными методами.

Теоретически комплексообразование этих элементов интересно тем, что в зависимости от валентного состояния они должны образовывать различные по составу и прочности ацидокомплексы.

Проведенное нами экспериментальное исследование комплексов трансуранных элементов, образующихся в водных растворах различных кислот, привело к интересным количественным результатам.

Так, сопоставление констант нестойкости целого ряда исследованных комплексов с $C_2O_4^{2-}$ и трилопом Б показывает, что, например, для плутония склонность к комплексообразованию уменьшается в таком порядке:



и находится в прямой зависимости от величин ионных потенциалов.

Целый ряд комплексных соединений плутония и нептуния впервые выделен нами в кристаллическом состоянии. Элементарный анализ выделенных соединений и исследование их свойств физико-химическими методами позволяют с полной достоверностью приписать им определенный состав и строение.

В итоге проведенного исследования и на основании некоторых литературных данных общий вывод сводится к тому, что

комплексобразование трансураниевых элементов в различных валентных состояниях с ацидоноами в основном происходит по аналогии с теми элементами периодической системы элементов Д. И. Менделеева, которым тот или иной трансураниевый элемент аналогичен в данном валентном состоянии.

О ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

А. М. Гуревич, Л. Д. Преображенская, Л. П. Положенская,
Е. В. Комаров

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

Исследование перекисных соединений урана (VI), проведенное методами физико-химического анализа, а также препаративными методами с применением рентгенометрического анализа твердой фазы, позволило идентифицировать ряд новых, не описанных в литературе соединений, обладающих разнообразными свойствами (растворимость, кристаллическое строение, окраска, устойчивость перекисной группы, кислотно-основные свойства).

Проведенное исследование показало сложную зависимость состава соединений, образующихся в растворе и в твердой фазе при взаимодействии $UO_2(NO_3)_2$ с H_2O_2 и RON , от pH среды, температуры и концентрации урана и перекиси.

Исследование зависимости оптической плотности от pH, проведенное с применением различных методов смешивания компонентов системы $UO_2(NO_3)_2 - RON - H_2O_2 - H_2O$, где $R - Na, K$ или NH_4 , позволило установить полную обратимость системы при малой концентрации урана и значениях pH 6,0 и 14,0 и показать, что частичная необратимость системы при pH 11—12 связана с тенденцией к образованию в этих условиях полиперуранатов.

С помощью криоскопического и других методов была определена молярность аниона UO_8^{4-} и HUO_8^{3-} и димерное строение надкислоты $H_2U_2O_9$ и аниона, состав которого определяется отношением $O/U = Na/U = 2,0$.

Различными методами было показано, что наибольшей устойчивостью по отношению к термическому разложению, наименьшей растворимостью и наилучшими, хорошо воспроизводимыми рентгенограммами отличаются перекисные соединения урана, образующиеся в концентрированных по урану и щелочи растворах при температуре 80—100°. Указанные свойства опре-

деляются, по-видимому, особенно прочными связями перекисных групп с ураном в этих соединениях.

Кроме чисто перекисных соединений, обнаружено существование смешанных соединений типа $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{OOH}]R_3$, $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{OOH}]R$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{OO}]R_4$, $[(\text{UO}_2)_2\text{OO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]R_2$ и др.

Существование подобных соединений не укладывается в рамки прежних представлений о строении перекисных соединений урана, получивших признание со времени классических работ Л. В. Писаржевского, и дает основание предполагать, что перекисные соединения урана обладают свойствами комплексных соединений.

Проведенное исследование показало, что в ряду аддендов, образующих с ионом уранила комплексные соединения (оксалат, сульфосалицилат, салицилат, карбонат, цитрат и др.), перекисная группа по прочности связи ее с ураном в образуемых ею соединениях занимает одно из первых мест.

В то время как ни одно из упомянутых выше комплексных соединений не может существовать в сильно щелочной среде, перекисные соединения урана не разрушаются даже 8 н. раствором гидроксида калия или натрия.

Тенденция к образованию полиядерных перекисных соединений урана затрудняет непосредственное сравнение прочности перекисных с прочностью других комплексов иона уранила. Однако для оценки относительной прочности может быть применен метод сопоставления показателей равновесных концентраций иона уранила, вычисленных из констант равновесия соответствующих реакций.

Путем физико-химического исследования равновесий в растворах, содержащих H_2O_2 и ион UO_2^{2+} , а также путем изучения свойств твердой фазы удалось доказать, что перекисные соединения урана в отличие от соединений, содержащих молекулярно-присоединенную перекись водорода, представляют собой истинно перекисные соединения.

Соединений урана, содержащих молекулярную перекись водорода, в настоящем исследовании обнаружить не удалось.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФРАНЦИЯ

А. К. Лаврухина, С. С. Родиц, А. А. Поздняков
(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева не было элемента с порядковым номером 87. Много усилий было потрачено на его поиски в природных объектах. Их несостоятельность в настоящее время понятна: элемент 87 не имеет стабильных и даже долгоживущих изотопов.

Изучение цепочек распада естественных радиоактивных элементов позволило Панету и другим еще в 1914 г. предположить, что элемент 87 может образовываться при α -распаде Ac^{227} ; в 1939 г. Пере выделила из образца актиния β -активный изотоп с $T = 21$ мин., по своим химическим свойствам похожий на цезий. Это был изотоп элемента 87, названный позднее францием, Fr^{223} .

В настоящее время известно восемь радиоактивных изотопов франция, полученных при различных ядерных реакциях. Самыми долгоживущими из них являются Fr^{223} и Fr^{212} с $T = 19,3$ мин. Вследствие очень небольшой продолжительности жизни этих изотопов франций не может быть получен в больших количествах, что в значительной мере затрудняет изучение его свойств. Несмотря на это, франций находит даже практическое применение.

Химия франция изучена еще сравнительно мало. Все полученные Пере и нами данные свидетельствуют об аналогии франция со щелочными металлами, как это и следует из периодической системы элементов. Все простые соли хорошо растворимы, и только соли с комплексными анионами, такие, как хлорплатинат, хлорвисмутат, кремнемолибдат, фосформолибдат франция и некоторые другие, трудно растворимы.

Объектом данного исследования явился α -активный изотоп Fr^{212} , выделенный из продуктов облучения тория протонами с энергией 680 Мэв. Выделение его и измерение активности производились по методу, описанному нами ранее. Высокая интенсивность пучка протонов на синхроциклотроне лаборатории ядерных проблем ОИЯИ обеспечивала получение препаратов франция с высокой активностью (около 1 мкюри за 15 мин. облучения 1 г тория). Это позволило значительно увеличить чувствительность и точность определения содержания франция.

Была сделана попытка выделить актиний из урановой руды, который мог бы явиться постоянным источником Fr^{223} . Однако активность этого изотопа, который находится в равновесии с Ac^{227} , выделенным из 200 г урановой смоляной руды, оказалась равной 15% от рассчитанной.

Основной целью настоящей работы являлось изучение некоторых химических свойств франция. Особенно детально исследовано сосаждение его со свободными гетерополикислотами, фосфорновольфрамовой и кремнемолибденовой, в сильно-кислых растворах и с их производными, с органическими основаниями — риванолом, пиридином, оксхинолином и другими. Показана возможность экстракции соединений франция с указанными выше кислотами бутиловым и изобутиловым спиртами.

Представляло значительный интерес изучить сосаждение франция с различными гетеротрихлоридными кислотами. Благодаря их очень большому молекулярному весу следовало ожидать значительных различий в растворимости солей отдельных щелочных элементов в присутствии этих кислот по сравнению с солями других сложных анионов. В связи с этим было детально исследовано сосаждение рубидия, цезия и франция с кремневольфрамованадиевой, фосфорновольфрамованадиевой и фосфорномолибденованадиевой кислотами, которые являются устойчивыми в растворах соляной и азотной кислот различной концентрации (от 0,5 до 9 M). Найдена зависимость величины осаждения с этими кислотами щелочных металлов от их радиуса. Величина радиуса иона Fr^+ , равная 1,78 Å, взята из работы К. Б. Яцимирского. Полученные в этих опытах данные позволяют заметить пути отделения франция от других щелочных металлов. Последняя задача до сих пор не была решена.

С этой же целью был применен метод ионообменной хроматографии, который является одним из эффективных методов разделения элементов со сходными химическими свойствами. Применение ионообменной хроматографии для отделения франция от других щелочных элементов нецелесообразно, так как цезий, рубидий и франций не образуют комплексных анионов. Методы вытеснительной хроматографии очень длительны и могут привести к значительному уменьшению содержания франция вследствие малой продолжительности его жизни. Мы изучили возможность отделения франция от цезия и рубидия с помощью ионообменной колонки очень небольших размеров и сделали попытку найти условия вымывания с нес основной массы рубидия и цезия, при которых большая часть франция остается на колонке.

Из других химических свойств франция изучена летучесть его хлоридов при различных температурах.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ НЕКОТОРЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Ю. Б. Герлит

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва)

Для выделения и концентрирования технеция весьма целесообразно использование экстракционных методов. Возможно применение кетонов, альдегидов, спиртов и аминов. Существенную роль играют пространственная структура растворителя и механизм процесса извлечения. Технеций в высшей валентной форме извлекается кетонами как из щелочных и карбонатных, так и из кислых сред, причем значительную роль играет концентрация элемента в растворе.

Извлечение хлортехнециевой кислоты кетонами и некоторыми эфирами протекает по оксониевому механизму. По этому же механизму протекает извлечение технециевой кислоты спиртами из кислых сред. Извлечение аминами происходит по аммониевому механизму.

Применение метода Дюва и Дюна позволило установить степень сольватации извлекаемых молекул органическими растворителями и выяснить некоторые моменты механизма процесса извлечения.

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕПТУНИЯ

И. П. Аллмарин, Ю. А. Золотов, Ю. П. Новиков,
П. Н. Палей, Е. С. Пальшин

(Институт геохимии и аналитической химии им В. И. Вернадского
АН СССР, Москва)

Существующие химические методы выделения Np^{239} в радиохимически чистом состоянии (лантанфторидный, натрийурилатцетатный и др.) длительны и трудоемки. Задача значительно упрощается, если для выделения Np^{239} из урана, облученного нейтронами, использовать отдачу ядер продуктов деления. Разработан практически применимый вариант метода, предложенного Вольфгенгом. Частицы окиси урана, имеющие средний диаметр меньше, чем пробег осколков в UO_2 , распределяются в карбонате кальция, смесь облучается в ядерном реакторе и затем разделяется путем растворения CaCO_3 . При этом продукты деления, вылетевшие из частиц окиси урана при облучении, удаляются с раствором. Окончательная очистка Np^{239} от U , UX_1 , UX_2 и остаточных продуктов деления осуществляется экстракционным методом.

До настоящего времени отсутствуют удовлетворительные методы определения весовых количеств нептуния. Спектрофотометрический метод, основанный на измерениях поглощения чистых растворов Np (V) и Np (IV), и метод α -счета имеют низкую чувствительность; второй метод, кроме того, требует глубокой очистки от α -излучающих примесей. Поэтому исследование, имеющее целью разработку новых методов определения нептуния, весьма желательны.

Изучение реакций нептуния с рядом органических реагентов: арсеназо, тороном, ализарином S и др. — показало, что арсеназо (бензол-2-арсоновая кислота- < 1-азо-7 > -диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) дает высокочувствительную и контрастную реакцию с Np (IV). Реакция позволяет определять Np (IV) в присутствии Np (V), а также других элементов, не образующих комплекса с арсеназо в растворах минеральных кислот. Нижний предел определения нептуния 1 $\mu\text{мл}$.

Наиболее интересным окислительным состоянием нептуния является пятивалентное состояние. Ион NpO_2^+ выделяется своей высокой устойчивостью как среди ионов других пятивалентных состояний нептуния, так и среди аналогичных ионов пятивалентных урана, плутония и америция. Этот ион не имеет хорошо изученных аналогов в периодической системе и, по существу, является уникальным. Изучение его поведения представляет наиболее существенную задачу исследований в области химии нептуния.

Изучены спектры поглощения растворов пятивалентного нептуния при различных pH в присутствии ряда карбоновых кислот и фенолов. Полоса поглощения при 983 $\mu\text{м}$ смещается в длинноволновую область в растворах, содержащих винную, лимонную, триоксиглутаровую и некоторые другие кислоты; наибольшие изменения наблюдаются в случае 2,3-диоксигерефталевой и этилендиаминтетрауксусной кислот. В растворе чистого нептуния изменения в спектре появляются при pH 6,0—6,5. Полученные результаты обсуждены с точки зрения склонности Np (V) к комплексообразованию и гидролизу.

Исследовано экстракционное извлечение пятивалентного нептуния растворами 1-нитрозо-2-нафтаола в органических растворителях. Показано, что экстракция нептуния имеет место при pH 7—10.

Сопоставление имеющихся экспериментальных данных указывает на различную, как уже отмечалось, устойчивость ионов пятивалентных актинидов и различную склонность их к комплексообразованию и гидролизу. Обнаруживается аналогия в поведении, с одной стороны, пятивалентных нептуния и америция и, с другой стороны, урана и плутония. Это проявляется, в частности, в изменении по ряду $\text{UO}_2^+ - \text{AmO}_2^+$ энтропий ионов, потенциалов пар Me (V)/ Me (VI), механизмов реакций диспропорционирования и т. д. Предпринята попытка интерпретировать эти различия с учетом общего числа 5f-электронов центрального атома и степени их участия в образовании ковалентных связей металл — кислород. Скачкообразное изменение ряда свойств рассматриваемых ионов сопоставлено со второй периодичностью в периодической системе элементов.

СОСТОЯНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРЕ

И. Е. Старик

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

Состояние микроколичеств радиоэлементов в растворе имеет решающее значение при установлении законов поведения радиоэлементов. До последнего времени некоторые авторы считают маловероятным образование истинных коллоидов радиоэлементов. Возникают сомнения о приложимости при малых концентрациях обычных физико-химических представлений. Прежде всего, встает вопрос о понятии произведения растворимости, которое некоторые авторы считают неприменимым в случае очень малых концентраций.

Проведенные исследования позволяют считать, что с учетом некоторых особенностей, связанных с очень малыми концентрациями вещества, к ним приложимы наши обычные физико-химические представления. Следует указать, что здесь рассматривается состояние атомов, находящихся длительное время в растворах, а не так называемых «горячих атомов». В последнем случае, возможно, первоначально образуются необычные формы, например, атомы металлов, но затем они окисляются и переходят в обычные формы соединений. Понятие произведения растворимости для ультрамалых концентраций радиоэлементов сохраняет свое значение. На основании изучения адсорбции их стеклом представляется возможным вычислить произведение растворимости для элементов, соединения которых при определенных рН гидролизуются. Основное затруднение при вычислении произведения растворимости — это неопределенность гидролизных форм исследуемых радиоэлементов. В каждом отдельном случае приходится принимать какую-либо форму соединения, доказать истинность которой — трудная задача. Таким путем удалось вычислить произведения растворимости гидроксидов Ti(III), Ru(III), Ru(IV), Po, Zr, Nb, Pa, La, Pm.

Состояние радиоэлементов определяет их поведение в растворе. Особенно отчетливо это заметно в адсорбционных про-

цессах. Поэтому различие в состоянии радиоэлементов можно использовать для разделения их адсорбционным путем. В этом направлении получены следующие результаты.

Произведение растворимостей гидроксидов радиоэлементов

Гидроксид	Произведение растворимости	
	наши данные	литературные данные
Po (OH) ₄	10 ⁻³⁷	10 ⁻³⁷ —10 ⁻³⁸ (Зив, Эфрос, Синицына, Гапунова)
Ru (OH) ₄	2·10 ⁻⁴⁴	
Ru (OH) ₃	6·10 ⁻⁵⁵	
Ti (OH) ₃	10 ⁻³⁸	10 ⁻³⁷
Zr (OH) ₄	10 ⁻⁵²	8·10 ⁻⁵² (Коренман)
Pm (OH) ₃	10 ⁻³⁴	
La (OH) ₃	10 ⁻³⁶	
Pa (OH) ₅	10 ⁻⁵⁵	
Nb (OH) ₅	10 ⁻⁷¹	

1. Путем адсорбции на стекле удается разделить изомеры Te¹²⁷, короткоживущий изотоп адсорбируется стеклом, а основное количество долгоживущего изомера остается в растворе. Повторная адсорбция на стекле и десорбция могут позволить провести разделение изомеров с большей степенью чистоты.

2. Выделение Pa²³³, получающегося по реакции Th²³² (n, γ), можно производить путем адсорбции его на стекле из 10 н HNO₃ раствора. Таким путем удается полностью разделить цирконий и протактиний. Интересно отметить, что разделение удается осуществить только при определенных концентрациях в растворе протактиния.

3. Детальное изучение состояния радиоактивных изотопов ниобия и циркония в растворах позволило найти условия, при которых происходит их разделение путем либо адсорбции на фильтрах, либо ультрафильтрации.

К ВОПРОСУ О СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРАНСУРАНОВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИЗОМОРФНЫМИ И НЕИЗОМОРФНЫМИ СОЛЯМИ

В. И. Гребенщикова, Р. В. Брызгалова, П. Б. Чернявская,
В. И. Боброва

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

Изучены соосаждения Am (III), Pu (IV), Ce (III), Eu (III), Y (III) и др. с оксалатом лантана, двойными сульфатами и серноокислым калием. Установлен механизм захвата и определены коэффициенты кристаллизации методами, предложенными В. Г. Хлопиным и его учениками.

Показано, что Pu (IV), так же как и трехвалентные редкие земли и Am (III), образует с оксалатом лантана, двойными сульфатами калия и лантана и даже серноокислым калием смешанные кристаллы без нижней границы смешиваемости. Отсюда следует, что принятый критерий для отличия аномальных и истинных омешанных кристаллов в данных системах отсутствует.

Указанное обстоятельство заставляет пересмотреть вопрос о возможности определения валентности элементов методом изоморфной сокристаллизации, так как в ряде случаев это может привести к ошибочным выводам. Подробное изучение коэффициентов распределения Am (III), Eu (III), Y (III) и Pu (IV) между осадком $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и раствором в зависимости от состава жидкой фазы позволило определить границы образования оксалатных комплексов изучаемых элементов и оценить константу нестойкости для иона $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$. Было показано также, что знание коэффициентов распределения позволяет легко выбрать условия для разделения элементов. Установлено, что Pu (IV) можно отделить от Am (III), Eu (III) и Y (III) совместной кристаллизацией его с оксалатом лантана из азотнокислых растворов при концентрации оксалатных ионов не выше 0,1 M. При этих условиях Am (III), Eu (III) и Y (III) остаются в растворе.

Изучение распределения Am (III) и Pu (IV) между осадком двойных сульфатов и насыщенным раствором показало, что они могут быть не только совместно выделены из раствора с двойным сульфатом, но также и отделены друг от друга, причем Pu (IV) осаждается с носителем $\text{K}_2\text{La}(\text{SO}_4)_3$, а Am (III) остается в растворе. Полученные результаты указывают на чрезвычайно большое значение, которое может оказать знание коэффициентов распределения при использовании носителей в технологии и аналитической химии. Различное поведение Am (III) и Pu (IV), наблюдаемое при соосаждении с двойными сульфатами, объясняется нами их различной склонностью к комплексообразованию. Высказано предположение, что изменение значения коэффициентов кристаллизации Pu (IV) в зависимости от концентрации H^+ и SO_4^{2-} связано с изменением состава комплексного иона Pu (IV) в растворе. Наиболее высокие коэффициенты кристаллизации наблюдались в тех случаях, когда формула комплексного иона микрокомпонента в растворе аналогична формуле комплексного иона макрокомпонента в осадке.

Так, например, при выпадении из раствора соли $\text{K}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$ коэффициент кристаллизации плутония растет с увеличением в растворе ионов $\text{Pu}(\text{SO}_4)_3^{-2}$, при выпадении из раствора соли $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ коэффициент кристаллизации растет с увеличением в растворе иона $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$. Высказанное предположение о влиянии состава комплексного иона на величину коэффициента кристаллизации было подтверждено данными спектрофотометрического и хроматографического анализа раствора.

Полученные результаты указывают на возможность широкого применения метода изоморфной сокристаллизации для изучения молекулярного состояния микроколичеств вещества в растворе.

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Т. В. Ковалева,
А. А. Липовский, М. Г. Кузина, Л. П. Лазарев

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина
АН СССР, Ленинград)

Представлены результаты исследований по распределению нитратов уранила, нептунила и плутонила и дана краткая характеристика распределения ряда нитратов других элементов между водными растворами и органическими растворителями.

В качестве растворителей применялись диэтиловый и некоторые другие простые эфиры, а также кетоны и амины. При низких концентрациях значения коэффициентов распределения актиноидов весьма малы. Выяснена зависимость коэффициентов распределения (α) от концентрации кислоты и посторонних нитратов. При наличии высаливателя α актиноидов (в шестивалентной форме) значительно возрастает. Коэффициенты распределения Ce^{IV} , Zr и Ru значительно меньше. Другие элементы экстрагируются в ничтожных количествах.

Высокая избирательность по отношению к актиноидам наблюдается также при использовании в качестве органического растворителя более высоких гомологов эфиров.

Предполагается, что в эфир переходят недиссоциированные молекулы нитратов уранила, нептунила и плутонила, а также их ацидокомплексы. Исследовалось распределение Cs^{137} , Ca^{45} , Sr^{90} и La^{140} между водными растворами нитрата кальция и метилбутилкетона в зависимости от концентрации урана. Увеличение α Cs , Ca , Sr , La с ростом концентрации урана, по-видимому, может быть связано с экстрагированием этих элементов в виде солей типа $\text{M}(\text{NO}_3)_3$, где M — катион металла или положительно заряженный комплексный ион.

Кроме того, исследован механизм экстрагирования Nb^{95} из нитратно-оксалатных растворов с помощью аминов. Nb переходит в органическую фазу, по-видимому, в форме $\text{RNH}_3[\text{NbO}$

$(\text{C}_2\text{O}_4)_2$]. Коэффициент распределения зависит от состава водной фазы. Изучены условия количественного извлечения Nb из нитратно-оксалатной среды с помощью раствора тетрадециламина в керосине.

Результаты проведенных исследований дают возможность применить экстракционный метод для выделения урана и плутония из водных растворов и очистки их от осколочных элементов.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
И КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ
МЕТОДОМ ИЗУЧЕНИЯ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТА
МЕЖДУ ОСАДКОМ И НАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ**

К. В. Заборенко, П. В. Колосов, В. В. Фомин

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Распределение микрокомпонента между осадком и насыщенным раствором выражается законом Хлопина $D = \frac{x(b-y)}{y(a-x)}$,

В. Г. Хлопин указывал, что присутствие в растворе ионов, образующих комплексные соединения с микро- или макрокомпонентом, влияет на величину коэффициента распределения D и что по изменению D можно оценить состав и устойчивость комплексных ионов.

Первые опыты, проделанные в этом направлении учениками Хлопина и другими исследователями, носили качественный характер.

Нами показана возможность определения состава и констант устойчивости комплексных ионов на основании изучения распределения микрокомпонента между раствором и осадком. Использование индикаторных количеств радиоактивных изотопов, применяемых в качестве микрокомпонента, существенно упрощает расчеты.

Полученные результаты согласуются с данными других методов. Предложенный метод может иметь значение для определения состава и констант устойчивости неустойчивых комплексных ионов.

**ТЕОРИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ И РАЗДЕЛЕНИЕ ТРАНСУРАНОВЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

С. Ю. Елович

(Институт физической химии АП СССР, Москва)

Комплексообразовательная ионообменная хроматография использует явления селективности ионообменной адсорбции в сочетании с различной прочностью комплексных соединений разделяемых ионов. В случае равновесной хроматографии представляется возможным получить уравнения движения концентрационных точек для комплексообразовательной хроматографии и сформулировать основные закономерности скорости движения волны в зависимости от pH раствора и концентрации последнего.

Для движения хроматографической зоны в целом на основе уравнений вытеснительной неравновесной хроматографии С. Е. Бреслера получены развернутые уравнения для комплексообразовательной хроматографии в линейной области адсорбции. Уравнения проверены на экспериментальных данных (А. Н. Попов) по разделению редкоземельных элементов в микроколичествах.

Для расчета разделения весьма близких по свойствам элементов, какими и являются трансураниевые элементы, уравнения могут быть несколько упрощены ввиду практического равенства констант обмена ионов и идентичности диффузионных возможностей. Полученные выражения могут быть использованы для оценки условий разделения при использовании различных комплексообразователей, в частности, лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот, дающих отрицательно заряженные комплексные ионы. Проведены расчеты литературных данных по разделению трансураниевых элементов. Показано, что развитая теория правильно описывает явления динамики хроматографии трансураниевых элементов.

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ВИДА
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ
И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИОНООБМЕННЫЕ РАЗДЕЛЕНИЯ**

Б. К. Преображенский, А. В. Калямпи, О. М. Лилова
(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

Для успешного осуществления хроматографических разделений элементов необходимо знать оптимальные условия их проведения. Обычно принимается, что повышение температуры способствует только более быстрому установлению равновесия между смолой и жидкой фазой. Наши опыты показывают, однако, что изменение температуры оказывает значительное влияние также на избирательность комплексообразования анионов с различными элементами и, следовательно, на коэффициенты разделения этих элементов при ионообменном их разделении. Это влияние может быть как положительным, так и отрицательным. Зная соответствующие закономерности, можно подбирать оптимальные условия разделения.

Проведено определение коэффициентов разделения всех редкоземельных и некоторых трансплутониевых элементов на катионите с применением в качестве комплексообразователя лактата аммония при температурах 20° и 90°. Это может быть применено для идентификации элементов и выбора условий разделения. Коэффициенты разделения для лактата аммония сравниваются с имеющимися в литературе для гликолевой и оксизомасляной кислот (т. е. тоже одноосновных монооксикислот аналогичного строения). Сопоставление этих данных показывает влияние величины молекулы комплексообразователя на избирательность комплексообразования с редкоземельными элементами.

**РЕАКЦИИ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ БРОМА
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НЕЙТРОНАМИ ХЛОРИ
И БРОМПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА**

Ан. П. Песмеянов, Е. А. Борнеов, И. Звара
(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Вопросу о химическом действии атомов, получающихся после различного рода ядерных превращений, посвящается в последнее время большое число работ, преимущественно за рубежом. Особое внимание при этом уделяется механизму действия «горячих» атомов. Несмотря на значительный накопленный экспериментальный материал, установить этот механизм полностью не удалось. Обзор экспериментальных данных и сформулированных на них выводов дан в опубликованной нами статье.

В настоящее время твердо установлено наличие двух путей стабилизации «горячего» атома: «горячего» и диффузионного. Характер протекания первого процесса неясен; очевидно, он существенно отличается от обычных химических взаимодействий. Второй процесс, по-видимому, подчиняется закону диффузионной кинетики. Наиболее удачное решение диффузионных кинетических уравнений в применении к химии «горячих» атомов дано в последнее время английскими учеными Мильман и Шоу.

Основной недостаток имеющегося в литературе материала — неполное исследование продуктов реакций, из-за чего данные различных авторов трудно систематизировать. В связи с этим мы предприняли систематическое изучение поведения «горячих» атомов Вг^{80m} и Вг⁸² в целом ряде хлор- и бромпроизводных метана. Для установления механизма действия «горячих» атомов брома проведены изучение влияния добавок (брома и бромистого аллила) и анализ продуктов, в которых локализуется «горячий» атом брома.

На рисунке представлены типичные кривые зависимости удержания R^0 (доли «горячих» атомов, локализующихся в виде органических соединений) и выхода отдельных продуктов R^i от концентрации добавок брома и бромистого аллила. Как

уже установлено ранее, выход продуктов от «горячих» процессов линейно зависит от концентрации добавленного брома вплоть до одномолярной доли брома. Отсюда, анализируя полученную кривую, мы определяем роль «горячих» R°_E или диффузионных R°_D процессов в выходе тех или иных продуктов. Полученные данные приведены в таблице.

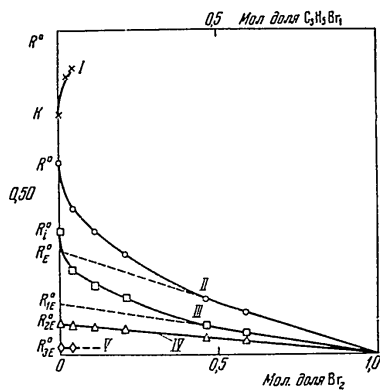
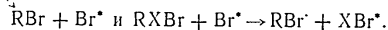
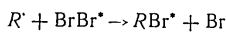
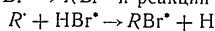


Рис. 1. Зависимость удержания и выхода отдельных органических продуктов от концентрации добавок при облучении нейтронами смесей бромистого метилена с бромом и бромистым аллилом.

I — удержание при добавках бромистого аллила, II — удержание при добавках брома, III — выход CH_2Br_2 при добавках брома, IV — выход $CHBr_3$ при добавках брома, V — выход высококипящих продуктов при добавках брома

Показано, что в диффузионных процессах, по крайней мере в изученных соединениях, принимают участие только радикалы R или молекулы среды RBr . Поэтому диффузионно-кинетическая картина может рассматриваться только для реакций рекомбинации $R + Br^* \rightarrow RBr^*$ и реакций типа



Это значительно упрощает рассмотрение и позволяет оценить такие важные величины, как число первоначально имеющих радикалов, приближенный размер трека радикалов и т. п.

Таблица

Удержания, выходы отдельных продуктов и относительная роль «горячих» и диффузионных процессов в стабилизации атомов отдачи Br^{80m} и Br^{82} при облучении

	Cl_2Br_2 $Br^{80m}Br^{82}$	$CHBr_3$ $Br^{80m}Br^{82}$	CCl_3Br Br^{80m}	CCl_2Br Br^{80m}	CCl_4Br_2 Br^{80m}	CCl_2Br_2 Br^{80m}
R°	0,59	0,65	0,49	0,37	0,54	0,44
R°_E	0,33	0,39	0,34	0,27	0,37	0,33
$R^{\circ}_D = R^{\circ} - R^{\circ}_E$	0,26	0,26	0,15	0,10	0,17	0,11
$A = K - R^{\circ}$	0,15	0,13	0,06	0,17	0,10	0,20
Выход материнского соединения R°_{1E}	0,16	0,20	0,08	0,06	0,17	0,16
Выход материнского соединения R°_{1D}	0,23	0,21	0,15	0,10	0,17	0,11
Выход продукта замещения одного атома R°_{2E}	0,10	0,16	0,14	0,12	0,16	0,14
Выход высококипящих продуктов R°_{3E}	0,10	0,07	0,11	0,09	0,04	0,03

Изучение влияния добавок бромистого аллила приводит к дальнейшему уточнению роли приведенных реакций.

Сопоставление наших данных с литературными по выходу монозамещенных продуктов показывают, что этот выход всегда обусловлен только «горячими» процессами, причем величина этого выхода прямо связана с величиной энергии, которую может передать «горячий» атом брома для совершения этой эндотермической реакции при неупругом столкновении с молекулой

$\frac{M}{M+m}$, где M — масса молекулы среды и m — масса атома брома. Это говорит о том, что подобный процесс протекает в один акт без участия радикалов, как постулировалось ранее. Это соотношение справедливо для всех имеющихся данных по C_2H_5Br , C_3H_7Br , $C_2H_4Br_2$, $CHBr_3$, CH_2Br_2 , CCl_3Br , CCl_2Br_2 .

Показано, что соотношение выходов продуктов замещения хлора или брома «горячим» атомом брома в CCl_3Br и CCl_2Br_2 строго подчиняется «теории упругих соударений».

Для CCl_3Br и CCl_2Br_2 найдено, что удержание и выход отдельных продуктов различны для изотопов Br^{80m} и Br^{82} . Этот факт противоречит результатам, полученным в отношении всех других веществ.

ОТДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ БЕЗ НОСИТЕЛЯ МЕТОДОМ СБОРА АТОМОВ ОТДАЧИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

И. П. Руденко, З. В. Пастухова

*(Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
государственного университета и.м. В. Ломоносова)*

При получении радиоактивных изотопов без носителя часто возникают трудности, заключающиеся в необходимости освобождения выделенного радиоактивного изотопа от ряда соединений, облегчавших его отделение от материала мишеней и других химических элементов. Такими соединениями являются носители (изоморфные к инертные), реагенты, связывавшие в комплексные соединения радиоактивный изотоп, и т. п. Процедура очистки радиоактивного изотопа от этих соединений удлиняет операцию выделения, снижает выход радиоактивного изотопа, и для сравнительно короткоживущих радиоактивных изотопов методы выделения, требующие последующей очистки, мало пригодны.

Нами разработан оригинальный метод, пригодный для выделения таких радиоактивных изотопов, которые образуются при радиоактивном распаде естественных или искусственных радиоактивных изотопов, и не требующий их очистки и концентрирования. Метод основан на том, что при радиоактивном распаде материнского изотопа атомы дочернего проходят стадию иона. Это состояние, отличное от состояния материнского (взятого в виде устойчивого соединения) и дочернего, ранее образовавшегося (до наложения электрического поля), позволяет сконцентрировать на электроде образовавшийся дочерний изотоп. Поэтому выход радиоактивного изотопа не может превышать его количество, которое образовалось за время наложения электрического поля.

Изучены условия выделения дочерних радиоактивных изотопов для пяти генетически связанных пар. Изучалось влияние на степень извлечения радиоизотопа и его чистоту ряда факторов: напряженности электрического поля, продолжительности

24

его наложения, состава соединения материнского элемента, характера органического растворителя, материала электродов и некоторых других.

Эксперименты показали, что в качестве растворителя пригодны многие органические жидкости. Материнский элемент следует брать в виде комплексного соединения. Градиент поля обычно составляет несколько киловольт на сантиметр. Так как в процессе выделения дочернего радиоизотопа последний не разобщается с материнским, то с увеличением продолжительности сбора атомов отдачи выход не должен падать и продолжительность выделения может быть довольно значительной (до нескольких периодов полураспада короткоживущего дочернего радиоизотопа). Вообще с продолжительностью выделения растет количество отложившегося на электроде радиоактивного изотопа. Выделенный таким образом радиоактивный изотоп представляет собой препарат максимальной удельной активности. Он не разбавлен носителем или каким-либо соединением и не нуждается в очистке и концентрировании. Его можно применить непосредственно для ядерно-физических исследований (при условии отложения на специальном электроде) или легко перевести в раствор.

Неограниченный выбор аддендов (особенно, дающих внутримолекулярные соли), органических растворителей и материала электродов позволяет считать разработанный нами метод весьма широким. Его, вероятно, можно будет применить почти к любой паре генетически связанных радиоактивных изотопов. Полученные экспериментальные результаты позволяют рекомендовать предлагаемый метод для ряда пар радиоизотопов и частично указать условия (растворитель, комплексные соединения материнского изотопа, материал электродов) для наиболее успешного выделения дочернего радиоизотопа. Метод особенно удобен для отделения сравнительно короткоживущего дочернего радиоизотопа от материнского, имеющего значительно больший период полураспада. В этом случае возможно многократное выделение дочернего. При длительном хранении раствора соединения материнского изотопа благодаря радиолизу возможно образование непрочных соединений, диссоциирующих на заряженные частицы. Во избежание загрязнения отложения материнским изотопом такой раствор легко очищается от продуктов радиолиза проведением такого же, но весьма непродолжительного электролиза.

РЕАКЦИИ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА, СЕРЫ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И СО СПИРТАМИ

Б. Г. Дзаитиев, Б. А. Кузнецов, А. Д. Малиневский

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Исследование реакций атомов и радикалов, обладающих энергией, значительно превышающей среднюю тепловую энергию в обычно исследуемой области температур, представляет существенный интерес в связи с рядом задач: выяснение механизма радиационно-химических реакций, исследования в области ядерной химии (разделение и концентрирование изотопов и изомеров), изучение химических реакций в высокотемпературной области (например, при взрыве в разряде), «горячий» синтез меченых соединений.

Для выяснения механизма реакций с участием атомов, обладающих высокой энергией, в качестве модельных атомов использованы радиоактивные изотопы водорода (третий Т), углерода (C^{14}), серы (S^{35}) с начальной энергией порядка 10^4 — 10^5 эв. Последние получались путем облучения литий-, азот- и хлорсодержащих соединений медленными нейтронами в ядерном реакторе по реакциям $Li^6 (n, \alpha)$, T , $N^{14} (n, p)$ C^{14} , $Cl^{35} (n, p)$ S^{35} . Вещества, являющиеся источниками «горячих» атомов, при облучении в реакторе находились в среде вещества-мишени, с которым образовавшиеся атомы реагировали по мере замедления в среде. В качестве молекул, реагирующих с «горячими» атомами, выбраны циклические углеводороды (циклогексан, циклогексен, циклопентан) и спирты.

Применение атомов радиоактивных изотопов в качестве реагирующих атомов позволило проследить химическую судьбу «горячих» атомов путем измерения возникающей радиоактивности исходного соединения и возможных продуктов, образующихся при его радиолизе и при рекомбинации радикалов. Разделение продуктов производилось с использованием техники носителей (жидкофазных и газофазных) путем применения опе-

раций разгонки и цикла химических превращений. Измерение активности, как правило, проводилось с помощью счетчиков внутреннего наполнения.

Исследован спектр продуктов реакций «горячих» и замедлившихся атомов Т, C^{14} , S^{35} с молекулами циклических углеводородов и спиртов и продуктами их радиолиза. Например, в системе Li_2CO_3 — циклогексан образующиеся при облучении в реакторе атомы трития стабилизируются в различных химических соединениях в следующих отношениях: циклогексан-циклогексен-циклогексадиен-бензол-дициклогексил соответственно 1,0:0,57:0:0,18:0,08. Возникающие при разрыве кольца предельные и непредельные газообразные углеводороды содержат активность в отношении: этан-пропан-бутан; (этилен-пропилен-бутилен) соответственно 1:10:1:0, что указывает на то, что симметричный разрыв кольца на порядок более вероятен, чем несимметричный. При реакции более тяжелых атомов C^{14} с циклопентаном соотношение реакций внедрения и замещения характеризуется отношением активности — циклопентан-циклогексан-метилциклопентан: 1:0:0,22.

Впервые показано внедрение атомов серы S^{35} в цикл циклопентана.

Методом ядерной отдачи получен ряд соединений, меченых по Т, C^{14} , S^{35} .

Рассмотрен механизм образования меченых соединений с привлечением «горячего» (упругие соударения) и «холодного» (радикального) процессов для описания наблюдаемых закономерностей и выходов реакций внедрения и замещения реагирующими атомами атомов и групп атомов в молекуле углеводорода.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. Я. Пшежецкий

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

На протяжении последних лет интенсивно развиваются исследования действия ядерных и других ионизирующих излучений на химические процессы. В связи с этим возникло новое направление в химической кинетике, разрабатывающее теорию этих процессов, основная задача которого состоит в выяснении связи между характеристиками первичных элементарных процессов взаимодействия излучения с молекулами и механизмом и кинетикой последующих химических реакций.

Кинетические константы радиационных реакций должны быть функциями величин, характеризующих взаимодействие излучения с молекулами и различных ионов и промежуточных частиц между собой (как, например, потенциалы ионизации, функции ионизации и возбуждения, параметры излучения), и констант, характеризующих вторичные элементарные процессы (как, например, захват электронов, рекомбинация и перезарядка ионов и др.). В первую очередь должно быть выяснено, какие специфические особенности вносит действие ионизирующей радиации в общие закономерности кинетики реакции различных классов.

Приводятся и сопоставляются полученные автором данные о кинетике и механизме некоторых радиационных реакций, принадлежащих к различным классам.

Показано, что в цепных реакциях (разложение перекиси водорода, окисление бутана кислородом) действие ионизирующей радиации в основном заключается в образовании начальных активных центров реакций. При сравнительно неглубоких превращениях (разложение перекиси водорода) действие радиации не приводит к существенному изменению эффективной энергии активации в сравнении с фотохимической реакцией.

В реакции окисления бутана при достаточно глубоких превращениях снижается эффективная энергия активации и сокращается период индукции. При этом наблюдается эффект последования.

Одним из центральных вопросов теории радиационных реакций является выяснение роли первичных процессов ионизации и возбуждения. В реакции образования озона под действием γ -излучения и электронного пучка в жидком кислороде величина выхода составляет 15 молекул на 100 эв, что может быть объяснено вовлечением в процесс возбужденных частиц. Значительно большая эффективность процесса в жидкой фазе в сравнении с газовой также обусловлена этим обстоятельством.

В реакции образования гидразина при облучении жидкого аммиака, исследованной под действием быстрых электронов, процессы возбуждения и ионизации, по-видимому, имеют близкую эффективность. Образование гидразина происходит в основном при рекомбинации радикалов, образующихся в первичных процессах или при взаимодействии радикалов с молекулами аммиака. Здесь не наблюдается больших различий в выходе в газовой и жидкой фазах, как в предыдущем случае, что может быть объяснено сравнительно большим удельным весом процессов, связанных с ионизацией. Небольшая величина выхода этой реакции (1—1,5 молекулы на 100 эв), по-видимому, связана с малой вероятностью процессов рекомбинации радикалов.

Исследование кинетики и механизма реакции окисления азота под действием медленных и быстрых электронов и γ -излучения показывает, что эта реакция определяется первичной ионизацией азота.

С повышением давления происходит отклонение от простого порядка реакции, что обусловлено увеличением роли вторичных процессов, приводящих к гибели ионов азота: рекомбинации и перезарядки ионов. Проведенные измерения кинетики при давлениях до 150 атм показали, что изменения кинетического закона реакции в основном обусловлены этими причинами. Константа скорости этой реакции может быть выражена в функции констант, характеризующих первичные (ионизация) и вторичные (рекомбинация ионов) процессы. Возбуждение частиц заметно не проявляется в этой реакции.

Реакции ионов с молекулами, по-видимому, играют роль не только в сходных процессах, но и во многих других радиационных реакциях. Они являются наиболее специфичными для механизма радиационно-химических реакций.

РАДИОЛИЗ АЛКАНОВ

Л. С. Подак, А. В. Тончиев, П. Я. Черняк

(Институт нефти АН СССР, Москва)

Проведено изучение характера основных закономерностей и механизма радиолитического разложения индивидуальных углеводородов парафинового ряда в жидкой и твердой фазе под действием γ -излучения Co^{60} .

Макрокинетическое исследование реакции радиолитического разложения гептана показало, что в пределах от 0 до $500 \cdot 10^6$ г зависимости количества образующегося в процессе радиолитического разложения газа, увеличения молекулярного и удельного весов и коэффициента преломления жидкой фазы от дозы носят линейный характер. Йодное число жидкой фазы растет линейно до дозы $150 \cdot 10^6$ г, а затем остается приблизительно постоянным в очень широком интервале доз.

Рассмотрение вопроса о влиянии числа углеродных атомов в молекуле углеводорода и относительного содержания CH_3 групп в молекуле показало, что количество метана растет от нуля для циклогексана до 37% для изооктана (на метано-водородную фракцию газа).

Вакуумные разгонки позволили получить тяжелые продукты радиолитического разложения гептана с молекулярным весом около 200, уд. весом 0,76—0,80 и элементарным составом, близким к составу тетрадекана. Весовое количество тяжелого остатка и его непредельность растут линейно с увеличением дозы.

Применение спектральных методов к исследованию жидких продуктов радиолитического разложения позволило обнаружить в них трансолефины (ИКС, $\nu_{\text{max}} \sim 965 \text{ см}^{-1}$), диены и полиены с сопряженными двойными связями (УФС, поглощение в области $38\text{—}44 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). Количество диенов, возникающих при радиолитическом разложении гептана, растет линейно с увеличением дозы в интервале $40\text{—}150 \cdot 10^6$ г. Оно также растет с увеличением числа С-атомов в молекуле облучаемого углеводорода. Ультрафиолетовые спектры поглощения легких фракций вакуумной разгонки показали наличие в последних диенов. Тяжелые остатки интен-

сивно поглощают в области $35\text{—}45 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, а также показывают наличие трансолефиновой связи.

На основании изложенных экспериментальных и известных литературных данных предложена возможная схема начальных реакций радиолитического разложения гептана, учитывающая в основном образование и взаимодействия свободных радикалов, а также реакции молекулярной перестройки.

Для доказательства существования свободно-радикального пути в комплексе реакций радиолитического разложения была проведена стабилизация радикалов низкой температурой (77°K) и исследование замороженных радикалов с помощью спектров парамагнитного резонанса, что позволило обнаружить свободные алкильные радикалы и даже атомы водорода в облученных в замороженном состоянии углеводородах, а также показало возможность накопления свободных радикалов при облучении углеводородов при $T = 77^\circ \text{K}$. Количество радикалов, обнаруживаемые методом парамагнитного резонанса и рассчитанное по количеству продуктов радиолитического разложения в замороженном гептане, совпадают с хорошей точностью.

Сравнение количества и состава продуктов радиолитического разложения гептана и циклогексана в жидком и замороженном состоянии позволило предположить и показать следующее:

а) Молекулярный водород образуется в основном непосредственно при $T = 77^\circ \text{K}$, но остается окклюдируемым в твердой фазе.

б) Продукты димеризации алкильных радикалов создаются в процессе размораживания.

в) Диены образуются непосредственно в процессе облучения при $T = 77^\circ \text{K}$.

г) При облучении в замороженном состоянии общий выход продуктов рекомбинации радикалов — осколков разных молекул — должен уменьшаться, а в газовой фазе соответственно должно уменьшаться количество метана и других более тяжелых газов, поскольку увеличивается возможность обратной рекомбинации осколков одной и той же молекулы. Количество же диенов при облучении в замороженном состоянии должно возрастать.

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

М. А. Прокурин

*(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)*

Вопреки довольно распространенному мнению, действие ядерных излучений на вещества отличается заметной специфичностью и избирательностью, которая, к тому же, может быть в ряде случаев усилена и направлена в желательную сторону при применении некоторых приемов.

При распаде (радиолизе) достаточно больших молекул обнаруживается тенденция к преимущественному разрыву определенных связей в молекуле. Прочность связей в химическом понимании не определяет полностью устойчивости к действию излучений и места разрыва молекул.

Можно улучшать радиационную стойкость соединений, вводя в состав его молекул специальные группы, не изменяющие других свойств веществ, например способность давать нерастворимые или комплексные соединения или особую термическую устойчивость. Это можно проиллюстрировать двумя примерами веществ, синтезированных и изученных в наших работах (А. И. Черновой и П. Д. Новиковым совместно с Е. В. Барелко).

При косвенном действии промежуточных продуктов радиолиза растворителя на растворенное вещество можно, в особенности, если последнее является относительно более прочным к действию излучений, пренебречь прямым действием излучения на растворенное вещество и рассматривать только реакции двух радикалов (например, Н и ОН) с растворенным веществом.

При связывании специальными добавками одного из радикалов можно получить только один продукт взаимодействия (либо окисления, либо восстановления) и провести процесс превращения растворенного вещества в нужном направлении.

Используя переносчики окислительного компонента радиолиза воды (ОН, H_2O_2 и отчасти HO_2), можно осуществить процессы, направление которых определяется специфичностью действия образовавшихся промежуточных соединений, например высших кислородных соединений железа, и направить реакцию в нужную сторону. Интересные попытки направить окисление главным образом на органическое вещество или на неорганический восстановитель (ионы Fe^{2+} — работы А. И. Черновой), или направить окисление бензола в сторону образования диоксибензола (пирокатехина), или в сторону образования муконового альдегида (работы Е. В. Барелко, П. Д. Новикова и Л. И. Карташевой).

В отдельных случаях удается восстановительный компонент радиолиза воды (Н) использовать при помощи специального малоактивного окислителя для окисления дополнительного количества вещества и полностью подавить восстановительное действие (работы В. Д. Орехова и А. А. Зансоховой по образованию красителей при окислении лейкоформ с участием иона NO_3^- и работы А. И. Черновой по окислению ионов Fe^{2+} с помощью N_2O).

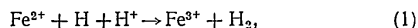
Осуществляя сопряженные реакции с одновременным использованием обоих компонентов радиолиза воды, применяя специальные добавки, можно защитить растворенное вещество и от окисления и от восстановления, например красителя — от выцветания при облучении (в растворах), урана — от восстановления и присутствующие органические вещества — от окисления (работы А. И. Черновой).

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОКИСЛЕНИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

П. И. Долиц, Н. Н. Шубин

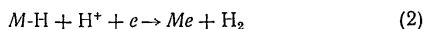
(Институт электрохимии АН СССР, Москва)

Благодаря выдающейся роли реакции окисления двухвалентного железа для химической дозиметрии количество наиболее достоверных экспериментальных результатов по этой реакции во много раз превышает количество таких результатов по какой-либо другой радиационно-химической реакции. Этим определяется их большое значение для построения общей теории радиационно-химических процессов в водных растворах. Однако механизм радиационно-химического окисления двухвалентного железа не является еще общепринятым. В механизме, которым широко пользуются в радиационной химии в настоящее время, вызывает возражение реакция



в которой атомарный водород вместе с ионом водорода играет окислительную роль по отношению к иону Fe^{2+} . Эта реакция была предложена Вейссом в 1946 г. для объяснения высокого выхода радиационного окисления двухвалентного железа в кислом растворе, лишенном кислорода. Выход окисления железа в указанных условиях примерно в два раза больше выхода многих радиационных окислительных или восстановительных реакций в разбавленных растворах.

Еще раньше окислительная роль атомарного водорода была постулирована в электрохимической реакции выделения водорода:



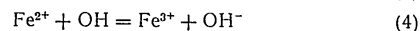
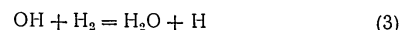
согласно которой ион водорода разряжается на атомарном водороде, адсорбированном на электроде. Для электрохимической реакции окислительная роль атомарного водорода была дока-

34

зана прямыми опытами по положительному сдвигу потенциала электрода под действием атомарного водорода, полученного в разрядной трубке (С. Д. Левина и Т. В. Калиш), и диффузией водорода через металлический электрод (И. А. Багоцкая).

Окислительные свойства атомарного водорода, возникающего при радиолизе воды, по отношению к двухвалентному железу основывались до настоящего времени только на кинетических данных. Наиболее подробные данные такого рода были недавно опубликованы Алленом и Ротшильдом.

В настоящей работе была поставлена задача проверить существование реакции (1) прямыми измерениями. Для этого реакция окисления двухвалентного железа под действием γ -излучения Co^{60} проводилась в кислой среде в атмосфере водорода под давлением 1—130 атм. При давлении около 130 атм почти все радикалы OH , образующиеся вместе с атомами H при радиолизе воды, трансформируются в атомы H по реакции



и других реакций окисления ионов Fe^{2+} , кроме реакции (1), таким образом, исключалась.

Опыты показали, что выход окисления ионов Fe^{2+} в интервале давления водорода 1—130 атм приблизительно постоянен. Для 130 атм $G(\text{Fe}^{3+}) = 7,6$ иона на 100 эв. Эта величина близка к сумме выходов радикалов H и OH .

Эти опыты убедительно доказывают окислительную роль атомарного водорода по отношению к двухвалентному железу. Необходимость привлечения возбужденных молекул воды для объяснения величины выхода окисления двухвалентного железа, таким образом, отпадает. Эта реакция находит полное объяснение на основании общей теории радиационно-химических реакций в разбавленных водных растворах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ц. П. Залкинд, П. Б. Миллер, Г. С. Тюрников,
Г. З. Гочалиев, В. И. Веселовский

*(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)*

Преимуществом электрохимических методов исследования окислительно-восстановительных процессов, идущих при радиолизе водных растворов, является возможность определения не только конечных продуктов реакции, но и промежуточных, образующихся в неравновесных концентрациях в процессе облучения (малоустойчивые окислительно-восстановительные формы вещества, короткоживущие продукты радиолиза воды).

Исследование восстановительных и окислительных свойств облучаемых водных растворов серной кислоты и едкого калия с помощью платинового и золотого электродов, селективно взаимодействующих с восстановительными и окислительными продуктами радиолиза, показало возможность эффективного протекания процессов восстановления и окисления при радиолизе водных растворов. Направление окислительно-восстановительных процессов и их выход должны зависеть как от потенциала облучаемой системы, так и от скорости взаимодействия растворенного вещества с компонентами радиолиза воды.

Установлено, что при облучении системы Pt — раствор серной кислоты смешанным γ , β -излучением реактора потенциал платинового электрода принимает значение на 30—40 мВ отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода, что подтверждает ранее высказанное предположение об определяющей роли атомов водорода при реакции водородного потенциала на платиновом электроде при облучении.

Электрохимическими методами определена зависимость стационарной концентрации короткоживущих продуктов радиолиза воды (H и OH-радикалов) от интенсивности γ -облучения

36

Установлена линейная зависимость между стационарной концентрацией этих продуктов и корнем квадратным из интенсивности. Исследованы изменение стационарных концентраций H и OH и зависимость их от интенсивности при введении в раствор шавелевой кислоты и ионов четырехвалентного урана, взаимодействующих с OH-радикалами, и кислорода, связывающего H-атомы. Стационарная концентрация радикалов возрастает при уводе одного из компонентов радиолиза.

Детально исследованы электрохимическими методами окислительно-восстановительные превращения в водных растворах солей шести- и четырехвалентного урана под действием γ -излучения. Установлено, что при облучении идут процессы восстановления ионов шестивалентного урана и окисления ионов четырехвалентного урана, приводящие к появлению в растворе в неравновесных концентрациях ионов пятивалентного урана. Определена зависимость величины выходов протекающих процессов от интенсивности излучения.

Проведено определение выходов водорода, кислорода и перекиси водорода из обезгаженных растворов серной кислоты и растворов солей уранила при действии γ -излучения. Установлено, что при наличии в растворе солей уранила и увеличении их концентрации уменьшаются выходы газообразных продуктов радиолиза и выход перекиси водорода. Уменьшение выхода продуктов радиолиза и выход перекиси водорода с эффективным протеканием окислительно-восстановительных превращений в данной системе.

РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АНИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. А. Бах, Л. Г. Бугаенко, В. И. Медведовский,
А. А. Ревина

(Московский государственный университет им М. В. Ломоносова,
Институт электрохимии АН СССР, Москва)

В отличие от катионов переменной валентности, для которых реакции радиационного окисления или восстановления в водных растворах часто заключаются в переходе электрона от катиона к радикалу OH или от атома H к катиону ($\text{Fe}^{2+} + \text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$, $\text{Ce}^{4+} + \text{H} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$ и т. п.), в случае кислородсодержащих анионов переход под действием излучения из одного устойчивого валентного состояния в другое всегда сопряжен с отнятием или присоединением атома кислорода ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$, $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$, $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$, $\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ и т. п.). В реакциях за счет радикалов H и OH двухвалентные переходы требуют двукратного последовательного воздействия радикалов на одну частицу или участия реакций диспропорционирования. По мере повышения концентрации раствора возможно также прямое действие излучения на анионы.

Механизм восстановления кислородсодержащих анионов тесно связан с механизмом выделения из облучаемых растворов молекулярного кислорода, который может образовываться в результате разложения либо аниона, либо воды. В последнем случае возможно первичное образование H_2O_2 с последующим каталитическим или радиационным распадом на воду и кислород или непосредственное образование кислорода.

Используя полярографический метод определения продуктов во время действия излучения, мы исследовали одновременно накопление перекиси водорода и кислорода на начальной стадии облучения в растворах от 0,1 до 5 М NaNO_3 при различной мощности дозы. Полученные результаты показывают, что начальный выход образования кислорода зависит от кон-

центрации иона NO_3^- . При низких значениях последней кислород появляется в растворе лишь после накопления некоторого количества H_2O_2 , в то время как, начиная с одномолярной концентрации ионов NO_3^- , кислород образуется с самого начала облучения одновременно с H_2O_2 . Это позволяет заключить, что при радиолитическом распаде воды кислород образуется в заметных количествах только как продукт распада H_2O_2 , а в достаточно концентрированных растворах возникает новый механизм его образования, по-видимому, связанный с прямым действием излучения на растворенное вещество.

Хлоркислородные анионы — интересные объекты исследования радиационных процессов в водных растворах благодаря существованию непрерывного ряда соединений с валентностью хлора от -1 до $+7$, химия которых достаточно полно изучена. Это позволяет проследить их взаимные превращения и установить характер последовательных реакций. Спектрофотометрическими и другими аналитическими методами нами было исследовано образование ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , ClO_2 , ClO^- , Cl^- и H_2O_2 при действии излучения на нейтральные водные растворы NaClO_4 , NaClO_3 , NaClO_2 и NaClO в концентрациях от 0,001 М до 1 М при насыщении кислородом, азотом и водородом. Полученные результаты показывают, что в разбавленных водных растворах ионы ClO_4^- и ClO_3^- устойчивы к действию продуктов радиолитической воды, а ClO_2 , ClO_2^- и ClO^- восстанавливаются до Cl^- и окисляются до ClO_3^- с образованием промежуточных продуктов. При концентрациях 1 М ион ClO_3^- также вступает в реакции, восстанавливаясь с образованием ClO_2 , ClO_2^- и Cl^- и окисляясь до ClO_4^- .

По активности в отношении радикалов H и OH хлоркислородные соединения располагаются в ряд $\text{ClO}_4^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_2^- \ll \text{ClO}_2 < \text{ClO}^-$. Из сравнения выходов превращения ClO_3^- , ClO_2^- и ClO^- при насыщении растворов кислородом, азотом и водородом можно, далее, сделать выводы об относительной активности хлоркислородных соединений, молекулярного водорода и молекулярного кислорода в реакциях взаимодействия с радикалами H и OH .

Рассмотрение конкретного механизма отдельных реакций окисления и восстановления в ряду хлоркислородных анионов приводит к выводу, что двухэлектронные переходы осуществляются как с участием реакций диспропорционирования, так и в некоторых случаях путем двукратного последовательного воздействия на одну частицу или взаимодействием с перекисью водорода

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Ф. М. Вайнштейн, Е. А. Шилов

(Институт органической химии АН УССР, Киев)

Появление или отсутствие изотопного эффекта при замещении водорода в ароматических соединениях зависит от природы и структурных особенностей реагентов. До сих пор было известно, что изотопный эффект отсутствует для реакций нитрования, бромирования и азосочетания, по крайней мере у некоторых ароматических соединений. Небольшой изотопный эффект наблюдался при сульфировании и циклодегидрировании. Очень значительный изотопный эффект, отмеченный для азосочетания *n*-хлорфенилдиазония с Г-солью, объяснен пространственными затруднениями. Гроувштейн и Килби установили изотопный эффект ($k_H/k_D = 4$) для йодирования фенола.

Мы определили изотопный эффект в реакции йодирования ароматических аминсоединений методом сравнения скоростей реакции обычных и дейтерированных соединений. Результаты исследования представлены в таблице, где указаны условия реакции, процент замещения *H* на *D* в исходных соединениях, изотопный эффект (k_H/k_D) и относительная активность йодируемых соединений A_r . Величина A_r представляет отношение константы скорости йодирования данного соединения к константе йодирования *m*-диметиламинобензосульфатона, принятой за единицу.

Таблица показывает, что йодирование диметиламинобензосульфокислот не связано с изотопным эффектом ($k_H/k_D = 1$). Для 2, 4, 6-тридейтеро-*m*-диметиламинобензоат-нона установлен небольшой изотопный эффект ($k_H/k_D = 1,4$). Остальные аминсоединения йодируются со значительным изотопным эффектом.

При истолковании этих результатов надо учитывать, что общее кинетическое уравнение йодирования ароматических аминов имеет вид

$$-\frac{d(I)}{dt} = k_1 [M]^2 [X] + k_2 [M] [X] [B],$$

Соединение, M	Замещение H на D, %	k_H/k_D	Относительная активность A_r	Условия опыта: начальные концентрации (моляр), pH, температура
2,4,6-тридейтеро-N, N-диметиламинат-нон	90	1	1	M 0,076; J ₂ 0,008; KJ 0,04; 25°
2,6-дидейтеро-1-диметиламинобензол-4-сульфонат-нон	90	1	0,2	M 0,027; J ₂ 0,005; KJ 0,01; 25°
2,4,6-тридейтеро- <i>m</i> -диметиламинобензоат-нон	95	1,4	35	M 0,02; J ₂ 0,005; KJ 0,4; 30°
2,4,6-тридейтерометанилат-нон	61	2*	0,02	M 0,133; J ₂ 0,015; KJ 0,036; 35°
2,4,6-тридейтеро- <i>m</i> -аминобензоат-нон	90	4,8	0,22	M 0,045; J ₂ 0,005; KJ 0,05; 30°
2,4,6-тридейтеро- <i>m</i> -аминобензоат-нон	90	3	0,24	M 0,01; J ₂ 0,005; KJ 0,02; фосфат 0,1; pH 7,4; 30°
2,4,6-тридейтероанилин	86	3,5	5,4	M 0,05; J ₂ 0,005; KJ 0,15; 25°
2,4,6-тридейтероанилин	86	4,0	15	M 0,02; J ₂ 0,004; KJ 0,12; фосфат 0,025; NaCl 0,08; pH 8; 25°
2,4,6-тридейтерометанилин	95	3,2	110	M 0,01; J ₂ 0,002; KJ 0,3; ацетат 0,05; pH 5; 25°
2,4,6-тридейтеродиметиламин	89	3,0	120	M 0,01; J ₂ 0,002; KJ 0,15; лактат 0,5; pH 3,5; 30°

* Величина изотопного эффекта, по-видимому, меньше действительной ввиду того, что во взятом препарате процент замещения водорода дейтерием мал.

где M — амин, B — основной компонент буферной смеси и X — йод-катион или J₂. Появление в уравнении членов с [M]² и [M] [B] показывает, что в механизме реакции действует основание в форме второй молекулы амина или основания B. Вопрос о способе действия основания не решается с помощью обычных кинетических данных. Факт отсутствия изотопного эффекта у некоторых аминсоединений дает теперь возможность исключить механизм йодирования, в котором основание выступает в роли протон-акцептора, так как при таком допущении отщепление протона или дейтерия происходило бы в стадии, лимити-

рующей общую скорость реакции. Остается допустить, что йодирующий агент действует в форме комплексов $X \cdots M$ или $X \cdots B$, а протон-акцептор (вероятно, H_2O) не проявляется в кинетике реакции.

Наличие изотопного эффекта при йодировании других аминов можно было бы связать с протон-акцепторным действием оснований. Однако нужно иметь в виду очень большое сходство кинетических зависимостей у исследованных аминов. Поэтому мы полагаем, что во всех случаях йодирования ароматических аминов одна молекула амина или основания входит в состав йодирующего агента.

В настоящее время неясно, почему йодирование в одних случаях связано с изотопным эффектом, в других — не связано. Теоретически наличие изотопного эффекта указывает, что стадия отщепления протона проходит медленнее, чем предшествующие стадии реакции, в особенности, стадия образования промежуточного хиноидного комплекса.

Из данных таблицы не видно общей связи между скоростью реакции и наличием или отсутствием изотопного эффекта

ФАКТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПРИ ИЗОТОПНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА.

А. П. Шатенштейн

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Рассматриваются и обсуждаются факторы парциальной скорости (f), характеризующие реакционную способность неравноценных атомов водорода при изотопных и химических реакциях; при этом использованы неопубликованные результаты, полученные автором совместно с П. П. Алихановым, Е. А. Израилевич, П. Н. Малочкиной, Е. Н. Юрыгиной и др., а также литературные данные.

Факторы парциальной скорости дейтерообмена между жидким HBr или раствором KNH_2 (0,02 N) в жидком NH_3 и изомерами монодейтерированных углеводородов (f — отношение констант скорости дейтерообмена в данном веществе и в бензоле) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изомер	Толуол		Дифенил		Нафталин	
	HBr	NH_3+NH_2	HBr	NH_3+NH_2	HBr	NH_3+NH_2
Орто- или α -	1000	0,14	500	4,7	50000	10,7
Мета- или β -	5	0,32	(0,4)	3,3	1000	5,1
Пара-	4000	—	3000	2,9	—	—

Для дейтерообмена водорода в d-CH-связях CH_3 -, CH_3CH_2 - и $(CH_2)_2$ -CH-групп алкилбензолов с NH_3+NH_2 -f соответственно равен: 70; 10; 2.

Изотопный обмен водорода с кислотами и основаниями подчиняется тем же закономерностям, что и при других протолитических процессах.

Сравнение f при дейтерообмене в алкилбензоле с $\text{ND}_3 + \text{ND}_2^-$ и при металлизировании $\text{K}^+\text{C}_2\text{H}_5^-$ (Брис-Смит) подтверждает близкое сходство между этими реакциями. Оно объясняется тем, что при обеих реакциях основание (NH_2^- или C_2H_5^-) взаимодействует с атомами водорода CH -связей, проявляющих разную степень кислотности. Изучение изотопного эффекта при металлизировании (Брис-Смит, Голд, Гроновци) подтверждает, что скорость реакции определяется стадией разрыва CH -связи.

Сравнение f для дейтерообмена с жидкой HBr и другими кислотами, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (Маккор), $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Голд, Сетчел) и для реакций электрофильного замещения водорода (Броун, Дьюар, Симамура и др.) подтверждает близкое сходство между этими изотопными и химическими реакциями. Оно зависит от того, что атомы углерода ароматического кольца выполняют функцию основания (электроно-доноров) разной силы, а участвующие в изотопном обмене водородные кислоты и химически реагирующие апротонные кислотоподобные вещества принадлежат к одному и тому же классу электрофилов.

При дейтерообмене с основаниями и кислотами (а также при металлизировании и электрофильном замещении) выявляется роль разных сторон взаимного влияния атомов в одной и той же молекуле (например, индуктивный эффект и сопряжение).

Реакционная способность вещества в высокой степени зависит не только от его строения, но и от применяемого реагента. Возможно изменение протолитической (или электроно-донорной-акцепторной) функции вещества в зависимости от того, является ли реагент основанием или кислотой (кислотоподобным веществом). Помимо того, относительная реакционная способность (в частности, неравноценных атомов водорода в молекуле) может сильно изменяться под влиянием реагентов (растворителей), отличающихся по химической активности и физическим свойствам. Например, при дейтерообмене с $\text{NH}_3 + \text{NH}_2^-$ шкала f очень сжата вследствие нивелирования различий в кислотности CH -связей при реакции с ионами амид-одного из сильнейших оснований. Для дейтерообмена в изомерах монодейтеротолуола с названными выше кислотами получены следующие значения f (см. табл. 2). HBr ведет себя при обмене, как дифференцирующий, H_2SO_4 — как сильно нивелирующий растворитель, а $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ занимает промежуточное положение. При этом имеет значение не только сила, но и диэлектрическая постоянная (ДП) кислоты.

Нивелирование различий в реакционной способности отмечается и при химических реакциях замещения водорода, как видно из сравнения их относительной скорости (см. табл. 3).

С ростом «активности» реагента уменьшается отношение кон-

Таблица 2

Изомер	HBr ДП>4	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ДП>8	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ДП>80
Пара	4000	350	8,1
Орто	1000	245	83
Мета	5	3,5	1,9

Таблица 3

Вещество	Хлорирование (Дьюар)	Нитрование (Дьюар)	Алкилирование (Н. Н. Лесбеве)
Бензол	1	1	1
Дифенил	1150	25	1,6
Толуол	353	42	2,2
Нафталин	105000	400	3,1

стант скорости реакции у веществ, отличающихся реакционной способностью, и выходы изомеров приближаются к статистическому равновероятному распределению. Так, при бромировании, нитровании и изопропилировании толуола $f_{\text{пара}} = 2420,58$ и 5, $f_{\text{орто}} = 600,42$ и 1,5; $f_{\text{мета}} = 5,5$; 2,5 и 1,5 Броун предложил оценивать химическую «активность» реагента по величине $f_{\text{пара}}$, а селективность замещения фактором $F_s = \lg f_{\text{пара}} / f_{\text{мета}}$. Точки для многих реакций электрофильного замещения водорода в кольце толуола (в том числе, дейтерообмен с названными кислотами) ложатся на общую прямую $\lg f_{\text{пара}} = 1,310 F_s$.

Анализ обширного материала, полученного Броуном с сотрудниками и другими авторами, приводит к выводу, что F_s зависит от полярности связи, возникающей в переходном комплексе, в свою очередь обусловленной полярностью реагента ДП среды.

Существование указанной линейной зависимости позволяет предположить возможность перехода от молекулярного к ионному механизму. В реакциях, занимающих промежуточное положение, участвуют поляризованные комплексы, ионные пары. В растворе существуют равновесия комплексообразования, ионизации, ассоциации ионных пар. Поэтому постепенный переход может быть также обязан одновременному участию в реакции частиц разной полярности.

Рассматриваются условия, при которых возможно отсутствие линейной зависимости между скоростью дейтерообмена и функцией кислотности H_0 .

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА АЗОТА МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ АМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ И ЖИДКИМ АММИАКОМ

Л. Л. Стрижак

(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

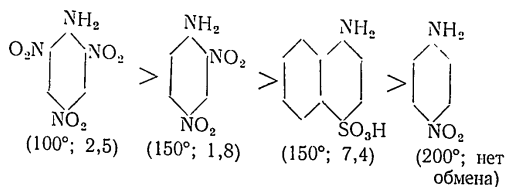
Изучен изотопный обмен азота между аммиаком и рядом алифатических и ароматических аминосоединений. Исследовано влияние заместителей, а также кислотно-основного катализа на скорость обмена.

Изотопный состав азота в аммиаке (и в некоторых случаях в веществе) после обмена определялся в масс-спектрометре.

Найдено, что при 120—200° за 50—200 часов не происходит обмена с анилином, *o*-, *m*-, *p*-нитроанилинами, *p*-толуидином, *n*-анизидином, бензиламином, бензидином, *o*- и *n*-аминофенолом, α - и β -нафтиламином, пиридином, α - и β -аминопиридином, α -аминоантрахиноном, солянокислым метиламином, этиламином, *n*-хлоранилином, *n*-броманилином, *n*-йоданилином.

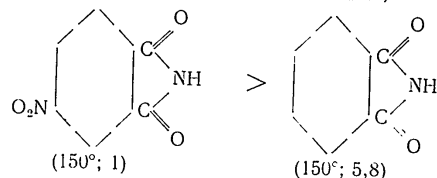
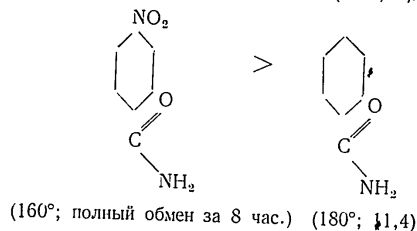
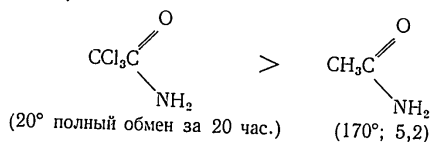
Нитрогруппы в обмене не участвуют, что и подтверждает отсутствие обмена в нитробензоле, динитрофеноле, пикриновой кислоте.

В соединениях, где аминогруппа непосредственно присоединена к ароматическому ядру, обмен наблюдается только при введении отрицательных заместителей: сульфогруппы или нитрогрупп (не менее двух). По скорости обмена эти вещества образуют ряд (в скобках указаны температуры опыта и полупериоды обмена в часах, полученные из кинетических измерений):



46

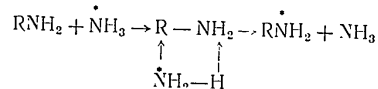
Ускорение обмена с введением в молекулу отрицательных заместителей обнаружено также в ряду амидов и имидов кислот:



В мочевины обмен идет гораздо скорее, чем в тиомочевины. Добавки NH_4Cl значительно увеличивают скорость обмена в амидах кислот.

Сопоставление кинетики обмена со строением обнаруживает увеличение скорости обмена при смещении электронов азота на соседние атомы в результате сопряжения или индуктивного действия электроотрицательных заместителей.

Это отвечает механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения, при котором аминогруппа аммиака вытесняет такую же группу амина с одновременным или предварительным переносом протона от первого ко второму.



КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ВОДОРОДА И ТРИТИЯ С ОКИСЛАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Шушунов, Б. Я. Андреев

(Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. П. И. Лобачевского)

В литературе нет сведений об исследовании кинетического изотопного эффекта в топочимических реакциях с участием водорода и трития.

В данной работе приведены результаты исследования восстановления окислов некоторых металлов, полученные при проведении опытов в динамических условиях с использованием смеси водорода и трития. Содержание последнего в газовой смеси не превышало $2 \cdot 10^{-4}\%$. За составом газовой смеси следили радиометрически. Образовавшиеся пары воды быстро выводились из сферы реакции и вымораживались жидким азотом.

По ходу реакции удельная активность газа (A) следующим образом изменялась с его давлением (P):

$$\lg A = \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \lg P + B,$$

где изотопный кинетический эффект α равен отношению константы скорости (k_1) реакции H_2 к константе скорости (k_2) реакции HT с окислами металлов. B — постоянная, характеризующая начальное состояние газа.

Линейная зависимость $\lg A$ от $\lg P$ хорошо соблюдалась независимо от природы и величины навески восстанавливающегося окисла, величины начального давления газа и температуры.

Результаты опытов показали, что значение α может быть как больше единицы (положительный изотопный эффект), так и меньше единицы (отрицательный изотопный эффект). Знак α зависит от природы восстанавливаемых окислов.

Изменение знака α обусловлено различием в механизме восстановления окислов, а также в зависимости от природы

восстанавливаемых окислов. Последнее было подтверждено опытами с водородом и дейтерием. Эти опыты доказывают, что изотопный обмен между газом и парами воды не играет решающей роли в установлении величины α .

Зависимость α от температуры подчиняется закону Аррениуса. В таблице сведены значения разности энергии активации восстановления окислов металлов водородом (E_1) и тритием (E_2), вычисленные из температурного коэффициента α :

Окисел	Cu_2O	CuO	HgO	PbO_2	MnO_2
($E_2 - E_1$), ккал	2,6	3,9	1,0	0,9	1,8
Окисел	NiO	CoO	Mn_2O_4		Fe_2O_4
($E_1 - E_2$), ккал	1,4	1,5	1,4		1,4

Для окислов первой группы $E_1 < E_2$ и значение α уменьшается с повышением температуры, а для окислов второй группы $E_1 > E_2$ и значение α растет с повышением температуры.

В случае восстановления окиси серебра и окиси железа наблюдалась необычная зависимость α от температуры, что, вероятно, обусловлено изменением механизма реакции.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ПЕРКИСЛОТ ИЗОТОПНЫМ МЕТОДОМ

А. П. Бродский

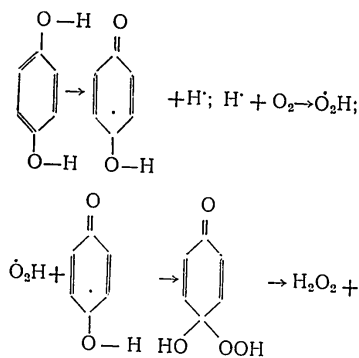
(Институт физической химии
им. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

Для изучения механизма некоторых важнейших реакции технологического получения перекиси водорода и неорганических перкислот применен тяжелый изотоп кислорода O^{18} .

Катодный метод получения перекиси водорода. Газообразный кислород подавался при 1 атм на угольно-никелевый катод, отделенный от анода диафрагмой. Электролиз велся в 5 н. KOH при $d_k = 0,2 \text{ а д.м.}^2$. В опытах с $O_2^{18} + H_2O$ и $O_2 + H_2O^{18}$ кислород образующейся перекиси водорода имеет точно тот же изотопный состав, как и O_2 . Таким образом, перекись водорода образуется по электрохимическому механизму без участия кислорода воды.

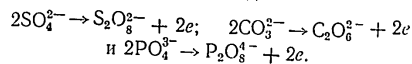
Этилантрахиновый метод получения перекиси водорода. Окисление тяжелым кислородом O_2^{18} 2-этилантрагидрохинона, тетрагидро-2-этилантрагидрохинона, а также смеси обоих 1:1 велось в 1:1 растворе бензола в октиловом спирте. Во всех опытах антрахинон сохраняет свой кислород, а изотопный состав кислорода в H_2O_2 совпадает с его составом в O_2 . При такой же реакции 2-этилантрагидрохинона, содержащего дейтерий в гидроксиллах с O^{18} , в бензольном растворе не обнаружено перехода дейтерия в ядро. Это исключает промежуточное образование гидроперекисей с группой OOH, присоединенной к углероду в положениях 1—8. На основании наших данных и литературных указаний о механизме аналогичных реакций следует предполагать механизм с участием семихинона (или его иона):

50



(или соответствующий ионный с образованием O_2H^-).

Электролитическое получение персульфата, перкарбоната, пербората и перфосфата. При электролизе растворов $KHSO_4$, K_2CO_3 и $K_2HPO_4 + KOH$ с большими анодными плотностями тока в H_2O^{18} (или, обратно, тяжелой кислородной соли в обычной H_2O) образующиеся персульфат, перкарбонат, и перборат не содержат кислорода из воды (данные для персульфата были раньше получены А. Н. Фрумкинскими и сотрудниками). Методом изотопного разбавления (добавление меченой H_2O_2) и выделяющегося O_2 найдено, что исключаются все механизмы образования надкислот с участием кислорода воды или с промежуточным образованием H_2O_2 , OH, O, поверхностных окислов и др. Процесс происходит путем непосредственной димеризации анионов на аноде:



На основании изменения изотопного состава получаемых продуктов найдено, что при электролизе $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$ перлично на аноде образуется перкарбонат, гидролиз которого дает H_2O_2 , вторично присоединяющуюся к аниону метабората с образованием пербората. Последний имеет состав пергидрата метабората $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, а не истинной надкислоты $NaBO_3 \cdot 4H_2O$.

Гидролиз и термическое разложение персолей. При гидролизе персульфата, пербората, перкарбоната и перфосфата в H_2O^{18} получаемая H_2O_2 свободна от избыточ-

51

ного O^{18} , так что в ее образовании кислород воды не участвует и в нее переходит, не разрушаясь, перекисная группа из соли перкислоты.

При термическом разложении раствора перфосфата в H_2O^{18} степень участия кислорода воды в выделяющемся кислороде зависит от pH раствора. В кислом растворе весь O_2 образуется из соли. При pH от 4 до 10 доля кислорода воды растет в нем линейно с pH, а в щелочных растворах весь кислород имеет состав кислорода воды. Эти соотношения аналогичны полученным ранее Кольтгоффом и Миллером для персульфата, однако для кислых растворов механизм разложения, предложенный этими авторами, не подтверждается: происходит гидролиз соли с последующим термическим разложением образующейся H_2O_2 .

По работам М. М. Алексанкина, Т. М. Абрамовой, И. Л. Гапкиной, В. А. Луненок-Бурмакиной, А. С. Фоменко, В. И. Франчука, И. Ф. Франчука.

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ВОДОЙ И ТИОЛАМИ

К. И. Сакодынский, С. П. Бабков, Н. М. Жаворонков

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Равновесие реакций обмена $RSD + H_2O \rightleftharpoons RSH + HDO$ исследовано лишь для небольшого числа тиолов состава $C_3 - C_7$. Нами изучено равновесие реакции обмена изотопов водорода между водой и тиолами состава $C_4 - C_6$: нормальным бутилтиолом, вторичным бутилтиолом, изоамилтиолом, нормальным гексилтиолом и тиофенолом. Коэффициенты равновесного распределения дейтерия α реакций изотопного обмена между водой и указанными тиолами определялись в пределах температур 20—80°. Полученные значения приведены в таблице.

Обмен в системе вода—	Коэффициенты равновесного распределения дейтерия				
	20°	40°	50°	60°	80°
Нормальный бутилтиол	2,20	2,07	—	2,02	1,96
Вторичный бутилтиол	2,46	—	2,32*	—	2,18**
Изоамилтиол	2,14	2,07	—	1,97	1,89
Нормальный гексилтиол	2,37	—	2,26	—	2,16
Тиофенол	2,15	—	1,95	—	1,80

* При 45°.
** При 70°.

Изотопный состав воды определяли капельным методом. Содержание дейтерия в тиоле определяли по материальному балансу дейтерия в системе. Значение α определялось с точностью не менее $\pm 1\%$. Для проверки достижения истинного термодинамического равновесия реакции обмена проводили опыты как по прямому, так и по обратному обмену.

Полученные и имеющиеся данные о коэффициентах равновесного распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена между водой и тиолами не дают возможности установить связь между величиной α и составом и строением радикального остатка. Очевидно лишь, что это влияние незначительно.

РАЗДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ БОРА, АЗОТА И КИСЛОРОДА

Н. И. Севрюгова, О. В. Уваров, С. И. Бабков, Г. Н. Черных,
В. А. Сокольский, П. М. Жаворопков

*(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)*

Для проектирования установок по разделению изотопов бора ректификацией необходимо знание коэффициентов разделения.

Определение коэффициентов разделения для хлористого и фтористого бора производилось испарением большого количества жидкости до малого остатка с последующим расчетом по формуле Рэлея.

Для системы $B^{11}Cl_3 - B^{10}Cl_3$ был определен коэффициент разделения (α) при температуре кипения (атмосферное давление, равное 1,003). Была получена также зависимость величины коэффициента разделения от температуры кипения, которая соответствует уравнению

$$\alpha = 1,0112e^{-2,33/T}$$

С понижением температуры кипения величины α уменьшается.

Для системы $B^{11}F_3 - B^{10}F_3$ коэффициент разделения оказался равным при температуре кипения (атмосферное давление) 1,0075. Зависимость величины α от температуры кипения описывается уравнением

$$\alpha = 1,0488^{-6,17/T}$$

Величина коэффициента разделения также уменьшается с понижением температуры кипения. Из полученных данных видно, что разделение изотопов бора методом ректификации BCl_3 и BF_3 выгодно производить при более высоких температурах кипения, т. е. при повышенном давлении.

С целью изучения возможности получения высоких концентраций N^{15} проведено концентрирование изотопа N^{15} в одной

колонке диаметром 15 мм методом химического обмена между окисью азота и азотной кислотой.

Для получения изотопов кислорода O^{17} и O^{18} был использован метод ректификации воды в высокоэффективных ректификационных колонках с насадкой из проволочных спиралей. ВЭТС которых достигает 1 см. Достигнуты значительные обогащения по O^{17} и O^{18} . Несколькими методами был измерен коэффициент разделения системы $H_2O^{16} - H_2O^{18}$ и определена зависимость его от температуры.

На основе лабораторных исследований построена заводская трехступенчатая установка производительностью около 3,5 кг воды с содержанием 60% H_2O^{18} .

К ТЕОРИИ МАСС-СПЕКТРОВ КРУПНЫХ МОЛЕКУЛ

И. П. Тушицкий, М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров

(Исходно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Исследование механизма диссоциации крупных молекул при электронном ударе имеет большое значение не только для создания теории масс-спектров, но также и для радиационной химии, особенно для теории радиолитиза полимеров и для исследования биологического действия излучений.

В настоящее время предполагается, что при электронном ударе молекула диссоциирует простым разрывом связей. Анализ литературных данных по масс-спектрам и, особенно, по образованию «перегруппировочных» ионов, а также исследование масс-спектра дейтерооктана, проведенное нами, позволили сделать заключение, что указанное выше положение в общем случае неверно. Этот вывод подтверждается, в частности, тем, что в масс-спектре *n*-октана-2 d_1 ионы типа $C_2H_5^+$ и $C_3H_7^+$ являются мечеными не на 50%, как этого следовало ожидать в случае простого разрыва связей, а значительно меньше ($\approx 30\%$). Для объяснения экспериментальных результатов было сделано предположение о том, что осколочные ионы образуются примерно с равной вероятностью из любых частей молекулы с захватом атомов водорода.

Для однозначного суждения о механизме диссоциации нами был синтезирован *n*-нонан-5 C^{13} и изучен его масс-спектр. Для синтеза использовалась окись углерода, содержащая 50% C^{13} .

Если бы молекула *n*-нонапа-5 C^{13} (с меченым углеродом в середине) диссоциировала простым разрывом связей, то ионы типа $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$ и $C_4H_9^+$ не содержали бы углерода C^{13} . Однако, как видно из экспериментальных данных, эти ионы содержат от 17 до 53% C^{13} . Наблюдаемые содержания C^{13} довольно близки к рассчитанным из предположения об образовании осколочных ионов с равной вероятностью по любой части молекулы.

Выше рассматривались лишь «головные» ионы типа C_n -

H_{2n+1} . Пики остальных осколочных ионов в масс-спектре n -октана- $2d_1$ могут быть весьма точно вычислены из масс-спектра n -октана статистическим методом. Для такого расчета необходимо допустить, что все остальные осколочные ионы образуются отрывом атомов водорода от «головных» ионов. Это допущение согласуется с литературными данными о последовательной диссоциации многих осколочных ионов и с результатами измерений потенциалов появлений.

Таким образом, диссоциация крупных молекул при электронном ударе происходит так: вначале, приблизительно с равной вероятностью, из любой части молекулы образуются «головные» ионы с четным числом электронов; затем эти ионы распадаются с отрывом атомов водорода и образуют полный масс-спектр вещества.

Для того чтобы понять полученные результаты необходимо проанализировать масс-спектры крупных молекул. В настоящее время принимается, что после удара электрона энергия возбуждения перераспределяется по всей молекуле, которая затем диссоциирует случайным образом (Эйринг). Полагая, что средние энергии возбуждения, передаваемые большой и малой молекулами при электронном ударе, различаются незначительно, можно было ожидать, что молекулярные ионы будут значительно более представлены, например, в $C_{36}H_{74}$, чем в C_6H_{14} . Опыт, однако, показывает, что чем больше молекула (при том же строении), тем меньше доля молекулярных ионов в ее масс-спектре.

Таким образом, для объяснения самого факта существования масс-спектров крупных молекул следует сделать противоположное предположение, а именно, что энергия, передаваемая электроном, не успевает перераспределиться по всей молекуле до ее диссоциации. Это предположение позволяет легко объяснить полученные нами экспериментальные результаты. В самом деле, если электрон попадает с равной вероятностью в любую часть молекулы и передаваемая им энергия до диссоциации распределяется лишь в небольшой части молекулы, то «вываливается», очевидно, именно эта часть молекулы в виде осколочного иона. Полученные таким образом ионы несут в себе основную часть энергии возбуждения и потому в дальнейшем легко диссоциируют с отрывом атомов водорода.

Из этого, в частности, следует, что молекулы, строение которых позволяет передавать возбуждение по цепи связей, будут диссоциировать при электронном ударе в малой степени. В масс-спектрах таких молекул доли молекулярных ионов будут велики. Таков, например, масс-спектр бензола.

ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СЕЧЕНИЙ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

В. Л. Тальрозе, Е. Л. Фраппевич

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Как показали предыдущие работы авторов доклада, а также работы ряда американских авторов, за последнее время для понимания механизма радиационно-химического процесса важен учет элементарных ионно-молекулярных реакций. Поэтому существенно сведения о величине констант скорости или эффективных сечений таких реакций.

Элементарные процессы, происходящие при столкновениях медленных ионов с молекулами, исследуются обычно с помощью масс-спектрометра при давлениях 10^{-4} – 10^{-3} мм рт. ст., причем реактором служит сама ионизационная камера масс-спектрометра.

Для измерения сечений ионно-молекулярных реакций необходимо в числе прочих величин знать длину пути, который проходят ионы в зоне реакции. Обычно эта величина известна весьма неточно из-за малых размеров камеры и неопределенности места возникновения в ней иона.

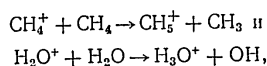
Авторами разработан новый метод измерения сечений, основанный на строгом определении времени пребывания ионов в зоне реакции. При этом, поскольку измерения ведутся для тепловых ионов, средняя скорость ионов определяется путем измерения температуры стенок камеры.

Образование первичных ионов осуществляется с помощью пучка электронов, впускаемого в камеру коротким импульсом продолжительностью 0,2 мксек. Электрическое поле, вытягивающее ионы, подается через определенный интервал времени t после подачи электронного импульса.

В результате измерений получается зависимость отношения токов вторичных и первичных ионов от времени t , которая является линейной, причем тангенс угла наклона прямой «к» пропорционален величине искомого сечения. Вычисление сече-

ния производится по формуле $\sigma = \frac{k}{nv}$, где n — концентрация молекул в зоне реакции, а V — их средняя скорость (в отсутствие полей с достаточной точностью она равна скорости молекулярных недиссоциировавших ионов).

С помощью названного метода были проведены измерения сечений процессов



которые оказались соответственно равны $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ (при $T = 456^\circ$ абс.) и $1,0 \pm 0,2) \cdot 1,0^{-14} \text{ см}^2$ (при $T = 408^\circ$ абс.). Измерения давления производились с помощью ионизационного манометра, непосредственно соединенного с зоной реакции и предварительно проградуированного по исследуемому веществу. Тем не менее, главная часть ошибки измерений сечений была обусловлена неточностями в измерении давлений.

Совершенствование методики измерения давления может позволить еще более увеличить точность определения сечений.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ДЕЙТЕРИЕМ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

И. В. Рабинович

(Институт химии при Горьковском государственном университете им. П. П. Лобачевского)

Физические свойства жидкостей определяются совместным действием многих факторов, и разделить их влияние обычно очень трудно. В связи с этим представляет интерес изучение изотопного эффекта в свойствах жидкостей. В соответствующих исследованиях сопоставляются вещества с одинаковыми составом и структурой молекул, одними и теми же типами межмолекулярных связей и, по-видимому, идентичной структурой жидкости, но с различным молекулярным весом. Это дает возможность получить определенные данные о влиянии на свойства массы молекулы нулевой энергии атомных и молекулярных колебаний и связанных с ними факторов, что представляет существенный интерес для теории жидкого состояния. Наряду с этим изучение свойств изотопных соединений важно для химии изотопов.

В данной работе изучено влияние замещения водорода дейтерием на большой комплекс свойств: молярный объем, скорость звука, сжимаемость, вязкость, поляризуемость, температуру кипения, давление пара, растворимость, критическую температуру. Исследованы изотопные аналоги около двух десятков жидкостей: углеводородов, галоидалкилов, спиртов, кислот, нитросоединений, аминов и других. В одних веществах дейтерием замещался водород всей молекулы, в других — только гидроксильной или аминогруппы. В большинстве случаев концентрация дейтерия составляла 96—98%.

Перечисленные свойства изучались в зависимости от температуры в интервале $10-90^\circ$.

Замещение водорода дейтерием вызывает значительные изменения свойств жидкостей. Так, например, вязкость глицерина $\text{CH}_2\text{OD} - \text{CHOD} - \text{CH}_2\text{OD}$ при 20° на 17% больше, чем у его обычного аналога; у изотопных бензолов различие в этом свой-

стве составляет около 7%. Изотопный эффект в скорости ультразвука в глицерине, этиленгликоле, бензоле, толуоле, нитрометане составляет десятки мсек. Растворимость жидкостей в тяжелой воде на десятки процентов меньше, чем в обычной, а соответствующие температуры критического растворения в системе с D₂O на несколько градусов, а в отдельных случаях на 10—20° выше, чем с H₂O.

Установлены следующие закономерности в изотопных различиях в свойствах жидкостей.

Все изученные дейтеросоединения имеют меньшую полярность, чем соответствующие водородные вещества.

Критическая температура всех изученных дейтеросоединений ниже, чем у их водородных аналогов, но дейтерий имеет большую критическую температуру, чем водород (как это наблюдается у He⁴ относительно He³).

Изученные дейтеросоединения имеют большую сжимаемость, чем соответствующие водородные вещества, но дейтерий в жидкой фазе менее сжимаем, чем водород.

Замещение водорода дейтерием вызывает уменьшение скорости ультразвука в исследованных соединениях.

В случаях, когда замещение водорода дейтерием приводит к сравнительно большему относительному увеличению молекулярного веса, оно вызывает увеличение вязкости. Если же такое замещение повышает молекулярный вес только на несколько десятых процента, дейтеросоединение может иметь меньшую вязкость, чем соответствующее водородное вещество (дейтеро-хлороформ, дейтеротетрабромэтан — жидкости, не образующие водородных связей).

В области стандартной температуры и выше замещение водорода дейтерием в неассоциированных жидкостях вызывает повышение давления пара и снижение температуры кипения.

Замещение водорода дейтерием в жидкостях, образующих цепочечные ассоциаты посредством водородной связи, в области их нормальной температуры кипения и ниже вызывает уменьшение давления пара и повышение температуры кипения (спирты, анилин).

Карбоновые кислоты, димеризованные как в жидкой фазе, так и в парах, обуславливают повышение давления пара и снижение температуры кипения при замещении водорода дейтерием.

Особенно большие изотопные различия в вязкости и давлении пара замещение водорода дейтерием вызывает в случаях, когда жидкости образуют пространственную молекулярную сетку (вода, глицерин).

Замещение водорода, образующего водородную связь, дейтерием вызывает увеличение степени ассоциации посредством

62

этой связи (увеличение интенсивности полосы ассоциированного гидроксила в инфракрасном спектре, повышение криоскопических молекулярных весов).

Отмечен и ряд других закономерностей.

Найдены интересные особенности температурной зависимости изотопных различий в давлении пара карбоновых кислот, нитрометана, а также в диаграммах давление пара — состав бинарных жидких систем, содержащих тяжелую воду.

Систематизирован также литературный материал об изотопном эффекте в свойствах дейтеросоединений.

Предложена теоретическая интерпретация изотопных эффектов в термодинамических свойствах жидкостей, исходя из влияния на них молекулярного веса, нулевой энергии атомных и молекулярных колебаний и структуры жидкости. В частности, показано, что из теоретических предпосылок следует:

1) ослабление дисперсионного межмолекулярного взаимодействия в области стандартной температуры и выше при замещении водорода дейтерием и, наоборот, усиление дисперсионного взаимодействия в области низких температур, где межмолекулярные расстояния определяются главным образом амплитудой межмолекулярных колебаний;

2) упрочнение водородной связи при замещении образующего ее атома водорода дейтерием и увеличение при этом степени ассоциации посредством этой связи.

Приближенные расчеты, основанные на теоретических предпосылках, дают правильный порядок величины изотопного эффекта в свойствах.

Исходя из положений 1) и 2) и структуры воды, объяснен ряд особенностей и кажущихся противоречий в свойствах тяжелой воды по сравнению с обычной.

Сделан ряд заключений о влиянии молекулярного веса, нулевой энергии атомных и молекулярных связей и структуры жидкости на ее физические свойства

ОГЛАВЛЕНИЕ

А Д Гельман	Комплексные соединения трансураниевых элементов	3
А М Гуревич, Л Д Преображенская, Л П Положенская, Е В Комаров	О перекисных соединениях шестивалентного урана	5
А К Лаврухина, С С Родин, А А Поздняков	Изучение химических свойств франция	7
Ю Б Герлит	Экстракционное извлечение технеция некоторыми растворителями	9
И П Алимариц, Ю А Золотов, Ю П Новиков, П Н Палей, Е С Пальшин	Некоторые химические свойства нептуния	10
И Е Старик	Состояние микроколичеств радиоэлементов в растворе	12
В И Гребенщикова, Р В Брызгалова, Н Б Чернявская, В И Боброва	К вопросу о сокристаллизации трансураниевых и редкоземельных элементов с изоморфными и неизоморфными солями	14
В М Вдовенко, М П Ковальская, Т В Ковалева, А А Лилковский, М Г Кузина, Л Н Тазарев	Выделение некоторых трансураниевых элементов из водных растворов экстракционными методами	16
К Б Заборенко, И В Колосов, В В Фомин	Определение состава и константы устойчивости комплексных ионов методом изучения распределения микрокомпонента между осадком и насыщенным раствором	18
С Ю Елович	Теория комплексообразовательной хроматографии и разделение трансураниевых элементов	19
Б К Преображенский, А В Калямин, О М Лилова	К вопросу о влиянии вида комплексообразователя и температуры на ионообменные разделения	20
		65

Ан Н. Несмеянов, Е. А. Борисов, И Звара. Реакции «горячих» атомов брома при облучении нейтронами хлор- и бромпроизводных метана	21
Н. П. Руденко, Э. В. Пастухова. Отделение радиоактивных изотопов без носителя методом сбора атомов отдачи электрическим полем высокой напряженности	24
Б. Г. Дзантнев, Б. А. Кузнецов, А. Д. Малневский. Реакции горячих атомов водорода, углерода, серы с циклическими углеводородами и со спиртами	21
С. Я. Пшежецкий. Некоторые закономерности кинетики и механизма радиационно-химических реакций	28
Л. С. Полак, А. В. Толчиев, Н. Я. Черняк. Радиолитиз алканов	30
М. А. Проскурин. Избирательность химического действия ядерных излучений	32
П. И. Долин, Н. Н. Шубин. Окислительные свойства атомарного водорода при радиационном окислении двухвалентного железа	34
Ц. И. Залкинд, Н. Б. Миллер, Г. С. Тюрников, Г. З. Гочалиев, В. И. Веселовский. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных процессов при радиолитизе водных растворов	36
Н. А. Бах, Л. Г. Бугаенко, В. И. Медведовский, А. А. Ревина. Радиационные превращения кислородсодержащих аннонов в водных растворах	38
Ф. М. Вайнштейн, Е. А. Шилов. Изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения в ароматических системах	40
А. И. Шатенштейн. Факторы парциальной скорости при изотопных и химических реакциях замещения водорода	43
Л. Л. Стрижак. Исследование изотопного обмена азота между органическими амниносоединениями и жидким аммиаком	46
В. А. Шушунув, Б. Я. Андреев. Кинетический изотопный эффект в реакциях водорода и трития с оксидами некоторых металлов	48
А. И. Бродский. Изучение механизма реакции получения перекиси водорода и перкислот изотопным методом	50
К. П. Сакодынский, С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков. Равновесное распределение дейтерия при изотопном обмене между водой и тиолами	53
Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров, С. И. Бабков, Г. Н. Черных, В. А. Соколовский, Н. М. Жаворонков. Разделение стабильных изотопов бора, азота и кислорода	55
Н. Н. Туницкий, М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров. К теории масс-спектров крупных молекул	57

В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич. Импульсный метод измерения сечений ионно-молекулярных элементарных реакций	59
И. Б. Рабинович. Влияние замещения водорода дейтерием на термодинамические свойства жидкостей	61

Редакторы Оргкомитета VIII Менделеевского съезда
М. М. Мительман и Б. И. Холутов

Сдано в набор 24/IX-1958 г.
Подписано к печати 30/X-1958 г.
Формат 60X92/16 4,25 печ. л. (4,25)
3,5 уч.-издат. л. Тираж 3200 экз. Т-00098
Изд. №3625 Тин. зак. 985

Издательство Академии наук СССР
Москва Б-64, Подосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва Г-99, Шубинский пер., 10