

PROCESSING COPY

25X1

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY
INFORMATION REPORT

0507895

25X1

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

CONFIDENTIAL

COUNTRY	USSR	REPORT	
SUBJECT	1. Chemical Industry, No. 7, 1955 2. Chemistry and Chemical Technology, No. 1, 1956	DATE DISTR.	28 May 1956
DATE OF INFO.		NO. OF PAGES	1 25X1
PLACE ACQUIRED		REQUIREMENT NO.	RD
	ATTACHMENT(S)	REFERENCES	
	This is <u>UNEVALUATED</u> Information		NOT

THE SOURCE EVALUATIONS IN THIS REPORT ARE DEFINITIVE.
THE APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.
(FOR KEY SEE REVERSE)

[Redacted]

[Redacted] Khimicheskaya Promyshlennost, No. 7, 1955, and Khimiya
i Khimicheskaya Tekhnologiya, No. 1. 1956 [Redacted] These publications are
unclassified [Redacted] 25X1

[Redacted]

25X1

25X1

CONFIDENTIAL

25X1

25X1

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC				
-------	---	------	---	------	---	-----	---	-----	--	-----	--	--	--	--

**ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

**ПЕРЕВОДЫ
ИЗ ИНОСТРАННОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ**

1

1 9 5 6
ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

СБОРНИК ПЕРЕВОДОВ
ИНОСТРАННОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ

1 (72)

1956

Седьмой год издания

И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва

Ответственные редакторы разделов сборника
«Химия и химическая технология»:

Инж. *М. С. Акутин*, инж. *Л. И. Баранов*, доктор хим. наук проф. *В. Н. Белов*, канд. хим. наук *Е. В. Гербурт*, канд. хим. наук *В. Ф. Евстратов*, канд. техн. наук *Ф. П. Ивановский*, чл.-корр. АН СССР проф. *Н. М. Караваев*, доктор хим. наук проф. *В. И. Кузнецов*, канд. хим. наук *М. И. Лапшин*, действ. член АН БССР проф. *С. М. Липатов*, канд. техн. наук *Б. Г. Милов*, канд. хим. наук *Н. М. Морозов*, доктор техн. наук проф. *А. Н. Плановский*, доктор хим. наук *В. Н. Уфимцев*, проф. *С. И. Щепкин*.

В отборе материалов и составлении сборников переводов «Химия и химическая технология» участвуют сотрудники научно-исследовательских институтов Министерства химической промышленности СССР, Московского института химического машиностроения, Московского ордена Ленина химико-технологического института имени Д. И. Менделеева, Московского текстильного института Министерства высшего образования СССР, Московского филиала Центрального научно-исследовательского института бумаги Министерства бумажной и деревообрабатывающей промышленности СССР.

О Т И З Д А Т Е Л Ъ С Т В А

Серия сборников переводов «Химия и химическая технология», издаваемых с 1950 г., имеет целью систематически информировать широкие круги инженерно-технических работников различных отраслей промышленности, заводских лабораторий, отраслевых научно-исследовательских институтов и высших химических и технических учебных заведений о существенных работах, публикуемых в зарубежной периодической печати по вопросам химии и химической технологии.

Отбор материалов, подготовку и ответственное редактирование производят компетентные в каждой данной области специалисты.

Перевод материалов производится таким образом, чтобы освободить читателей от необходимости обращаться к иностранным оригиналам; статьи сопровождаются основными схемами, рисунками, таблицами, и диаграммами.

Сборник переводов «Химия и химическая технология» отличается от реферативных изданий тем, что в нем освещаются лишь существенные по каждому разделу работы; они дают возможность читателям, работающим на периферии, обходиться без первоисточников.

В 1956 г. в сборниках будут помещаться переводы статей и обзоры из иностранной периодической литературы по следующим разделам химии и химической технологии: катализ и катализаторы, химический анализ, процессы и аппараты, контрольно-измерительные приборы, неорганические вещества и минеральные удобрения, топливо и продукты его переработки, основной органический синтез, красители и полупродукты, физико-химические свойства высокомолекулярных веществ и искусственное волокно, целлюлоза и бумага, лаки, краски и растворители, искусственные смолы и пластические массы, каучук и резина, очистка сточных вод.

В серии сборников «Химия и химическая технология» будут печататься наименования иностранных книг, полученных Издательством иностранной литературы.

В разделе «К р и т и к а и б и б л и о г р а ф и я» будут помещаться рецензии на отдельные книги и монографии, вышедшие за рубежом по химии и химической технологии.

Серия сборников будет состоять из 12 выпусков объемом 17 уч.-изд. л. каждый. В последнем, 12-м, выпуске будет помещен предметный указатель к сборникам.

Подписная цена на 1 сборник 11 рублей 90 коп.;

на 6 месяцев 71 руб. 40 коп.;

на год 142 руб. 80 коп.

Подписка принимается в городских и районных отделах Союзпечати, конторами и отделениями связи, а также уполномоченными в учебных заведениях, учреждениях и организациях.

Издательство просит читателей направлять свои замечания, пожелания и предложения по адресу: г. Москва, И-164, Ново-Алексеевская улица, дом № 52—редакции химической литературы.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Под редакцией доктора хим. наук проф. *В. И. Кузнецова*

Весовое определение свинца двузамещенными дитиокарбаматами. Bremanis E., Schaible L., Bergner K. G., *Z. anal. Chem.*, **145**, № 1, 18—23, 1955.

А. Применение двузамещенных дитиокарбаматов в качестве групповых реактивов

По данным Глея и Шваба (*Ang. Chem.*, **62**, 320, 1950), двузамещенные дитиокарбаматы (сокращенное название «карбаты») пригодны для группового осаждения металлов. Этими же авторами было изучено взаимодействие этих реактивов со всеми металлами. Установлено, что осадки образуют ионы следующих элементов:

1) В щелочной среде при добавлении NaOH в присутствии тартратов (pH~14): Co (III), Ni, Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Tl, Pb и металлы платиновой группы.

2) В аммиачной среде в присутствии тартратов (pH~9), кроме выше-названных металлов, образуют осадки также: Mn (II), Mn (III), Fe (II), Fe (III), Co (II), Zn, In, Sn (II), Sb (III), Bi, Te (IV).

3) В уксуснокислой среде в присутствии тартратов (pH~5): V (IV), V (V), Nb, Cr (III), Mo (VI), U (VI), Ga, Sn (IV), As (III), Se (VI)¹⁾.

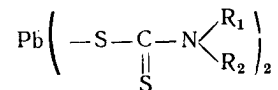
4) В слабо аммиачных и в слабо кислых растворах при нагревании ионы As (V), Sb (V) и Fe (III) осаждаются медленно и неполно.

Все остальные металлы—щелочноземельные, редкие земли и Ti, Zr, Th, U (IV), Ta, W, Re, Al, Ge, Se (VI) — в виде карбатов не осаждаются.

По данным Глея и Шваба, ионы элементов, перечисленных в четырех группах, можно легко отделить в виде карбатов от других элементов. Преимуществами такого отделения являются: исключение сероводорода, простота разложения полученных осадков карбатов кипячением с кислотами с дальнейшим исследованием их обычными методами; возможность разложения избытка осадителя кипячением фильтрата с кислотами в присутствии окислителей—азотной кислоты или перекиси водорода.

Б. Карбат как реактив на свинец и таллий

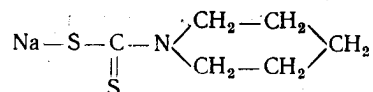
Экспериментально установлено, что в присутствии цианидов приведенные выше в группах 1 и 2 ионы в виде карбатов не осаждаются. Исключением являются только свинец и таллий. Это свойство может быть использовано для отделения свинца почти от всех металлов, практически встречающихся в анализе. Далее было также установлено, что осадок карбата свинца представляет собой весовую форму с весьма благоприятным коэффициентом пересчета. Общая формула карбатов свинца следующая:



В качестве реактива применяли главным образом соединение, названное Глеем и Швабом «натрий-*n*-карбат». Этот реактив легко и просто синтезируют

¹⁾ В оригинале, повидимому, опечатка. Следует читать Se (IV).—Прим. ред.

с хорошими выходами. Состав его отвечает следующей формуле:



Молекулярный вес *n*-карбата свинца равен 527,77, а коэффициент пересчета 0,3926, что вполне совпадает с опытными данными. Кроме того, свинец определяли также при помощи диэтилдитиокарбамата натрия, известного как реактив на медь и олово. Результаты, полученные при одинаковых условиях определения, вполне удовлетворительны, коэффициент пересчета равен 0,4113.

Общая методика определения свинца в виде карбата в присутствии As, Sb, Sn, Cu, Fe, Zn, Co и Ni.

Реактивы. Винная кислота, кристаллическая, ч. д. а.; 33%-ный раствор NaOH; KCN, твердый; 10%-ный водный раствор натриевой соли *n*-карбата; 1%-ный водный раствор натриевой соли *n*-карбата, применяемый для промывки. Оба последних раствора применяют свежеприготовленными и перед употреблением фильтруют.

Метод определения. К раствору соли свинца или свинцового сплава добавляют винную кислоту из расчета примерно 1,0 г кислоты на каждую 0,1 г металла (расчет ведут на общее содержание тяжелых металлов). Раствор нейтрализуют 33%-ным раствором NaOH по фенолфталеину и затем добавляют еще NaOH из расчета 10 мл щелочи на каждые 100 мл раствора, 1—2 г KCN, растворенного в небольшом количестве воды и, наконец, при перемешивании раствор осадителя из расчета 10 мл раствора осадителя на 0,1 г свинца. При незначительном содержании свинца (до 1—2 мг) сразу образуется опалесцирующая муть, которая после 5 мин. стояния и частого перемешивания превращается в осадок с четкой кристаллической структурой. При большем содержании свинца чистый белый осадок быстро превращается в мелкие игольчатые кристаллы. Через 10 мин. осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель А-2, промывают 8—10 раз небольшими порциями промывной жидкости и под конец 3 раза небольшим количеством воды. Осадок сушат 1 час при 110—130°. Метод дает возможность определять до 2 мг свинца. Ионы нитрата, ацетата, сульфата и хлора определению не мешают.

В. Помехи, обусловленные присутствием кадмия, серебра, висмута, ртути и магния

Ртуть нельзя количественно отделить от свинца при осаждении его в виде карбата, так как при большем содержании цианидов после кратковременного стояния выпадает осадок желтой окиси ртути. Точно так же магний, несмотря на присутствие тартрат-ионов, частично выпадает из сильно щелочных растворов в виде гидроокиси магния. Ионы кадмия, серебра и висмута в большей или меньшей степени захватываются при осаждении свинца, вследствие чего в присутствии серебра и кадмия возможны ошибки до 2%, а в присутствии висмута ошибки могут быть еще большими. Даже прибавлением большого количества цианидов серебро и кадмий не удается удержать количественно в растворе. Однако эти элементы можно отделить повторным осаждением карбата свинца по описанному ниже способу. Отделение висмута сопряжено с большими трудностями. Глей и Швабе осаждали висмут карбатов, правда, только из аммиачных растворов (pH~9) в присутствии тартратов. Из более сильной щелочной среды (с добавлением NaOH) при применении нейтрального водного раствора осадителя происходит лишь частичное осаждение висмута, что Глей и Шваб объясняют местным уменьшением щелочности среды. Выпавший осадок висмута уже не растворяется в избытке едкого натра, и поэтому определять свинец в присутствии больших количеств

висмута невозможно. Однако при содержании небольших количеств висмута (до 5 мг висмута на 100 мл раствора) можно, применив искусственный прием, предупредить его осаждение. Для этого при осаждении пользуются раствором карбата, к которому добавлен едкий натр в количестве, соответствующем примерно 1 н. раствору NaOH. Этот метод, однако, непригоден для количественного отделения свинца от больших количеств висмута, что заметно по желтоватой окраске осадка (*n*-карбат висмута окрашен в желтый цвет). Однако и здесь повторным осаждением свинца щелочным раствором реактива удается достигнуть нужного разделения.

Определение свинца в присутствии кадмия, серебра и висмута повторным осаждением карбата свинца

Реактивы. Винная кислота, кристаллическая, ч. д. а.; 33%-ный раствор NaOH; 1%-ный и 10%-ный водные растворы карбата; 10%-ный раствор карбата, к которому добавлен NaOH (1 н. по NaOH); 30%-ная HNO₃.

Метод определения. При одновременном присутствии кадмия и серебра осаждение карбатов проводят, как обычно. Осадок отфильтровывают, промывают примерно 10 раз 1%-ным раствором карбата и затем фильтр с осадком кипятят в азотной кислоте до удаления окислов азота. Далее раствор фильтруют, чтобы отделить фильтрующий материал. Последний количественно промывают водой и в фильтрате вновь осаждают свинец. В присутствии висмута как для осаждения, так и для переосаждения пользуются раствором карбата, к которому прибавлен едкий натр. Осадок после первого осаждения растворяют, как описано выше, при осаждении свинца в присутствии серебра и кадмия.

Г. Результаты анализов

1. Определение свинца в растворах чистых солей свинца. Применяли растворы чистейшего свинца (99,9% Pb) в разбавленной азотной кислоте и растворы ацетата свинца (CH₃COO)₂Pb · 2H₂O ч. д. а. (препарат фирмы Мерк). Содержание свинца в растворах контролировали по сульфатному методу. Результаты определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Взято Pb, мг	Карбат свинца, мг	Найдено Pb, мг	Ошибка	
				мг	%
1	282,6	719,4	282,4	-0,2	-0,1
2	70,6	179,8	70,6	0	0
3	14,1	36,3	14,2	+0,1	+0,7
4	6,6	16,9	6,5	-0,1	-1,5
5	4,3	11,0	4,3	0	0
6	4,3	11,0	4,3	0	0
7	2,1	5,8	2,2	+0,1	+5

2. Определение свинца в присутствии олова, сурьмы, меди и мышьяка. Анализу подвергали белый металл следующего состава: 79,26% Sn, 12,17% Sb, 5,45% Cu, 2,94% Pb, 0,04% Fe, 0,12% As, 0,02% Ni, 0,01% Zn. Стружку металла растворяли в азотной кислоте. В опытах 4 и 5 (табл. 2) в анализируемые пробы вводили дополнительно растворы соли свинца.

Таблица 2

№ опыта	Навеска, г	Добавлено Pb, мг	Содержание Pb, мг	Карбат свинца, мг	Найдено Pb, мг	Содержание Pb в сплаве, %	Ошибка	
							мг	%
1	0,6299	0	18,5	47,4	18,6	2,95	+0,1	+0,5
2	1,2319	0	36,2	92,1	36,2	2,94	0	0
3	1,0028	0	29,5	74,8	29,4	2,93	-0,1	-0,3
4	1,0689	54,4	85,8	218,1	85,6	—	-0,2	-0,2
5	1,0591	108,8	139,9	357,9	140,5	—	+0,6	+0,4

3. Определение свинца в присутствии цинка, железа, марганца, кобальта и никеля. Результаты опытов приведены в табл. 3. В опыте 1 к раствору соли свинца известного содержания добавляли 0,2 г Mn, 0,1 г Fe и 0,2 г Zn в виде сульфатов; в опыте 2 в раствор соли свинца вводили 0,05 г Ni в виде сульфата, а в опыте 3 0,1 г Co в виде нитрата.

Таблица 3

№ опыта	Взято Pb, мг	Карбат свинца, мг	Найдено Pb, мг	Ошибка	
				мг	%
1	54,4	139,0	54,6	+0,2	+0,4
2	53,3	135,9	53,3	0	0
3	53,2	135,7	53,2	0	0

4. Определение свинца в присутствии висмута. В опыте 1 (табл. 4) исследовали сплав висмута известного состава (74,3% Pb, 25,7% Bi). Так как определение проводили в очень разбавленном растворе, то переосаждения карбата свинца не требовалось. В опытах 2, 3 и 4 к раствору соли свинца добавляли определенные количества соли висмута. Желтоватый осадок карбата переосаждали, как описано в методе В.

Таблица 4

№ опыта	Навеска, г	Взято Pb, мг	Карбат свинца, мг	Найдено Pb, мг	Ошибка	
					мг	%
1	0,0222 сплава	16,5	41,9	16,4	-0,1	-0,6
2	0,0635 Bi	27,2	68,7	27,0	-0,2	-0,7
3	0,150 Bi	27,2	69,0	27,1	-0,1	-0,4
4	0,200 Bi	27,2	68,9	27,0	-0,2	-0,7

5. Определение свинца в присутствии кадмия и серебра. Результаты опытов приведены в табл. 5. В опытах 1 и 2 к растворам с известным содержанием соли свинца добавляли определенные количества раствора ацетата кадмия. В опытах 3 и 4 к растворам соли свинца добавляли растворы соли серебра. Осадки карбата повторно переосаждали, как описано в методе В.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

9

Таблица 5

№ опыта	Навеска, г	Взято Pb, мг	Карбат свинца, мг	Найдено Pb, мг	Ошибка	
					мг	%
1	0,16 Cd	54,4	139,0	54,6	+0,2	+0,4
2	0,26 Cd	27,2	69,1	27,1	-0,1	-0,4
3	0,20 Ag	27,0	68,6	26,9	-0,1	-0,4
4	0,40 Ag	27,0	69,3	27,2	+0,2	+0,7

Д. Определение свинца в виде карбата после отделения его тиомочевиной

Если свинец отделяют от других металлов по методу Мара и Оле в виде комплексного соединения с тиомочевинной, то фильтрат можно использовать для определения других металлов. При таком методе разделения свинец можно также определять в виде карбата. Растворяют полученное комплексное соединение в воде с добавлением небольшого количества разбавленной азотной кислоты и ацетатного буфера. После этого свинец осаждают в виде карбата. Остающаяся в растворе тиомочевина определению не мешает.

Выводы

Описан новый весовой метод определения свинца в присутствии других тяжелых металлов осаждением его дитиокарбатами. Метод более быстрый, чем классический сульфатный, и дает возможность определять очень точно до 2 мг свинца. Определению не мешают следующие тяжелые металлы: As, Sb, Sn, Cu, Co, Ni, Fe, Zn. В присутствии Cd, Ag и Bi осадок карбата свинца следует переосаждать. Таллий осаждается количественно и поэтому отделяется всегда вместе со свинцом. Ртуть и магний мешают определению. Поведение золота и металлов платиновой группы не было исследовано.

Перевод Ф. Рабинович.

Реакция образования молибденовой сини и определение фосфора в водах, содержащих мышьяк, кремний и германий. Levine H., Powe J. J., Grimaldi F. S., Anal. Chem., 27, № 2, 258—262, 1955.

Определению фосфора по реакции образования молибденовой сини посвящена обширная литература. В основу определения положено образование фосфорномолибденовой кислоты и последующее ее восстановление в вещество, окрашенное в синий цвет. Метод, первоначально предложенный Денже [1], был впоследствии видоизменен для определения фосфора в морской воде. Представляют интерес работы по анализу воды, опубликованные Цинцадзе [8], Калле [4], Редфильдом и сотрудниками [5], Вудом и сотрудниками [7], Харвеем [3] и Робинзоном и сотрудниками [6].

Реакция образования молибденовой сини не является специфической для фосфора, так как соединения мышьяка (V), германия и кремния при взаимодействии с молибдатами также образуют гетерополиокислоты, продукты восстановления которых окрашены в синий цвет. Регулируя кислотность среды, можно добиться некоторой избирательности этой реакции для фосфатов. Например, при значительной кислотности среды реакция восстановления гетерополиокислот фосфора и мышьяка может быть проведена без помехи со стороны малых количеств кремния и германия. При анализах морской воды вредное влияние арсенатов можно исключить восстановлением их в арсениты, предшествующим добавлением молибдата аммония. Для восстановления

мышьяка были предложены различные восстановители (например, бисульфит натрия), однако в литературе имеется много противоречивых данных по поводу эффективности их действия. Имеются также указания, что интенсивность синей окраски восстановленной фосфорномолибденовой кислоты в присутствии арсенитов увеличивается.

Стремясь найти условия получения наиболее устойчивого синего комплексного соединения молибдена и сделать реакцию менее чувствительной к присутствию мешающих ионов, для восстановления фосфорномолибденовых кислот применяли разные восстановители.

Цель настоящего исследования—установить условия, в которых фосфор, мышьяк, кремний и германий образуют молибденовую синь. Полученные данные должны были расширить знания о химии гетерополикислот названных элементов и помочь установить различия в их поведении, которые могли бы быть использованы при разработке аналитических методов. Далее предполагалось разработать метод определения следов фосфора, применимый для анализа вод, содержащих арсенаты, силикаты и германаты.

Изучение реакции образования молибденовой сини

Изучали влияние следующих факторов: кислотности среды, концентраций молибдата и восстановителя. Были проведены две серии опытов. В одной серии в качестве восстановителя применяли хлорид олова (II), в другой—1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту, предложенную Фиском и Саббарроу [2]. Эти вещества были выбраны как наиболее употребительные в настоящее время восстановители, и, кроме того, одно из них является неорганическим, а другое—органическим восстановителем.

Метод проведения исследований. При исследовании применяли следующую общую методику. В колбу на 100 мл помещали 5 мл раствора, содержащего в пересчете на окислы 10 γ P_2O_5 , 25 γ As_2O_5 , 25 γ SiO_2 или 25 γ GeO_2 . Добавляли определенное количество соляной кислоты, доводили объем до 25 мл дистиллированной водой, приливали известное количество раствора молибдата аммония и доводили объем до 45 мл. Наконец, добавляли определенное количество восстановителя и доводили объем до 50 мл.

В серии опытов, где восстановителем служил $SnCl_2$, светопоглощение раствора измеряли при 735 $m\mu$ через 3 мин. после приготовления смеси в кювете в 1 см при ширине щели 0,06 мм (эффективная ширина полосы 3,3 $m\mu$). Для сравнения брали воду. Аналогично ставили опыты с применением 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты, если пробы содержали кремний и германий.

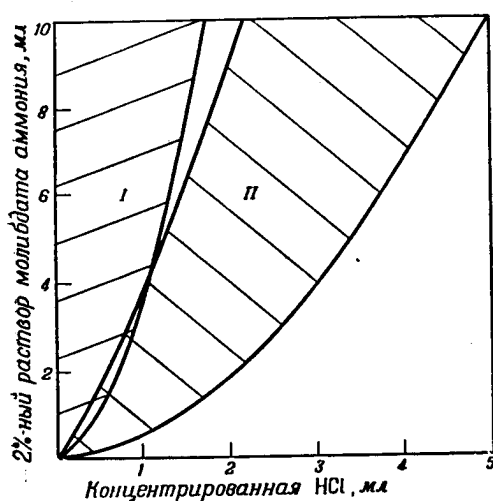
Пробы, содержащие фосфор и мышьяк, после добавления реактивов нагревали до кипения, охлаждали и измеряли светопоглощение. В этом случае нагревание требуется для ускорения восстановления гетерополикислот, так как в присутствии органического восстановителя реакция при комнатной температуре протекает медленно.

Влияние концентрации молибдата и кислотности среды изучали одновременно. Исследовано 40 различных комбинаций, в которых количество добавляемого молибдата аммония меняли от 0,5 до 10 мл с интервалом в 2 мл, а количество соляной кислоты от 0,02 до 5 мл с интервалом в 1 мл.

На рис. 1 и 2 изображены графически области образования молибденовой сини. Такой графический метод изображения заимствован у Харвея [3]. По оси абсцисс откладывается количество соляной кислоты, причем при применении в качестве восстановителя хлорида олова (II) сюда входит также и соляная кислота, заключающаяся в этом реагенте. Результаты для кремния и германия изображены на одном графике, так как для обоих этих элементов получены одинаковые данные. То же самое относится и к фосфору и мышьяку. Предполагается, что реакция образования молибденовой сини применима

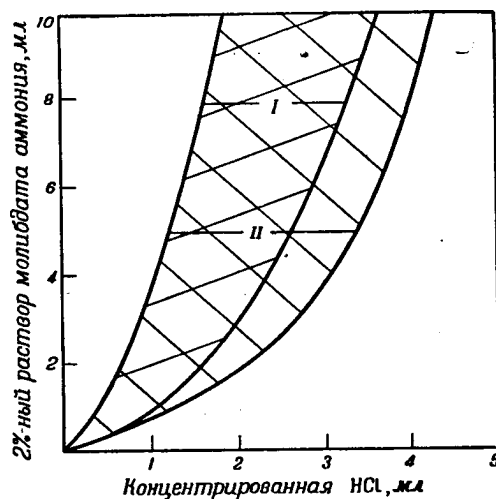
только тогда, когда светопоглощение в слепом опыте очень мало ($< 0,01$) и когда проба образует видимую синюю окраску и ее светопоглощение больше, чем для слепого опыта.

Реакция зависит от количества применяемого восстановителя. Получены данные для различных концентраций каждого из примененных восстановителей. 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислоту добавляли в количестве 0,1—2 мл, причем исследовали пробы с 0,1; 0,5; 1 и 2 мл восстановителя для каждой комбинации концентраций молибдата аммония и соляной кислоты. Количество добавляемого SnCl_2 изменяли от 0,1 до 3 мл; исследовали пробы с 0,1; 0,3; 1 и 3 мл раствора SnCl_2 для каждой комбинации концентраций молибдата и соляной кислоты.



Р и с. 1. Области образования молибденовой сини при применении в качестве восстановителя 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты.

I—кремний или германий, II—фосфор или мышьяк.



Р и с. 2. Области образования молибденовой сини при применении в качестве восстановителя раствора SnCl_2 .

I—кремний или германий, II—фосфор или мышьяк.

В реакции с германием количество органического восстановителя практически не имеет значения; для различных количеств восстановителя была получена одна и та же область образования молибденовой сини. Для реакции с арсенатом количество восстановителя имеет несколько большее значение; 0,1 мл восстановителя является примерно оптимальным количеством. Область реакционной способности кремневой кислоты и фосфатов представляет собой отдельные участки и для этих элементов концентрация восстановителя имеет более решающее значение. Оптимальное количество органического восстановителя в реакции с кремневой кислотой лежит между 1 и 2 мл, а для фосфатов—между 0,5 и 1 мл.

Реакция с кремневой кислотой и германатами особенно чувствительна к изменениям концентрации SnCl_2 , и поэтому этот восстановитель мало пригоден для определения этих двух элементов. Область образования молибденовой сини исключительно узка, и реакция протекает при немногих условиях. Для каждого из этих элементов 0,1 мл является примерно оптимальным количеством раствора SnCl_2 . Наименее чувствительна к концентрации SnCl_2 реакция с арсенатом; оптимальное добавляемое количество соответствует интервалу 0,1—1 мл восстановителя. Для восстановления фосфорномолибденовой кислоты SnCl_2 является более подходящим реагентом, чем 1-амино-

2-нафтол-4-сульфокислота. Реакция протекает хорошо при добавлении 0,1—0,5 мл раствора SnCl_2 .

Условия проведения реакции образования молибденовой сини зависят от природы выбранного восстановителя. Так, при применении указанных восстановителей нельзя отличить кремневую кислоту от германатов или фосфат-ионы от арсенатов. Такое разделение вряд ли возможно в условиях применения других восстановителей, хотя отдельные восстановители могут обладать некоторыми преимуществами для определения мышьяка и фосфора в присутствии германия и кремния. Такими преимуществами обладает 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота по сравнению с хлоридом олова (II). Различие получается не такое четкое, как на рис. 2, так как другие реакции, обуславливающие возникновение окрасок, смещают равновесие. Во всех последующих исследованиях в качестве восстановителя применяли раствор SnCl_2 .

Оптимальные условия

Следовало выбрать такие условия проведения реакции, при которых возникающая синяя окраска отличалась бы максимальной устойчивостью и влияние изменения концентраций реагирующих веществ было бы минимальным и соответствовало условиям какой-то точки вблизи центра области реакции образования молибденовой сини (рис. 2). Этот участок был изучен еще более

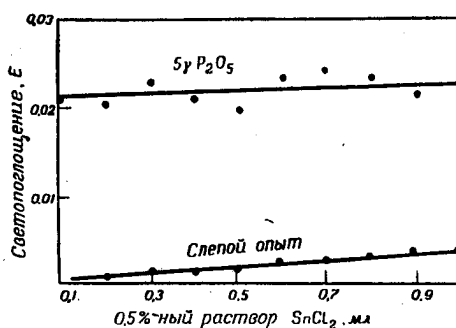


Рис. 3. Влияние концентраций SnCl_2 (измерения проводили в 50 мл раствора, к которому добавлено 5 мл 2%-ного раствора молибдата аммония и 2,5 мл концентрированной HCl).

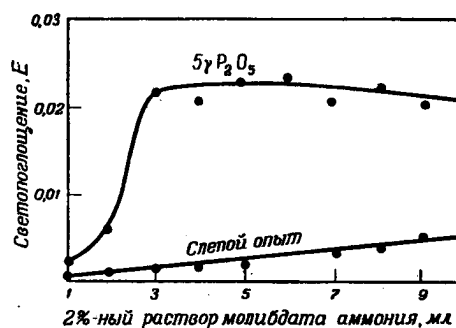
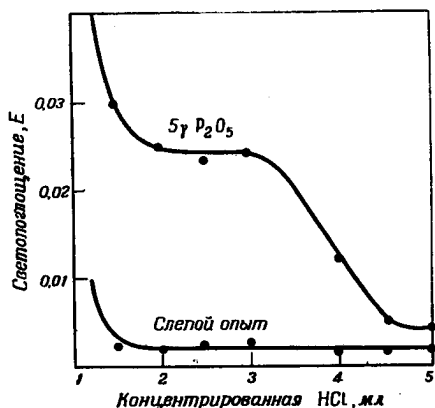


Рис. 4. Влияние концентрации молибдата аммония (измерения проводили в 50 мл раствора, к которому добавлено 0,3 мл 0,5%-ного раствора SnCl_2 и 2,5 мл концентрированной HCl).

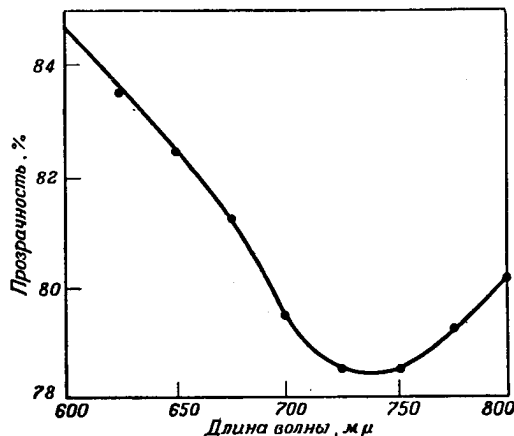
детально с целью установления оптимальных рабочих условий. Для получения данных пользовались описанной выше общей методикой. Во всех опытах работали с растворами, содержащими $5 \gamma \text{P}_2\text{O}_5$; конечный объем раствора довели до 50 мл. На рис. 3 показано влияние количества SnCl_2 . Во всех опытах растворы содержали 2,5 мл соляной кислоты и 5 мл раствора молибдата аммония. Лучшие результаты были получены при 0,3 мл раствора SnCl_2 . Влияние концентрации молибдата аммония показано на рис. 4. Различные количества молибдата добавляли к растворам, содержащим 2,5 мл соляной кислоты и 0,3 мл раствора SnCl_2 . Оптимальным количеством молибдата аммония является 5 мл раствора этого реактива. На рис. 5 графически изображено влияние кислотности на растворы, содержащие оптимальные количества SnCl_2 и молибдата аммония. Следует добавлять 2,5 мл или 5 об. % соляной кислоты. По кривой прозрачности (рис. 6) следует, что измерения лучше всего проводить при длине волны 735 мμ.

При работе в этих установленных оптимальных условиях для максимальных исследованных количеств (до $80 \gamma \text{P}_2\text{O}_5$ в 50 мл раствора) получена прямо-

линейная зависимость светопоглощения от концентраций фосфата (светопоглощение раствора составляло 0,35). При повторном измерении светопоглощения растворов через 1 час величина его уменьшалась в среднем на 5%.



Р и с. 5. Влияние кислотности (измерения проводили в 50 мл раствора, содержащего 0,3 мл 0,5%-ного раствора SnCl₂ и 5 мл 2%-ного раствора молибдата аммония).



Р и с. 6. Спектральная прозрачность растворов молибденовой сини (измерения проводили в 50 мл раствора, содержащих 20γ P₂O₅, 2,5 мл концентрированной НСl, 5 мл 2%-ного раствора молибдата аммония, 0,3 мл 0,5%-ного раствора SnCl₂); для сравнения пользовались водой. Ширина щели 0,06 мм.

Влияние мышьяка, германия и кремния

Влияние трех- и пятивалентного мышьяка, германия и кремния исследовали при оптимальных условиях определения фосфатов. Измеряли отдельно светопоглощение растворов, содержащих 25γ окисла каждого элемента, и светопоглощение в присутствии 5γ P₂O₅. Светопоглощение характеризовалось аддитивностью. Влияние примесей этих элементов можно проиллюстрировать следующим сопоставлением:

Окислы (25 γ)	Светопоглощение, эквивалентное светопоглощению P ₂ O ₅ , γ
As ₂ O ₅	8
As ₂ O ₃	<1
GeO ₂	2,5
SiO ₂	2

Определение фосфора в водах, содержащих мышьяк, германий и кремний

Метод предполагает предварительное отделение фосфатов даже при содержании до 1 мг каждого из окислов (As₂O₅, GeO₂ и SiO₂) в 100 мл раствора. В морской воде фосфаты концентрируют в присутствии коллектора—гидрокси алюминия,—являющегося носителем для образующегося фосфата алюминия. Выпадающий небольшой осадок отделяют центрифугированием. Фильтрация через бумажные фильтры исключается вследствие присутствия фосфатов в золе фильтров. Осадок обрабатывают небольшим объемом раствора, содержащего фтористоводородную, бромистоводородную, соляную и серную

кислоты, для удаления отгонкой соосажденных мышьяка, германия и кремния. Фосфаты определяют по образованию молибденовой сини, пользуясь раствором SnCl_2 в качестве восстановителя.

Методика определения

Реактивы. Все исходные растворы следует хранить в сосудах из полиэтилена.

Растворы восстановителя готовят непосредственно перед определением.

Растворы фосфатов, арсенатов и германатов готовят растворением соответствующих калиевых или натриевых солей в воде, дважды перегнанной в приборе из боросиликатного стекла. Таковую воду применяют для приготовления и всех других растворов.

Стандартный исходный раствор фосфатов (1 мл раствора содержит 0,0001 г P_2O_5). Растворяют 0,1917 г KH_2PO_4 в дважды перегнанной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Стандартный раствор фосфата (1 мл содержит 2 γ P_2O_5). 10 мл исходного стандартного раствора фосфата разбавляют до 1 л дважды перегнанной дистиллированной водой.

Стандартный раствор кремния. Растворяют безводную двуокись кремния в NaOH .

Исходный раствор SnCl_2 . Готовят 5%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 19). Растворяют 5 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл горячей соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до 100 мл. Раствор можно хранить примерно неделю.

0,5%-ный раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 10 мл исходного раствора SnCl_2 разбавляют водой до 100 мл. Раствор готовят ежедневно.

2%-ный раствор молибдата аммония. Растворяют 2 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде и доводят объем до 100 мл.

Раствор AlCl_3 (1 мл содержит 0,002 г Al_2O_3). Растворяют 0,95 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и доводят объем до 100 мл.

0,1%-ный раствор NH_4Cl для промывки. Растворяют 0,5 г NH_4Cl реактивной квалификации в воде и доводят объем до 500 мл.

Раствор NH_4OH . Готовят насыщением газообразным аммиаком дважды перегнанной воды.

Соляная кислота (36%-ная), бромистоводородная кислота (48 %-ная), серная кислота (96 %-ная), фтористоводородная кислота (46 %-ная). Пользуются кислотами реактивной квалификации.

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота. 1,5 г реактива растворяют в 200 мл воды, содержащих 7 г безводного сульфата натрия, и сливают с раствором 40 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в 800 мл воды.

Аппаратура. *Спектрофотометр Бекмана, модель DU.* Определения проводили на этом приборе, применяя кювету в 1 см.

Центрифуга, международная модель V, размер 2.

Определение фосфата. В чистую фарфоровую чашку отбирают пипеткой 100 мл морской воды и выпаривают досуха на паровой бане. Органические примеси разрушают прокаливанием остатка в течение 30 мин. в печи при 600°. После охлаждения добавляют 6 мл HCl (1 : 1) и кипятят. Добавляют 35 мл воды и опять кипятят, чтобы растворить соли.

К раствору добавляют 10 мл раствора AlCl_3 , доводят до спокойного кипения, добавляют NH_4OH до желтой окраски по метиловому красному и несколько минут кипятят на бане. Охлаждают, переводят в центрифужную пробирку и центрифугируют 10 мин. при 1500—2000 об/мин. Прозрачный раствор декантируют. Осадок промывают дважды на центрифуге, применяя каждый раз 15 мл 0,1%-ного раствора NH_4Cl . Промывные воды отбрасывают.

Осадок переносят в небольшую платиновую чашку, добавляют несколько капель соляной кислоты и 1 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают

досуха на паровой бане. Добавляют еще 5 мл соляной кислоты и вновь выпаривают досуха.

К остатку приливают 2 мл соляной кислоты, 5 мл воды и нагревают до растворения солей. Полученный раствор переводят в небольшую коническую колбу, добавляют 1 мл бромистоводородной кислоты и 0,2 мл серной кислоты и выпаривают до появления тумана серной кислоты. Несколько минут осторожно продолжают выпаривание, чтобы удалить HBr и Br_2 . После охлаждения приливают 2,00 мл соляной кислоты и смывают стенки колбы струей воды. Объем раствора доводят водой до 30 мл и несколько минут нагревают, чтобы он был прозрачным. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу на 50 мл, приливают 5 мл раствора молибдата аммония, доводят объем до 45 мл и перемешивают. Приливают 0,3 мл раствора SnCl_2 , доводят объем до 50 мл и вновь перемешивают.

Светопоглощение раствора измеряют в течение 30 мин. на спектрофотометре Бекмана при длине волны 735 м μ . Определение производят при щели в 0,06 мм и в сравнении с водой, прозрачность которой принимают за 100%.

Содержание фосфора определяют по калибровочной кривой. При измерении светопоглощения следует одновременно проводить хотя бы одну слепую пробу и вносить соответствующую поправку.

Проверка методики. Для проверки методики было поставлено три серии опытов. В первой серии опытов анализировали смеси фосфатов и арсенатов, фосфатов и германатов, фосфатов и силикатов, приготовленные в 60 мл дистиллированной воды. Во второй серии опытов к дистиллированной воде добавляли различные количества фосфатов, арсенатов, германатов и силикатов. В третьей серии опытов анализировали морскую воду Мексиканского залива, к которой добавляли различные количества перечисленных ионов. Общее содержание фосфора в морской воде было вначале установлено пятикратными повторными определениями. В 100 мл морской воды было найдено

Таблица 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ ОТГОНКОЙ
 AsCl_3 , GeCl_4 , SiF_4
(серия 1)

Введено				Найдено P_2O_5 , γ
P_2O_5 , γ	As_2O_5 , мг	GeO_2 , мг	SiO_2 , мг	
10,0	0,01	—	—	10,2
30,0	0,01	—	—	30,4
10,0	0,10	—	—	10,0
30,0	0,10	—	—	30,0
10,0	1,0	—	—	10,7
30,0	1,0	—	—	30,9
10,0	—	—	0,01	10,2
30,0	—	—	0,01	31,0
10,0	—	—	0,10	9,8
30,0	—	—	0,10	30,5
10,0	—	—	1,0	11,0
30,0	—	—	1,0	31,5
10,0	—	0,01	—	10,5
30,0	—	0,01	—	31,6
10,0	—	0,10	—	10,6
30,0	—	0,10	—	30,5
10,0	—	1,0	—	10,7
30,0	—	1,0	—	32,0

1,9; 1,5; 1,6; 1,9 и 1,6 γ P_2O_5 (среднее 1,7 γ) после вычитания среднего количества P_2O_5 (4 γ), найденного в слепой пробе.

Данные табл. 1 и 2 показывают хорошую воспроизводимость при определении введенного количества фосфатов.

Таблица 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ДЕСТИЛЛИРОВАННОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ

Серия опытов	Содержание P_2O_5 в пробе, γ	Введено P_2O_5 , γ	Введено, мг			Всего P_2O_5 , γ	
			As_2O_5	GeO_2	SiO_2	содержалось	найдено
2	—	5,0	0,01	0,01	0,01	5,0	5,0
	—	20,0	0,01	0,01	0,01	20,0	18,8
	—	5,0	0,10	0,10	0,10	5,0	5,3
	—	20,0	0,10	0,10	0,10	20,0	19,0
	—	5,0	1,0	1,0	1,0	5,0	5,2
	—	20,0	1,0	1,0	1,0	20,0	20,0
3	1,7	3,3	0,01	0,01	0,01	5,0	5,3
	1,7	18,3	0,01	0,01	0,01	20,0	18,5
	1,7	3,3	0,02	0,02	0,02	5,0	4,5
	1,7	18,3	0,02	0,02	0,02	20,0	19,2
	1,7	3,3	0,03	0,03	0,03	5,0	5,0
	1,7	18,3	0,03	0,03	0,03	20,0	20,1
	1,7	3,3	0,05	0,05	0,05	5,0	5,3
	1,7	18,3	0,05	0,05	0,05	20,0	19,8
	1,7	3,3	0,10	0,10	0,10	5,0	5,5
	1,7	18,3	0,10	0,10	0,10	20,0	19,3
	1,7	3,3	1,0	1,0	1,0	5,0	6,8
	1,7	18,3	1,0	1,0	1,0	20,0	19,5

Анализовали 5 проб (каждую пробу дважды) морской воды Мексиканского залива. В 1 л воды содержалось 0,018—0,059 мг P_2O_5 . Результаты анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3

СОДЕРЖАНИЕ ФОСФАТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ МЕКСИКАНСКОГО ЗАЛИВА
(пробы взяты 12 июня 1952 г.)

№ пробы	Место отбора пробы	Глубина отбора, м	P_2O_5 , мг/л
55	Станция 15; широта 26°08', долгота 84°19'	50	0,020 0,022
57	Там же	140	0,022 0,024
58	Там же	182	0,055 0,063
59	Станция 16; широта 26°47', долгота 84°33'	0	0,017 0,019
60	Там же	25	0,018 0,019

ЛИТЕРАТУРА

1. Denigés G., C. R., 171, 802, 1920.
2. Fiske C. H., Subbarow J., Biol. Chem., 66, 375, 1925.
3. Harvey H. W., Marine Biol. Assoc. United Kingdom, 27, 337, 1948.
4. Kalle K., Ann. Hydrogr. maritim. Meteorol., 63, 195, 1935.
5. Redfield A. C., Smith H. P., Ketchum B., Biol. Bull., 73, 421, 1937.
6. Robinson R. J., Thompson T. G., J. Marine Research (Sears Foundation), 7, 33, 1948.
7. Woods J. T., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 760, 1941.
8. Zinzadse C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 227, 1935.

Перевод Ф. Рабинович.

КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ

Под редакцией канд. хим. наук *Н. М. Морозова*

Применение теории полупроводников к вопросам гетерогенного катализа
Hauffe K., *Ang. Chem.*, 67, № 7, 189—216, 1955.

Несмотря на большие успехи в области гетерогенного катализа, механизм последнего остается еще далеко не выясненным вследствие сложности процессов, протекающих на границе раздела фаз катализатор—газообразные реагенты.

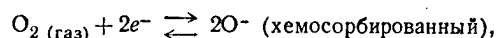
В данной статье обсуждается современное состояние проблемы катализа газовых реакций только на окисных катализаторах и не затрагивается вопрос о металлических катализаторах. Причина этого ясна. Как известно, при реакциях, протекающих под действием гетерогенных катализаторов, исключительную роль, определяющую энергетические и кинетические свойства катализаторов, играют электроны. Ниже будет подробно показано, как резко изменяется электронная структура катализаторов, по крайней мере вблизи поверхности, под влиянием сродства к электронам реагирующих газов. Поскольку начальной стадией всякой чисто каталитической реакции является хемосорбция, причем последняя часто связана с непосредственным электронным обменом между реагирующим газом и катализатором, необходимо обратить внимание на ту группу катализаторов, у которых механизм электронного обмена может быть описан при помощи хорошо уже известных физико-химических закономерностей (больцмановская статистика, закон действующих масс).

Из химической физики твердых неорганических соединений известно, что такие соединения, как окислы и сульфиды, могут иметь искаженную структуру решетки вследствие избытка либо входящего в их состав металла, либо металлоида. Если, например, окисел обладает способностью захватывать некоторый избыток металла, то каждому избыточному иону металла, входящему в решетку и обуславливающему избыточные положительные заряды, должно соответствовать (по принципу электронейтральности) эквивалентное число свободных электронов. В обратном случае, когда металлоид содержится в избытке и входит в решетку в виде ионов металлоида, должно появиться эквивалентное количество дырок (электронных дефектов, представляющих избыточные положительные заряды) для компенсации избыточных отрицательных зарядов, которые возникают вследствие отсутствия в некоторых местах ионов металла [1]. Как известно из физики полупроводников, наличием таких мест с электронными дефектами обусловлено быстрое перемещение электронов, когда в каком-либо месте возникает нужда в электронах вследствие падения электрического либо химического потенциалов (например, в случае хемосорбции). Благодаря такому перемещению электронов возникают, повидимому, особо благоприятные для протекания газовых реакций энергетические условия, неосуществимые в гомогенной газовой фазе.

Это положение было осознано уже 30 лет назад и привело к предположению Тейлора об активных центрах на поверхности катализатора. В настоящее время на основе новейших воззрений можно рассматривать тейлоровские активные центры, как места с особо благоприятными условиями для электронного обмена, но их ни в коем случае нельзя уподобить таким местам на поверхности катализатора, как какие-либо ясно выраженные углубления ребра или пики. Эта замечательная и плодотворная для того времени теория

была обесценена в дальнейшем слишком примитивным истолкованием. Почти всегда изложение этой теории ограничивалось описанием геометрического расположения поверхностных атомов катализатора. Геометрическое расположение атомных центров тяжести на поверхности катализаторов («ландшафт поверхности»), безусловно, оказывает значительное влияние на скорость каталитического превращения. Однако это влияние, как будет показано ниже, имеет второстепенное значение. Решающее и первостепенное значение имеют характер и концентрация электронных дефектов на поверхности или вблизи поверхности катализатора. В качестве примера можно привести гетерогенный каталитический распад N_2O на Fe_2O_3 и SiO_2 . Если даже придать поверхности этих катализаторов «исключительный горно-долинный ландшафт», то все же нельзя даже приблизительно достигнуть прекрасных каталитических свойств, какими обладает NiO с относительно «гладкой» поверхностью.

Рассмотрение начальных стадий реакций дает еще более веские основания считать вопрос об электронном обмене важнейшей проблемой. Молекулы кислорода, не диссоциирующие на атомы в гомогенной газовой фазе, не диссоциируют также на неровной поверхности. В отличие от гомогенной газовой фазы на поверхности специфического катализатора существуют резко отличные термодинамические условия равновесия. Вследствие сродства кислорода к электронам и перехода электронов от катализатора к хемосорбированному кислороду, согласно уравнению



на поверхности катализатора имеются не атомы кислорода, а главным образом ионы. Этот факт, давно установленный в физике полупроводников на основании изменения электрических свойств окислов под действием кислорода, обуславливает существенно иной механизм хемосорбции, чем в случае физической адсорбции реакционноспособных молекул при низких температурах. В этом случае описание хемосорбции на основе термодинамики химических потенциалов нейтральных частиц недопустимо. Следует применять электрохимическую термодинамику, которая учитывает электрический терм ($\eta = \mu + V$) и приводит к другим видам закономерностей по сравнению с изменяющимися до настоящего времени.

Решение вопроса о влиянии электронных дефектов в неметаллических катализаторах на каталитическую активность составляло задачу целого ряда исследований [2—11]¹⁾.

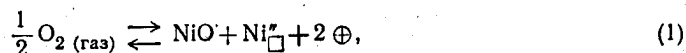
В отношении таких неметаллических катализаторов, как окислы, особенно целесообразно осуществить количественное изучение механизма гетерогенного катализа и его начальной стадии—хемосорбции—по возможности на таких окислах, у которых дефекты решетки уже хорошо выяснены при помощи измерений электропроводности, термоэлектродвижущей силы и эффекта Холла и у которых можно изменять дефекты известными методами при помощи определенных добавок других окислов.

Механизм реакции газов с кристаллами полупроводников

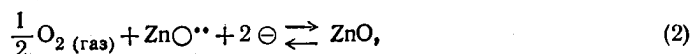
Влияние реакционных газов на дефекты решетки окислов. Кислород действует на окислы таким образом, что при достаточно высокой температуре происходит внедрение кислорода в кристаллическую решетку. Благодаря этому либо возникают, либо исчезают ионные и электронные дефекты, причем при достаточной подвижности ионные дефекты распределяются по всему кристаллу гомогенно. В случае окислов с дырочной проводимостью, как

¹⁾ В статье дано краткое изложение этих работ, но в переводе оно опущено.—
Прим. ред.

например NiO, согласно уравнению образования дефектов



происходит увеличение числа свободных катионных мест, в данном случае Ni_{\square}'' и числа электронных дефектов (\oplus). Обратная картина наблюдается в случае окислов с электронной проводимостью, например ZnO; согласно уравнению



происходит уменьшение числа катионов (ZnO'') в междоузлиях и числа свободных электронов (\ominus). Этот процесс, который проявляется в виде зависимости электропроводности от окружающей газовой атмосферы, считается одним из наиболее изученных явлений в полупроводниках [1]. Однако явления усложняются, если температура понижается настолько, что скорость перемещения ионных нарушений решетки, необходимая для быстрого установления гомогенного равновесия нарушений во всем кристалле, становится слишком малой. При таких условиях следует практически принимать во внимание только хемосорбцию кислорода на поверхности окисла, если не учитывать в первом приближении небольших ионных перемещений вблизи поверхности. Вследствие слабой термической подвижности ионов в кристаллической решетке в этих условиях исключается какое-либо заметное внедрение кислорода в решетку, а также выход ионов металла из решетки. Хемосорбция кислорода вызывает только перемещение электронов, а именно специальный переход свободных электронов или электронов решетки от окисла к хемосорбированному кислороду.

С точки зрения зонной теории полупроводников, направление «электронных потоков» при хемосорбции должно зависеть от положения уровня Ферми в полупроводниках, совпадающего при невысоких концентрациях электронных дефектов с электрохимическим потенциалом электронов, и от электронного уровня хемосорбированного газа. Очевидно, вследствие потока электронов уровень электронов в обеих «фазах» — хемосорбированном слое и в полупроводнике — или, по крайней мере, на границе фаз газ — полупроводник будет в значительной степени уравниваться. Почему это выравнивание не может произойти полностью, будет показано ниже.

В работе автора [12] была кратко показана возможность перехода электронов от полупроводника к хемосорбированному газу на основе квантово-механического «туннель-эффекта».

Возникающие при хемосорбции «химические связи» значительно больше, чем при физической адсорбции, и по порядку величин лежат в интервале 1—3 эв. Кроме того, хемосорбцию характеризует возникновение энергии активации.

Дать точное определение хемосорбции трудно, так как понятие «химическая связь» совершенно неоднозначно. Трудно решить, в какой степени адсорбцию, обусловленную значительными дипольными силами, можно считать хемосорбцией. В то же время наличие энергии активации не может служить определенным критерием для хемосорбции. На этом основании Энгель и Гауффе [18] применяли понятие хемосорбции в ограниченном смысле, как хемосорбцию в форме ионов. При хемосорбции кислорода на окислах с электронной проводимостью (например, ZnO, CdO, TiO₂) вследствие перехода электронов от окисла к кислороду происходит уменьшение числа свободных электронов (\ominus) вблизи поверхности окисла, и поэтому понижение электропроводности в этой области, но при этом не изменяется число электронных дефектов, а следовательно, и электропроводность внутри кристалла. На окислах с дырочной проводимостью (например, Cu₂O, NiO, FeO) к кислороду переходят, наоборот, валентные электроны окисла от катионов или анионов (например, в CaO);

таким образом, в этом случае происходит нарастание концентрации электронных дефектов вблизи поверхности полупроводника и благодаря этому повышение электропроводности в этой области.

Если реагирующий газ (например, H_2O или CO), наоборот, отдает при хемосорбции свои электроны полупроводнику, то электропроводность (электронная и дырочная) изменяется в обратном направлении.

Как легко понять, поглощение и отрыв электронов возможны только в слоях, лежащих вблизи поверхности полупроводника. Эти слои в соответствии с предложением Шоттки [13] будем называть «краевыми» (граничными). При каждом акте обмена электрона происходит увеличение объемной электрической «асимметрии» и соответственно возникающего при этом электрического поля, тормозящего поток электронов. Это электрическое поле, создающееся в краевом слое, «заслоняет» внутреннюю часть полупроводника от воздействия газа. В каком направлении в конечном счете сместятся электроны, зависит от электрохимического потенциала электронов в полупроводнике (потенциала Ферми) и хемосорбированного газа. Электроны будут прибывать и убывать до тех пор, пока, согласно электрохимической термодинамике, разность электрических потенциалов φ внутри полупроводника (индекс H) и в рассматриваемом в качестве поверхностной фазы хемосорбированном слое (индекс σ) не станет равна разности химических потенциалов электронов. Следовательно, если значком i обозначить носители заряда электронов, то

$$\eta_i^{(H)} \equiv \mu_i^{(H)} + z_i \varphi^{(H)} = \mu_i^{(\sigma)} + z_i \varphi^{(\sigma)} \equiv \eta_i^{(\sigma)}, \quad (3)$$

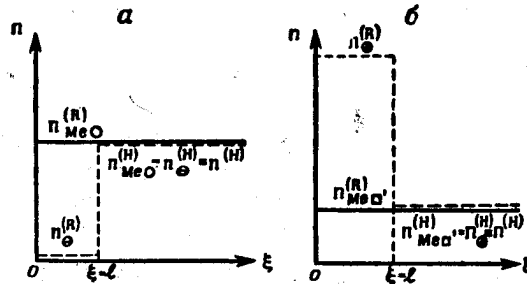
где η_i —электрохимический потенциал электронов, z_i —валентность.

Поток электронов от полупроводника или к нему при отсутствии одновременной ионной диффузии должен привести к образованию заряда между внутренними частями полупроводника и его поверхностью. Избыточные заряды при этом локализуются, с одной стороны, в хемосорбированном слое, рассматриваемом в качестве плоскостной фазы (σ -фаза), и с другой—вблизи поверхности полупроводника в краевом слое в виде объемного заряда. Происходящие у поверхности раздела окисел—хемосорбированный слой явления близки к тем, которые наблюдаются на границе фаз металл—полупроводник и которые проявляются там в образовании запирающих слоев и рассматриваются в теории кристаллических выпрямителей. Поэтому целесообразно использовать соответственно в рассматриваемой проблеме некоторые представления, которые нашли применение при расчетах электронного равновесия между металлами и полупроводниками [13, 14]. Для анализа механизма хемосорбции и обусловленных ею явлений в краевом слое нужно связать теорию гомогенных дефектов в кристаллах—полупроводниках с теорией краевого слоя в кристаллических выпрямителях [15—18].

Теория образования краевого слоя при хемосорбции

Указано [19, 20] на тот факт, что проводимость окиси цинка и других электронных проводников обусловлена не всей массой, а только поверхностными слоями вещества. В настоящее время следует принять, что эти поверхностные слои образуются в момент хемосорбции газа благодаря переходу электронов между полупроводником и хемосорбированным газом. Аналогичный механизм лежит также в основе наблюдавшейся Ляшенко и Степко [21] зависимости электропроводности от давления газа в полупроводниках, находящихся (в виде тонких пленок) в соприкосновении с CO , CO_2 , а также с парами этанола, метанола, ацетона и воды. В этом же смысле следует толковать зависимость электропроводности некоторых смешанных окислов от давления кислорода при высоких температурах [22].

Предположение о том, что краевые слои возникают благодаря особому энергетическому положению электронов на поверхности [23], где электроны находятся под действием других сил связи, чем внутри кристалла, является еще спорным и требует подтверждений в каждом отдельном случае [24]. Впервые Тамм [25] указал на значение подобных изменений состояния связи электронов на поверхности полупроводника для установления нового устойчивого состояния электронов. Поэтому в литературе чаще всего говорят о «таммовском» поверхностном состоянии электронов. Экспериментальные доказательства такого состояния, однако, пока мало убедительны, так как опыты проводили либо в атмосфере воздуха [26], либо с кристаллами, которые до опыта находились на воздухе [27]. Поэтому во всех этих случаях присутствовали посторонние хемосорбированные атомы (в указанном случае кислорода), т. е.

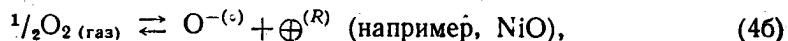
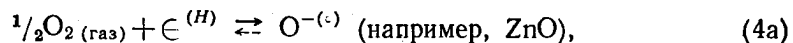


Р и с. 7. Упрощенная схема изменения концентрации нарушений решетки при образовании в результате хемосорбции объемного заряда в краевом слое (по Энгелю и Гауффе). Рассматривается хемосорбция с поглощением электронов, приводящая на электронном p -окисле (рис. а) к обеднению свободными электронами и на дырочном p -окисле к обогащению дырками.

l — максимальная ширина краевого слоя.

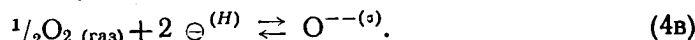
добавочные слои. Опыты, проведенные на пленках полупроводника, приготовленных в высоком вакууме, не позволяют обнаружить «таммовского» состояния поверхности [28]. На этом основании при последующем изложении можно не принимать во внимание возможности существования подобных состояний поверхности.

В смысле данного выше определения хемосорбции (как ионной сорбции) хемосорбированный кислород должен находиться в состоянии обогащения электронами, которое должно быть обозначено отрицательным индексом, — если даже это состояние не идентично отрицательному иону рассматриваемого газа. Следовательно, при не очень высоких температурах сродство кислорода к электрону должно вызывать только утечку электронов из близких к поверхности слоев полупроводника, из так называемых краевых слоев. Распределение электронов, а также дырок в краевом слое определяется тем, что в условиях стационарности на каждом участке краевого слоя диффузионный поток электронов либо дырок, образующийся благодаря падению концентрации, должен быть равным и противоположно направленным к потоку электронов в электростатическом поле, образованном под действием расположенных на поверхности отрицательных ионов кислорода. Тогда хемосорбция будет описываться фазовой схемой, приведенной на рис. 7, и следующими уравнениями, которые применимы в особенности при низких температурах (например, 25°).



где (R) — краевой слой, (H) — внутренняя фаза, (σ) — σ -фаза хемосорбированного слоя.

В то время как при низких температурах приходится иметь дело в основном с образованием O^- , по мере повышения температуры все большее значение приобретает хемосорбционное равновесие, например:



На рис. 8 представлена в упрощенном виде схема фазовых изменений: μ — химического, η — электрохимического и ϕ — электрического потенциалов

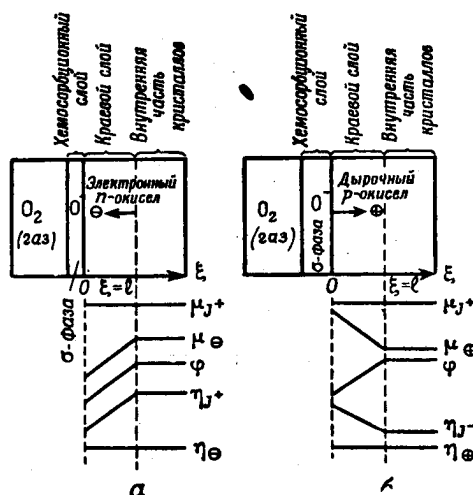


Рис. 8. Изменения химического (μ), электрохимического (η) и электрического (ϕ) потенциалов, вызываемые хемосорбцией с поглощением электронов во внутренней части (H) и в краевом слое (R) электронного и дырочного окислов (по Энгелю и Гауффе).

положительных и отрицательных носителей зарядов. Левая сторона рис. 8 соответствует электронной, а правая — дырочной проводимости. Условия даются уравнением (3) либо в данном случае уравнением (5):

$$\eta_{\ominus}^{(R)} = \eta_{\ominus}^{(H)}; \quad \eta_{\oplus}^{(R)} = \eta_{\oplus}^{(H)}. \quad (5)$$

Распределение зарядов

Распределение зарядов в краевом слое характеризуется следующими соотношениями, получаемыми разделением электрохимических потенциалов на химические и электрические составляющие:

$$\frac{d\phi}{d\xi} = \frac{1}{F} \frac{d\mu_{\ominus}}{d\xi} = \frac{kT}{e} \frac{d \ln n_{\ominus}}{d\xi}, \quad (6a)$$

$$\frac{d\phi}{d\xi} = -\frac{1}{F} \frac{d\mu_{\oplus}}{d\xi} = -\frac{kT}{e} \frac{d \ln n_{\oplus}}{d\xi}. \quad (6б)$$

Формула (6а) относится к электронным проводникам (n -проводники), а (6б) — к дырочным проводникам (p -проводники). Как видно из рис. 7, при хемосорбции кислорода благодаря переходу электронов от полупроводника к хемосорбированному веществу происходит уменьшение числа переносчиков электронного заряда (\ominus) в краевом слое у электронных n -про-

водников, тогда как у дырочных p -проводников — увеличение числа переносчиков (\oplus). Согласно предложению Шоттки [13], эти случаи различают как обедненный и обогащенный краевые слои. Обозначим значком $V(\xi)$ разность потенциалов между квазинейтральной внутренней частью полупроводника и ξ -местом — в краевом слое, а значком V_D — соответствующую разность электрических потенциалов для места $\xi=0$, т. е. разность потенциалов между квазинейтральной внутренней частью полупроводника и поверхностью. Принимая больцмановское распределение, мы получаем для области не слишком высоких концентраций дырок следующие соотношения между концентрациями носителей зарядов во внутренней фазе $n^{(H)}$ и на поверхности $n^{(R)}$

$$n_{\ominus}^{(R)} = n_{\ominus}^{(H)} \exp(-eV_D/kT), \quad (7a)$$

$$n_{\oplus}^{(R)} = n_{\oplus}^{(H)} \exp(+eV_D/kT). \quad (7b)$$

В случае хемосорбции газа, потребляющего электроны (например, кислорода), получаем для электрохимического равновесия, согласно общим формулам термодинамики,

$$\sum \eta_i = 0 = -\frac{1}{2} \mu_{O_2(\text{газ})} - \mu_{\ominus}^{(R)} + \mu_{O^{\ominus}}^{(\sigma)} + V_D \quad (8a)$$

и

$$\sum \eta_i = 0 = -\frac{1}{2} \mu_{O_2(\text{газ})} + \mu_{\oplus}^{(R)} + \mu_{O^{\ominus}}^{(\sigma)} + V_D. \quad (8b)$$

Обе формулы вследствие равенства $\mu_{\ominus} = -\mu_{\oplus}$ могут переходить одна в другую и имеют общую применимость. Если же перейти от химических потенциалов к концентрациям и суммировать все основные потенциалы $\mu_i^{(j)}$ (где j — индекс любой фазы)

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(l)} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_i^{(j)}}{n_i^{(l)}}, \quad (9)$$

а сумму считать равной $\lg K$, то на основании уравнений (7), (8) и (9) получим

$$\exp(eV_D/kT) = K_1 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{n_{\ominus}^{(H)}}{n_{O^{\ominus}}^{(\sigma)}} \quad (n\text{-проводник}), \quad (10a)$$

$$\exp(eV_D/kT) = K_2 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{1}{n_{\oplus}^{(H)} n_{O^{\ominus}}^{(\sigma)}} \quad (p\text{-проводник}), \quad (10b)$$

причем $n_{O^{\ominus}}^{(\sigma)}$ — поверхностная концентрация O^- ионов в σ -фазе.

Дальнейшее соотношение между V_D и $n_{O^{\ominus}}^{(\sigma)}$ дается уравнением Пуассона. Изменение потенциала в области объемного заряда краевого слоя и его связь с концентрациями заряженных дефектных мест, определяющих плотность объемного заряда ρ , выражается, кроме уравнений (6a) и (6b), также и уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} = \frac{dF}{d\xi} = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \quad (11)$$

где F — сила поля, ϵ — диэлектрическая постоянная.

Связь между плотностью объемного заряда и концентрацией дефектных мест для случая обогащенного краевого слоя можно выразить формулой

$$\rho(\xi) = e \cdot n_{\oplus}(\xi) \quad \text{для } 0 < \xi < l, \quad (12)$$

если принять в краевом слое, что $n_{\oplus}^{(R)} \gg n_{\oplus}^{(H)}$. Принимая это условие и уравнения (11) и (6b), получаем для распределения дырок в краевом

слое дифференциальное уравнение

$$\frac{kT}{e} \left\{ n_{\oplus} \frac{d^2 n_{\oplus}}{d\xi^2} - \frac{dn_{\oplus}}{d\xi} \right\} - \frac{4\pi e}{\epsilon} n_{\oplus}^3 = 0.$$

Соответствующее дифференциальное уравнение можно получить также и для обедненных краевых слоев.

Предположив (что соответствует действительности), что

$$eV_D \gg kT, \text{ имеем } n_{\ominus}^{(H)} \gg n_{\ominus}^{(R)} \text{ и } n_{\oplus}^{(R)} \gg n_{\oplus}^{(H)};$$

это значит, что в случае электронного n -проводника с обедненным краевым слоем можно пренебречь концентрацией электронов проводимости в краевом слое $n_{\ominus}^{(R)}$, а в случае дырочного p -проводника с обогащенным краевым слоем — концентрацией дырок $n_{\oplus}^{(H)}$ во внутренней фазе. Тогда по рис. 8 имеем:

$$\left. \begin{array}{l} \rho = e \cdot n_{\ominus}^{(H)} \\ \text{и} \\ \rho = e \cdot n_{\oplus}^{(R)} \end{array} \right\} \text{ для } 0 < \xi < l, \quad (13a)$$

$$\rho = 0 \quad \text{для } \xi > l. \quad (13b)$$

Здесь l означает максимальную толщину краевого слоя, соответствующую определенной температуре и заданному давлению кислорода. Если принять, что каждый хемосорбированный атом кислорода связывает один электрон, и предъявить требование, чтобы число поверхностных зарядов равнялось бы общему числу имеющихся в краевом слое электронов проводимости \ominus или соответственно числу вновь возникающих дырок \oplus , то можно получить для концентрации хемосорбированных кислородных атомов на поверхности $n^{(a)} (\equiv n_{\ominus}^{(a)})$ следующие формулы:

$$n^{(a)} = n_{\ominus}^{(H)} \cdot l, \quad (14a)$$

$$n^{(a)} = n_{\oplus}^{(R)} \cdot l. \quad (14b)$$

Вводя уравнения (13) и (14) в интегрированное уравнение Пуассона (11), получаем выражение для диффузионного потенциала (после вторичного интегрирования в пределах $\xi = 0$ и $\xi = l$):

$$V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n^{(a)})^2}{n_{\ominus}^{(H)}}, \quad (15a)$$

$$V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n^{(a)})^2}{n_{\oplus}^{(R)}}. \quad (15b)$$

Уравнение (15a) уже имеет форму, пригодную для использования, в уравнении же (15b) необходимо заменить $n_{\oplus}^{(R)}$ при помощи уравнения (76). Тогда получаем:

$$V_D \approx \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2\pi e}{\epsilon} \cdot \frac{(n^{(a)})^2}{n_{\ominus}^{(H)}} \cdot \frac{1}{V} \right\}. \quad (15b)$$

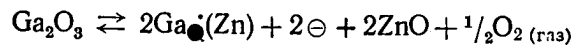
Величина V имеет размерность электрического напряжения, и мы считаем ее численно равной приблизительно 1. Уравнения (15a) и (15b) позволяют, таким образом, получить важную величину V_D , исходя из доступных измерению поверхностных концентраций, а $n_{\ominus}^{(H)}$ и $n_{\oplus}^{(H)}$ можно определить на основании измерений эффекта Холла и электропроводности.

Хемосорбция с образованием краевого слоя

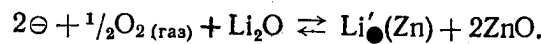
Уравнение (15а) дает возможность определить количество хемосорбированного кислорода при постоянных условиях температуры и давления, что очень важно для изучения механизма реакции на электронном n -проводнике. Получаем

$$n_{\ominus}^{(s)} \equiv n^{(s)} = \left\{ \frac{\varepsilon}{2\pi e} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot V_D \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Следовательно, хемосорбированное количество пропорционально квадрату корню из концентрации дефектов внутри полупроводника. Согласно изложенному, добавление окисла Ga_2O_3 к окиси цинка должно повысить количество хемосорбированного кислорода вследствие повышения концентрации свободных электронов $n_{\ominus}^{(H)}$



и соответственно добавка Li_2O должна понизит количество хемосорбированного кислорода согласно уравнению



Опытную проверку в этом направлении еще не проводили.

Хотя V_D тоже зависит от $n_{\ominus}^{(H)}$, однако этой логарифмической зависимостью, как будет видно из дальнейшего, можно в первом приближении пренебречь. Для хемосорбции кислорода на дырочном p -проводнике получим из уравнения (15б) выражение, аналогичное уравнению (16).

При стационарном равновесии число хемосорбированных в единицу времени кислородных ионов будет равно числу ионов, десорбированных в единицу времени с равной площади.

Согласно уравнению (4а), имеем

$$\frac{dn^{(s)}}{dt} = 0 = k_a \cdot n_{\ominus}^{(R)} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} - k_d \cdot n^{(s)}. \quad (17)$$

Применяя уравнение (7а), получим

$$n^{(s)} = \frac{k_a}{k_d} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot \exp(-eV_D/kT). \quad (18)$$

При помощи уравнения (15а) исключаем V_D и, вводя константу действующих масс, ($k_a/k_d = K$), получим

$$n^{(s)} = K \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot \exp \left\{ -\frac{2\pi e^2}{\varepsilon kT} \cdot \frac{(n^{(s)})^2}{n_{\ominus}^{(H)}} \right\}. \quad (19)$$

Вследствие значительной зависимости выражения (19) от экспоненциальной функции преобразуем его и используем такое же приближение, как и в случае уравнения (15в), тогда

$$n^{(s)} \approx \frac{1}{2e} \left\{ \frac{\varepsilon kT}{\pi} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot \ln [K^2 \cdot (n_{\ominus}^{(H)})^2 \cdot p_{\text{O}_2}] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

или

$$n^{(s)} \approx \text{const} \{ \ln p_{\text{O}_2} \}^{\frac{1}{2}}, \quad (20a)$$

если $n_{\ominus}^{(H)}$ и $T = \text{const}$. Эту форму изотермы можно считать характерной для хемосорбции, при которой образуется объемный заряд на поверхности катализатора, обладающего электронной проводимостью.

Существование хемосорбции с образованием объемных зарядов в краевых слоях можно доказать экспериментально при помощи соответствующих электроизмерений. На основании измерений электропроводности и эффекта Холла на поликристаллах и монокристаллах ряд исследователей [20, 29—31] доказали существование электропроводности в краевом слое.

Метод прямого измерения электропроводности в краевом слое, насколько известно автору, пока еще в литературе не описан. При современном состоянии вопроса представляется целесообразным применить следующий метод: на носитель, являющийся электрическим изолятором, нанести путем испарения пленку окисла металла, равную толщине краевого слоя (100—1000 Å), и одновременно на пленку окисла нанести испарением в качестве электрода соответствующий металл (Au, Ag и т. д.). Затем провести измерения электропроводности в зависимости от парциального давления и количества хемосорбированного кислорода. Это следует делать на чувствительном приборе для определения хемосорбции, снабженном приспособлением для измерения электропроводности.

Хемосорбция H_2O на Cu_2O

При действии паров воды на монокристаллы Cu_2O в условиях комнатной температуры наблюдалось [32] падение электропроводности (рис. 9).

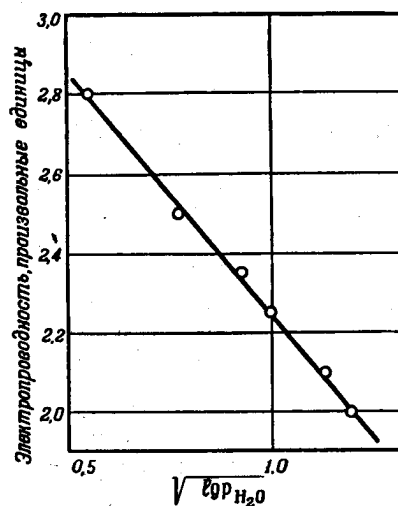
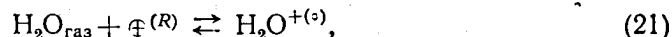


Рис. 9. Электропроводность краевого слоя $\chi^{(R)}$ в Cu_2O как функция давления паров воды, измеренная Брауэром и рассчитанная Энгелем.

Поскольку хемосорбция паров H_2O на Cu_2O происходит с отдачей электронов адсорбенту,



то должно происходить значительное заполнение дырок, находящихся вблизи поверхности Cu_2O , следовательно, в краевом слое определенной толщины. Возникший в результате предварительного пребывания Cu_2O на воздухе обогащенный краевой слой, согласно схеме



под влиянием хемосорбции H_2O снова разрушается. Концентрация оставшихся дырок, а следовательно, и электропроводность являются функцией давления водяных паров, что связано с образованием обедненного краевого слоя на основе приведенных выше уравнений.

Одновременно должна действовать термодинамическая зависимость, аналогичная уравнению (4а). Из уравнений (21) и (15а) можно получить выражение для диффузионного потенциала

$$V_D = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e \cdot n_{\oplus}^{(H)}}{\epsilon V_D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K \right\}. \quad (23)$$

Электропроводность кристалла Cu_2O складывается аддитивно из электропроводности краевого слоя σ_R , зависящей от давления водяного пара, и из постоянной электропроводности внутренней фазы σ_H . Обозначив длину кристалла (расстояние между электродами), толщину и ширину через L , D , B соответственно и через l — толщину краевого слоя, получим для общей электропроводности $\sigma_{\text{эфф}}$:

$$\sigma_{\text{эфф}} = \kappa^{(H)} \cdot \frac{B^1}{L} (D-l) + \kappa^{(R)} \cdot \frac{B}{L} \quad \text{для } \rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ и } T = \text{const},$$

где $\kappa^{(R)}$ и $\kappa^{(H)}$ — удельные электропроводности краевого слоя и внутренней фазы, соответственно. Приняв во внимание, что $l = \left\{ \frac{\epsilon}{2\pi e} \frac{V_D}{n^{(H)}} \right\}^{\frac{1}{2}}$ и $\kappa \sim n$ и, кроме того, пренебрегая величиной $\exp(-eV_D/kT)$ по сравнению с l , получим значение $\sigma_{\text{эфф}}$. [24]

$$\sigma_{\text{эфф}} \approx A \left\{ D - \left(C \frac{kT}{e} B \ln \rho_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (24)$$

причем A , B и C содержат все постоянные члены. На рис. 9 представлены данные Брауера на основании уравнения (24).

Применение вышеизложенных рассуждений к хемосорбции в очень тонких пленках полупроводников, общая толщина которых равна величине краевого слоя, позволило Энгелю [24] объяснить явление понижения электропроводности, наблюдавшееся Ляшенко и Степко на пленках Cu_2O под влиянием хемосорбции паров метанола, этанола, ацетона и воды [21].

Обозначим электропроводность слоя Cu_2O до хемосорбции газа через $\kappa^{(H)}$, среднюю электропроводность после хемосорбции через $\kappa^{(R)}$ и разницу $\kappa^{(H)} - \kappa^{(R)}$ через $\Delta\kappa$. Последняя должна быть пропорциональна числу «закупоренных» дырок и вместе с тем числу хемосорбированных частиц (n). Следовательно,

$$1 + \frac{R}{\Delta R} = \frac{\kappa^{(H)}}{\Delta\kappa} = \frac{n_{\oplus}^{(H)} D}{n}, \quad (25)$$

где R — сопротивление слоя до хемосорбции, ΔR — повышение сопротивления, соответствующее $\Delta\kappa$, и $n_{\oplus}^{(H)}$ — концентрация дырок в чистом слое толщиной D .

Принятое раньше допущение в отношении образования обедненных слоев, что $n_{\oplus}^{(R)} \ll n_{\oplus}^{(H)}$, в данном случае не выполняется, так как $\Delta R/R$ по величине близко к 1. Поэтому для вычисления n как функции $n_{\oplus}^{(H)}$ и ρ требуется решить дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 V}{d\xi^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} [n_{\oplus}^{(H)} - n_{\oplus}(\xi)],$$

что можно сделать с большим трудом. Поэтому Энгель применил приближенный метод. Он предположил, что на поверхности полупроводника, обращенной к стенке носителя (например, стекла), концентрация дырок $n_{\oplus}^{(T)}$

убывает пропорционально числу дырок, исчезающих вследствие хемосорбции

$$n_{\oplus}^{(T)} = k_1 \left(n_{\oplus}^{(H)} - \frac{n}{D} \right). \quad (26)$$

Тогда, аналогично уравнению (10а),

$$n = k_2 \cdot p_{\text{газ}} \cdot n_{\oplus}^{(T)} \exp(-eV_D/kT)$$

или

$$n = k \cdot p_{\text{газ}} \left(n_{\oplus}^{(H)} - \frac{n}{D} \right) \cdot \exp(-eV_D/kT). \quad (27)$$

Подставляя $V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} n \cdot D$ и учитывая (25), имеем:

$$1 + \frac{R}{\Delta R} = \frac{2\pi e^2}{\epsilon kT} \cdot n_{\oplus}^{(H)} \cdot D^2 \left\{ \ln \frac{k}{D} \cdot p_{\text{газ}} \cdot \frac{R}{\Delta R} \right\}^{-1}.$$

$\frac{2\pi e}{\epsilon} \cdot n_{\oplus}^{(H)} \cdot D^2$ представляет максимально возможное значение V_D , т. е. значение при $p_{\text{газ}} \rightarrow \infty$ или в случае полного уничтожения всех дырок в слое. Обозначив его через V_M , а D/k через p^* , получим:

$$\ln \left(\frac{p}{p=1} \cdot \frac{R}{\Delta R} \right) = \frac{eV_M}{kT} \cdot \frac{1}{1 + \frac{R}{\Delta R}} + \ln \frac{p^*}{p=1}. \quad (28)$$

На рис. 10 представлены, согласно уравнению (28), экспериментальные данные Ляшенко и Степко. Получающиеся для разных кривых значения V_M отмечены на рисунке.

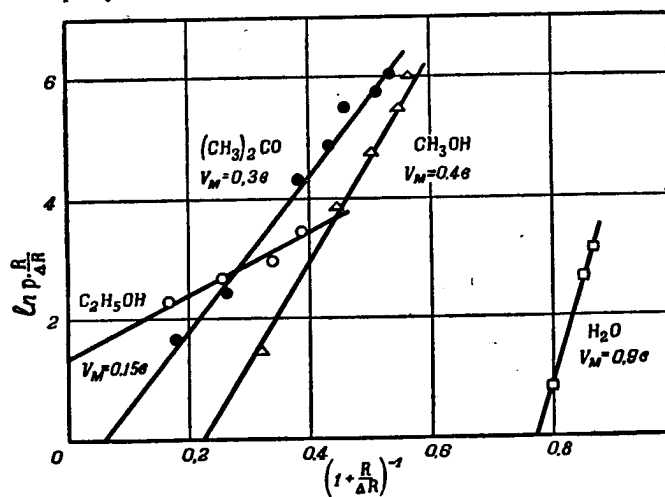


Рис. 10. Влияние хемосорбции некоторых органических паров и паров H_2O на электропроводность тонких пленок Si_2O (измерена Ляшенко и Степко и рассчитана Энгелем).

p —давление пара, мм рт. ст.; R —сопротивление чистой пленки; ΔR —прирост сопротивления, вызываемый хемосорбцией.

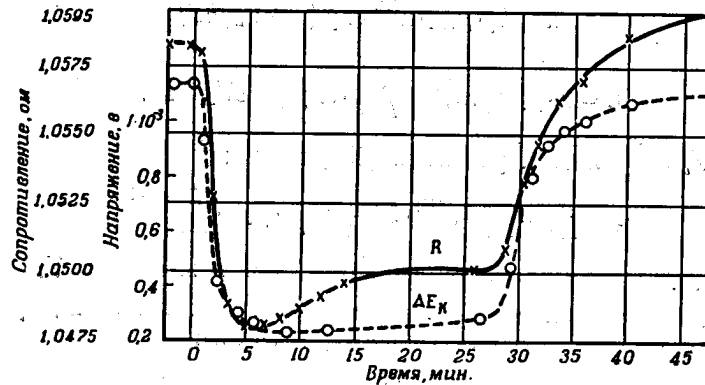
В пользу избирательной хемосорбции этилового спирта, этилового эфира и воды при $150-310^\circ$ на Al_2O_3 , прокаленной предварительно при 550° на воздухе, говорят опубликованные результаты опытов Антипиной и Фроста [76].

Эти результаты нельзя представить в виде изотермы Лэнгмюра; они соответствуют выражению

$$\frac{1}{n^{(s)}} \sim \frac{1}{P_{\text{газ}}}.$$

Хемосорбция на кристаллах Ge и CdS

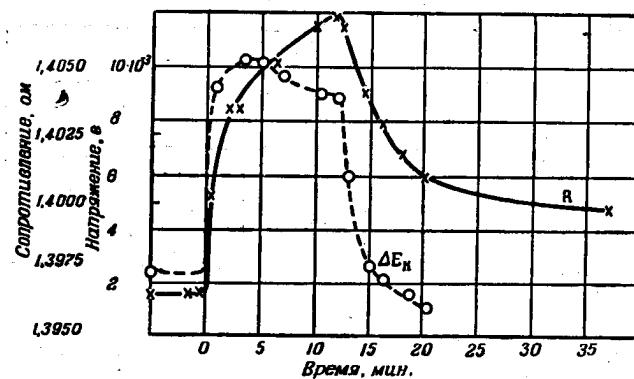
В дополнение к известным исследованиям [26] относительно состояния поверхности кристаллов германия изучено [33] изменение электропроводности и контактных потенциалов в зависимости от окружающей атмосферы на



Р и с. 11. Изменения во времени электрического сопротивления R и контактного потенциала ΔE_K при освещении образца (n) электронного германия, помещенного в смесь кислорода с водяным паром (по Моррисону).

При $t=0$ образец находился в чистом кислороде; до 26 мин. в смеси кислорода с водяным паром и затем до 48 мин. — снова в чистом кислороде.

образцах с p - и n -проводимостью, облучаемых светом при комнатной температуре. Для этого применяли кислород и смеси кислорода с водяным паром, что представляет собой интересный пример одновременной хемосорбции газа (O_2), потребляющего электроны [см. уравнения (4а) и (4б)], и газа (H_2O),



Р и с. 12. Изменения во времени электрического сопротивления R и контактного потенциала ΔE_K при освещении образца (p) дырочного германия в кислороде и в смесях O_2-H_2O (по Моррисону).

При $t=0$ образец находился в чистом кислороде; до 12 мин. — в смеси кислорода с парами воды и до 37 мин. — в чистом кислороде.

отдающего электроны [см. уравнение (21)]. Как видно из рис. 11 и 12, для электронного германия сопротивление в чистом кислороде больше, чем при наличии примеси паров воды, тогда как на дырочном германии наблюдается обратная картина. Контактный потенциал, как видно из рис. 11 и 12, качественно дает такой же характер изменений.

В согласии с вышеописанным механизмом хемосорбции кислорода и паров воды знак контактного потенциала является положительным в случае хемосорбции паров воды и отрицательным при хемосорбции кислорода. На обоих образцах германия уменьшение концентрации свободных электронов или соответственно повышение концентрации дырок, вызванное хемосорбцией кислорода, значительно ослабляется в случае смесей O_2-H_2O (с практически одинаковым давлением кислорода) благодаря преимущественной хемосорбции молекул воды. Далее, по характеру изменения сопротивления во времени видно, что десорбция или вытеснение хемосорбированной воды чистым кислородом протекает на поверхности дырочного германия медленнее, чем на поверхности электронного германия. Этим подтверждается несколько качественное предположение о том, что для отрыва электронов, вошедших в валентную связь при хемосорбции H_2O , требуется более высокая энергия активации, чем для аналогичного процесса на электронном германии, у которого добавочно вошедшие в зону проводимости электроны понижают в общем энергию активации, а также работу выхода электронов.

Мушайд [34] исследовал зависимость электропроводности монокристаллов CdS в вакууме и в кислороде под различными давлениями. При действии кислорода на прокаленные в высоком вакууме и хорошо проводящие кристаллы CdS (электронного) при 20° наступал мгновенно резкий спад электропроводности, причем этот спад в большом интервале не зависел от давления. (При давлениях кислорода порядка нескольких миллиметров ртутного столба наблюдался такой же эффект, как и при 600 мм рт. ст.) Здесь тоже речь идет о вызываемом хемосорбцией кислорода разрушении обогащенного краевого слоя, образованного в данном случае за счет свободных электронов в результате выделения серы из решетки CdS на поверхности во время предварительного прокаливания в вакууме.

Отсутствие зависимости между давлением и понижением электропроводности в исследованном интервале давлений указывает на то, что уже при самых малых значениях примененных давлений кислорода достигалась предельная величина хемосорбции. Далее наблюдалось, что хемосорбция кислорода вплоть до 350° протекает обратимо. Выше этой температуры наступают необратимые изменения, которые, по существу, должны быть объяснены реакцией кислорода с CdS и внедрением кислорода в решетку.

Хемосорбция и люминесценция

Образование краевых слоев на границе фаз полупроводник—газ оказывает влияние также на люминесценцию и на электрооптические свойства полупроводников. Отсюда возникают интересные экспериментальные возможности для наблюдения как за ходом самой хемосорбции, так и за стационарным состоянием хемосорбции и электронных дефектов на катализаторе в процессе каталитической реакции. В этой связи заслуживает внимания наблюдавшееся [35] повышение хемосорбции некоторых красок на ZnS при добавлении небольших количеств Cu_2S или Ag_2S . Обратное явление наблюдалось на CdS при облучении его светом определенной частоты. Например, хемосорбция фенолфталеина (1 мг на 20 мл раствора), доходившая до 10% в отсутствие света, уменьшалась при облучении до 1%. Эти опыты являются также непосредственным подтверждением участия электронов в процессе хемосорбции. Объяснение этих явлений было уже предложено ранее [36], но в нем, однако, не было учтено существенное влияние уровней энергии в краевых слоях, и поэтому оно нуждается в дополнении. Повидимому, хемосорбция фенолфталеина протекает особенно хорошо в тех случаях, когда возникший при обработке в вакууме обогащенный краевой слой в значительной мере уничтожен под действием серы, т. е. когда концентрация свободных электронов в зоне проводимости (при отсутствии облучения CdS) достаточно низка. Как только концентрация

свободных электронов возрастает—либо благодаря облучению кристалла, либо вследствие включения катионов с высокой валентностью (например, Ce_2S_3) или анионов с низкой валентностью (например, CdCl_2 , CdBr_2)—количество хемосорбированного фенолфталеина понижается; повидимому, хемосорбция последнего протекает с отдачей свободных электронов сульфиду. К этому же кругу проблем относятся исследования по влиянию света на реакцию каталитического окисления фенола на окиси цинка [37, 38].

Работа выхода электронов и кинетика хемосорбции с образованием краевого слоя

В предыдущей главе была рассмотрена электропроводность в качестве одного из физических явлений, происходящих в полупроводнике под влиянием хемосорбции, и пригодных для измерения. Другим аналогичным примером является изменение напряжения выхода электронов или внешнего электрического потенциала полупроводника. Этот эффект был использован [39] для выяснения механизма гетерогенного катализа и хемосорбции на металлических катализаторах, а для процесса хемосорбции на окислах был доказан экспериментально в работе Ляшецко и Степко [21]. В связи с этим представляет интерес применить эти положения к результатам, полученным на основании теории образования краевого слоя при хемосорбции, с целью описания кинетики хемосорбции кислорода и водорода.

Для этого рассмотрим сначала отрыв одного электрона проводимости от какого-либо электронного окисла с n -проводимостью. Эту работу перевода электрона в свободную от зарядов «бесконечность» можно подразделить на три составляющие.

1) Часть, которая не зависит от концентрации и характеризует чисто химическую (основную) работу; обозначим ее E_L . Эта часть включает также действие силы зеркального отображения.

2) Остаточный член работы, дающий зависимость химической части работы от концентрации и в случае электронного окисла имеющий следующий вид:

$$U_{\text{остат.}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{\ominus}^{(R)}}{n_{\ominus}^0},$$

причем n_{\ominus}^0 —концентрация электронов проводимости, при которой общая затрата химической работы при переходе электрона в свободную от зарядов бесконечность как раз составляет E_L .

3) Наконец, следует еще учесть электрическую работу, затрачиваемую при переводе электрона в свободную от зарядов бесконечность. Для определения ее величины нужно принять во внимание, что, кроме преодоления действующих на близком расстоянии химических сил, необходимо еще продвинуть электрон на некоторое расстояние против сил электрического поля, образуемого поверхностью.

Допустим, что линии поля, выходящие из мест нарушения ионной решетки в краевом слое полупроводника, заканчиваются все целиком на зарядах поверхности, представляющих собой хемосорбированные атомы газа. Эту электрическую часть работы можно обозначить как $F \cdot a$, где a —расстояние между поверхностью полупроводника и центрами тяжести зарядов газовых частиц в σ -фазе, а F —сила поля, образованного краевым слоем, которую можно определить по уравнению (11).

Сделаем далее предположение, что сила поля, образованного краевым слоем, изменяется только в зависимости от концентрации хемосорбированных частиц, в то время как все остальные структурные и электрические факторы практически не оказывают влияния. Тогда для рассматриваемой разности работ выхода электронов проводимости на чистой и на покрытой поверхно-

стях электронного окисла получим следующее выражение:

$$\Delta\psi = \psi_{\text{покрыт.}} - \psi_{\text{чист.}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{\ominus}^{(R)}}{n_{\ominus}^{(H)}} - aF. \quad (29)$$

Применяя уравнения (7а), (11) и (15а), имеем:

$$\Delta\psi = -\frac{2\pi e}{\epsilon} \left\{ \frac{(n^{(s)})^2}{n_{\ominus}^{(H)}} + 2an^{(s)} \right\}. \quad (30)$$

По аналогии можно получить соответствующую формулу для дырочного проводника, если учесть, что переход электрона с поверхности дырочного полупроводника равноценен образованию дырки на поверхности. Тогда, применяя уравнения (7б), (11) и (15б), получаем:

$$\Delta\psi = a \frac{4\pi e}{\epsilon} \cdot n^{(s)} + \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n^{(s)})^2}{n_{\oplus}^{(H)}} \cdot \frac{1}{V_D} \right\}. \quad (31)$$

Состояние наших знаний в отношении таких хемосорбционных процессов, при которых происходит переход электронов от полупроводника к хемосорбированному газу, можно охарактеризовать следующим образом. Если на полупроводнике протекает хемосорбция с поглощением электронов (например, O_2 на NiO или ZnO), то работа выхода электрона по абсолютной величине должна увеличиваться. Зависимость между ростом работы выхода электронов и поверхностной концентрацией хемосорбированного газа является квадратичной в случае адсорбента с электронной проводимостью и комбинированной линейно-логарифмической—в случае адсорбента с дырочной проводимостью. Обратную картину можно ожидать при хемосорбции, протекающей с отдачей электронов (например, H_2 на ZnO или NiO). Экспериментальных данных в настоящее время по этому вопросу еще нет. Качественно, однако, указанные зависимости подтверждаются исследованиями Ляшенко и Степко [21].

Найденные при помощи уравнений (30) и (31) закономерности можно принять целиком, если $\Delta\psi$ считать разностью потенциалов между чистой и покрытой поверхностями полупроводника с поверхностной концентрацией $n^{(s)}$ хемосорбированных заряженных атомов или молекул.

Косвенную проверку уравнений (30) и (31) можно провести при помощи кинетических измерений хемосорбции кислорода и водорода на чистых и смешанных окислах. Ниже будут приведены закономерности для конкретного случая хемосорбции кислорода на NiO [18] и сопоставлены с результатами других авторов.

Хемосорбция O_2 на NiO

Если в качестве определяющей скорость процесса стадии принять переход электронов между адсорбентом и адсорбированным веществом, то напряжение выхода электронов должно повышаться по мере увеличения покрытия поверхности, так как в результате этого энергетический барьер, который приходится преодолевать электронам на пути между адсорбентом и адсорбированным веществом, становится все больше. Обозначив высоту энергетического барьера в начале хемосорбции ($n^{(s)} = 0$) через U_0 , получим следующее выражение для скорости хемосорбции:

$$\frac{dn^{(s)}}{dt} = k \cdot \exp \left\{ -\frac{e(U_0 + \Delta\psi)}{kT} \right\}. \quad (32)$$

Вследствие отрицательного значения $\Delta\psi$ напряжение выхода электрона имеет всегда отрицательный знак. Фактор частоты хемосорбции, который propor-

ционален числу электронов, «готовых к скачку», включен в k , поскольку его можно считать (во всяком случае в начале хемосорбции) постоянным. Это условие достаточно хорошо выполняется у электронных и дырочных проводников, если при хемосорбции образуются обогащенные краевые слои. Если процесс хемосорбции рассматривать в достаточном отдалении от равновесия, то можно обратной реакцией пренебречь, а число электронов, «готовых к прыжку», считать постоянным. Согласно уравнениям (31) и (32), для процесса хемосорбции кислорода на NiO имеем:

$$\frac{dn^{(e)}}{dt} = k \frac{\epsilon}{2\pi e} \frac{n_{\oplus}^{(H)}}{(n^{(e)})^2} \cdot V_D \cdot \exp \left\{ - \frac{eU_0 \cdot 4\pi e^2 \cdot a \cdot n^{(e)}}{\epsilon kT} \right\}. \quad (33)$$

Экспоненциальный член здесь также оказывает решающее влияние на зависимость скорости хемосорбции от поверхностной концентрации. Приняв все другие члены уравнения постоянными и равными k_0 и введя $b = \frac{4\pi e}{\epsilon}$, получим после интегрирования и преобразований выражение, которое пригодно для экспериментальной проверки [18]:

$$n^{(e)} = \frac{2,3 kT}{eb} \lg \left(1 + \frac{t}{t_0} \right). \quad (34)$$

Если учесть к тому же, что в случае двухатомных газов H_2 и O_2 хемосорбция протекает с расщеплением молекул на атомы, то найдем для поверхностной концентрации (частиц $\cdot cm^{-2}$)

$$n^{(e)} = V \cdot 2 \frac{6,03 \cdot 10^{23}}{22400} \cdot \frac{1}{S},$$

где V —объем хемосорбированного газа (cm^3), а S —измеренная поверхность окисла (cm^2). Отсюда следует конечное уравнение для определения газового объема V , хемосорбированного за время t :

$$V = 0,855 \cdot 10^{-19} \frac{kT}{ebS} \left\{ \frac{1}{t_0} + \lg(t + t_0) \right\}. \quad (35)$$

Исходя из уравнения (35), следует ожидать линейную зависимость между хемосорбированным объемом газа и $\lg(t + t_0)$.

На рис. 13 приведены результаты измерений скорости хемосорбции кислорода на NiO при 25° и различных давлениях кислорода. Константа t_0 была определена с точностью до 1 мин. На рис. 14 представлена скорость хемосорбции на NiO при давлении 60 мм рт. ст. кислорода и различных температурах.

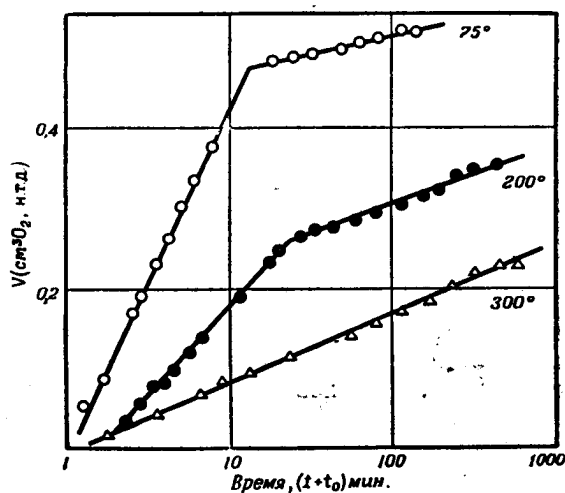
Рис. 13. Скорость хемосорбции кислорода на NiO при 25° и различных давлениях кислорода (по Энгелю и Гауффе).

Объем хемосорбированного кислорода отложен против $\lg(t + t_0)$; t —продолжительность опыта, мин.; $t_0 = \frac{kT}{ak_0 4\pi e^2} \cdot \exp(eU_0/kT)$ —графически определяемая константа.

Кривые состоят из двух прямых ветвей, из которых одна соответствует хемосорбции, тогда как другая, повидимому, относится к внедрению кислорода в решетку. При 300° уже с самого начала явно происходит преимущественно внедрение.

К аналогичной закономерности, выражаемой уравнением (35), пришли Елович и Жаброва [40], не объясняя, однако, действительного механизма хемосорбции. Если в соответствии с уравнением (35) обработать экспериментальные данные по хемосорбции водорода на ZnO [41], то на графике получа-

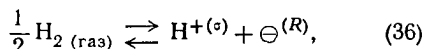
ются тоже две прямые с различным наклоном. Подобные аномалии наблюдались уже раньше в ряде работ [42—44] и были объяснены с точки зрения неоднородности. Энгель и Гауффе [18] считают, однако, что причиной этих аномалий является внедрение хемосорбированных частиц в решетку адсорбента.



Р и с. 14. Скорость хемосорбции кислорода на NiO при давлении кислорода 60 мм рт. ст. и различных температурах (по Энгелю и Гауффе).

Хемосорбция H_2 на ZnO и Cr_2O_3

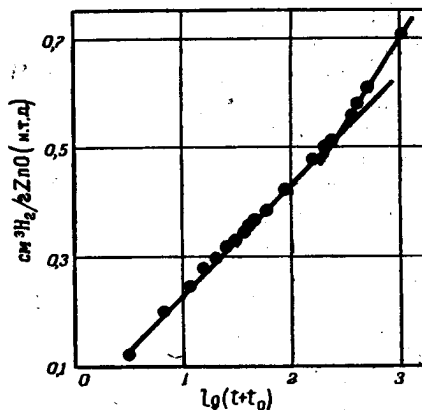
На рис. 15 показано течение процесса хемосорбции H_2 на ZnO во времени при 184° . Хемосорбция водорода на электронной ZnO , согласно схеме



ведет, подобно хемосорбции кислорода на NiO, к образованию обогащенных краевых слоев, а, следовательно, должна выполняться закономерность, выраженная уравнением (35). Тейлор и Тон [45] показали возможность применения логарифмической зависимости, аналогичной уравнению (35), к полученным ранее экспериментальным данным по хемосорбции водорода на Cr_2O_3 при 184° [46] и на $2MnO \cdot Cr_2O_3$ при 100° [47].

Кинетика реакции $H_2 + D_2 = 2HD$ на ZnO , о которой в следующей главе сказано более подробно, сопровождается значительной хемосорбцией водорода при наиболее высоких температурах в исследованном интервале между -33 и 218° . При низких температурах происходит преимущественно физическая адсорбция дейтерия [48].

Для объяснения скорости хемосорбции, в особенности ее начального хода, Волькенштейн [49] исходя из теории гомогенных дефектов—без всякого, однако, учета явлений, происходящих в краевом слое в смысле вышеизложенной теории хемосорбции,—считает, что при хемосорбции газа вновь создаются



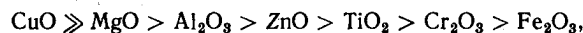
Р и с. 15. Скорость хемосорбции водорода на ZnO (1 г) при 184° (по Тейлору и Строзеру; рассчитано Тейлором и Тоном).

«активные центры» благодаря нарушению ионной решетки. Однако эти предположения, как и сделанное Тейлором и Тоном [45] допущение, пока еще мало убедительны и недостаточны для объяснения кинетики хемосорбции в смысле предложенной Волькенштейном и Бонч-Бруевичем [50] теории дублонов, как и теории «затухания люминесценции» [51, 52].

Показав механизм взаимного обмена электронами между катализатором и молекулами реагирующего газа, в последующих главах мы стремились описать, каким способом осуществляется влияние на скорость реакции таких факторов, как существование электронных дефектов и явлений в краевых слоях, которые образуются при хемосорбции одного или нескольких реагентов. Только лишь обмен электронами между реагирующим веществом и катализатором вызывает часто более высокую скорость реакций.

Протекание простых реакций на поверхности полупроводниковых катализаторов

Как уже было показано, каталитические свойства катализатора основаны прежде всего на его способности к обмену электронами с одним или несколькими реагирующими газами. Шероховатость и пористость поверхности катализатора ведет тоже к повышению каталитической активности вследствие повышения числа мест для электронного обмена. Однако эти факторы играют только второстепенную роль. Это особенно отчетливо видно из исследований Шваба и сотрудников [53] по каталитическому гетерогенному распаду N_2O на различных окислах. Способность различных окислов катализировать распад N_2O уменьшается в такой последовательности:



причем окись меди значительно превосходит в этом отношении другие окислы. Даже при высокопористой поверхности Fe_2O_3 или Cr_2O_3 не могут достигнуть, хотя бы приблизительно, каталитической активности CuO , NiO или CoO со сравнительно более «гладкой» поверхностью.

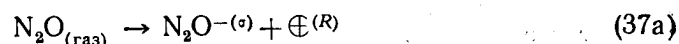
О значении химического родства реагирующих веществ к катализатору было уже ранее указано Шенком [54] и Хюттигом [55] (правда, в связи с другими вопросами).

Ускоряющее действие твердого катализатора основано на том, что он переводит один или несколько участников газовой реакции в активное состояние в результате хемосорбции на поверхности катализатора. Как уже указывалось, хемосорбция с ослаблением или разрывом связей в молекуле может произойти только при участии в этом процессе электронов, приводящем к ионизации хемосорбированного газа («ионная сорбция»). Однако, согласно более поздним представлениям, знаки + и — (в верхнем символе справа) вовсе не связаны с переходом электрона на хемосорбированную частицу.

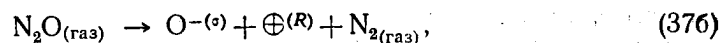
Требования, предъявляемые к катализатору, очень разнообразны. Последний должен «связать» хемосорбционно одно или несколько реагирующих веществ, но не настолько, чтобы затруднить или совершенно прекратить десорбцию либо взаимодействие сорбированных молекул или атомов. Далее, он должен обеспечить необходимое для протекания реакции тесное соприкосновение (стерический фактор) реагирующих газовых частиц, а образовавшиеся продукты реакции должны, кроме того, легко десорбироваться, т. е. катализатор должен способствовать установлению благоприятного для реакции «электронного состояния». Характер и количество электронных дефектов, а также явления, возникающие при перераспределении электронов на полупроводниковых катализаторах (объемный заряд, изменение потенциала Ферми), сильно влияют как на хемосорбцию, так и на десорбцию. Поэтому следует искать связь между электронной структурой полупроводников (характер и концентрация электронных дефектов, явления в краевом слое) и их каталитической активностью.

Механизм распада N_2O на твердых окислах

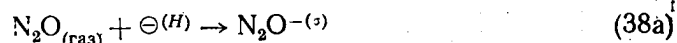
Рассмотрим механизм реакции распада N_2O на окислах с электронной и дырочной проводимостью. В качестве первой стадии распада N_2O можно во всех случаях рассматривать хемосорбцию N_2O или выделившегося из него кислорода. При этом в случае дырочного окисла, например NiO , число дырок увеличивается согласно уравнениям:



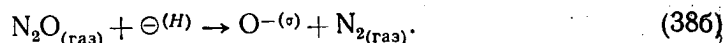
или



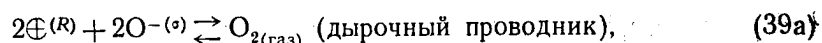
тогда как в случае электронного окисла, например ZnO , число свободных электронов уменьшается



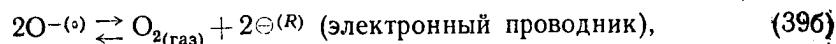
или



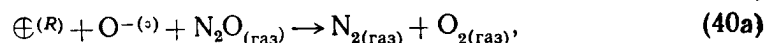
Непосредственной последующей реакцией является десорбция хемосорбированного кислорода, которая может протекать либо в виде чистой десорбции



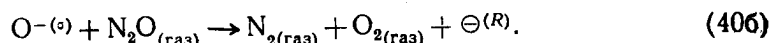
или



либо в результате дальнейшего взаимодействия с N_2O



или



Измерения электропроводности, проведенные во время каталитической реакции, с одной стороны, со смесью O_2-N_2 , с другой—с реагирующей смесью O_2-N_2O при определенных одинаковых парциальных давлениях кислорода, показали, что в случае дырочного окисла, например NiO , электропроводность в реагирующей смеси возрастает [2], тогда как в случае электронного окисла, как ZnO , понижается [3]. В обоих случаях было найдено повышение поверхностной концентрации хемосорбированного кислорода. Из этих и других экспериментальных данных, как, например, изменение скорости распада при изменении концентрации нарушений решетки [56], следует, что определяющей скоростью стадией является десорбция кислорода, протекающая по уравнениям (39) и (40). Если это предположение правильно, то становится понятным, что активными в отношении каталитического распада N_2O будут такие окислы, на которых стадия процесса, выраженная уравнениями (39) или (40), протекает быстро. Во многих случаях, повидимому, процесс предпочтительно идет по уравнению (40), а не по (39).

Это требование выполняется особенно хорошо в том случае, если электроны, освобождаемые при десорбции по уравнению (39) или при реакции по уравнению (40), попадают на низкий энергетический уровень, что связано с одновременным снижением энергии активации стадии, определяющей кинетику процесса. Это требование выполняется особенно хорошо на дырочных окислах, как NiO и CoO , которые обладают хорошими хемосорбционными

свойствами и электропроводностью которых в сильной степени зависит от давления кислорода. Наоборот, электронные окислы, такие, как ZnO , CdO и TiO_2 без добавок или с добавками посторонних окислов, если только не происходит благодаря добавкам образование дырок и превращение их в дырочный окисел [57], катализируют распад N_2O умеренно или плохо. Это зависит от положения потенциала Ферми или химического потенциала электронов, ускоряющего хемосорбцию, которая и без этого протекает быстро, но тормозящего десорбцию, которая определяет скорость реакции. В пользу правильности этих предположений говорят вышеприведенные экспериментальные результаты.

Все окислы, стоящие вправо от CuO , либо обладают электронной проводимостью, либо являются плохими проводниками со слабой тенденцией к образованию дырок, за исключением Cr_2O_3 , о которой будет еще речь впереди. Среди собственно полупроводников CuO является единственным окислом (кроме Cr_2O_3) [58] с дырочной проводимостью. Дальнейшим подтверждением правильности предположения о том, что скорость процесса определяется стадией десорбции, являются новые исследования Вагнера [3] по распаду N_2O на ZnO и $ZnO + 1$ мол. % Ga_2O_3 . Увеличение числа свободных электронов в катализаторе благодаря добавке Ga_2O_3 не вызвало заметного повышения скорости распада N_2O . Это становится понятным в свете вышеизложенных рассуждений. Предложенное Бударом [58] толкование результатов работы Вагнера не убедительно.

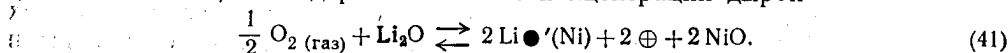
В этой связи желательно вычислить энергию перехода электрона от полупроводника к хемосорбированному веществу и обратно, как это было сделано для некоторых простых случаев [15, 17, 18].

Доуден [4] сделал попытку оценить эту величину и дать ей физическую интерпретацию на основе простой зонной модели полупроводника. Если эти представления расширить, исходя из более совершенного толкования электронного перехода, и принять во внимание происходящие при этом в объемном заряде явления, то они имеют значительную ценность; в этих представлениях, во-первых, подчеркнута решающее значение поведения электронов при катализе и, во-вторых, дана упрощенная схема механизма электронного обмена.

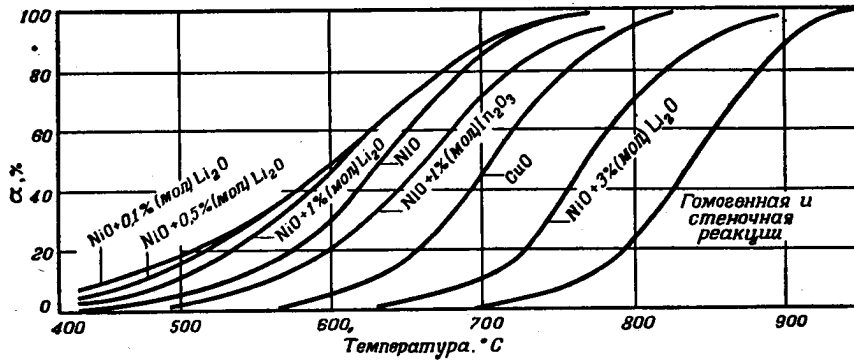
Следует, однако, отметить, что чрезмерное упрощение зонной модели может привести к ошибочным заключениям. Ни в коем случае нельзя считать, что хемосорбция газов, которые хемосорбируются с захватом электрона, происходит только на электронных катализаторах и не может практически наблюдаться на дырочном катализаторе в присутствии таких газов, как CO , которые при хемосорбции отдают электроны (вследствие вытеснения газом, отдающим электроны). Как будет показано ниже, решающую роль в этом вопросе играет положение потенциала Ферми или значение химического потенциала электронов в краевом слое катализатора.

Изменение каталитической активности

Возникает вопрос, каким путем каталитическая активность катализатора при постоянных условиях температуры и состава газовой смеси может быть определенным образом изменена. Этот вопрос был решен и экспериментально подтвержден для случая распада N_2O [56, 59]. Как показано на рис. 16, каталитическая активность NiO значительно выше, чем CuO , что согласуется с вышеприведенными рассуждениями. В согласии с этим находятся опытные данные [60] по распаду N_2O на дырочной CoO , каталитическая активность которой оказалась наиболее высокой. Каталитическую активность NiO в отношении распада N_2O можно еще повысить добавками небольших количеств Li_2O (0,1—0,3 мол. %) благодаря повышению концентрации дырок



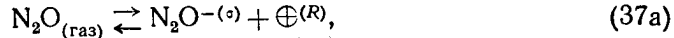
Если же увеличивать содержание Li_2O в NiO до 3—5 мол. %, в результате чего происходит дальнейшее повышение концентрации дырок [61], то в этом случае вследствие образования «дырочного болота» число электронов в решетке, или химический потенциал электронов, настолько уменьшается, что условия меняются в обратную сторону, т. е. в этом случае хемосорбция [уравнение (37)] не может протекать с достаточной быстротой и становится самой медленной, следовательно, определяющей скорость всего процесса стадией. Вместе с тем падает каталитическая активность NiO (см. рис. 16).



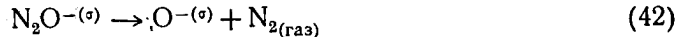
Р и с. 16. Зависимость степени превращения α для распада N_2O на CuO и NiO с различным содержанием Li_2O и In_2O_3 от температуры (по Гауффе, Глангу и Энгелю).

Состав газа: 14% N_2O и 86% воздуха.
Скорость газа: 1200 $\text{см}^3/\text{час}$

Этот экспериментальный результат можно понять, рассматривая две стадии процесса:



(стадия с использованием электронов; медленная)



(стадия нейтральная; быстрая).

Из обеих промежуточных реакций, согласно опытным данным (скорость реакции $\approx p_{\text{N}_2\text{O}}$), стадия потребления электронов [уравнение (37a)] является медленной и поэтому определяет скорость хемосорбции. Из уравнения (37a) для скорости хемосорбции на дырочном катализаторе вытекает выражение

$$-\frac{dn_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_1 \cdot p_{\text{N}_2\text{O}} - k_2 n_{\text{N}_2\text{O}^{-(\ominus)}} \cdot n_{\oplus}^{(H)} \cdot \exp(+eV_D/kT), \quad (43)$$

а на электронном катализаторе

$$-\frac{dn_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k'_1 p_{\text{N}_2\text{O}} \cdot n_{\oplus}^{(H)} \cdot \exp(-eV_D/kT) - k'_2 n_{\text{N}_2\text{O}^{-(\ominus)}}, \quad (44)$$

где $n_{\text{N}_2\text{O}^{-(\ominus)}}$ — концентрация хемосорбированных молекул N_2O на 1 см^2 поверхности и $n^{(H)}$ — концентрация дырок или свободных электронов во внутренней фазе. Вторыми членами в уравнении (43) или (44) можно пренебречь, если в первом случае $n_{\oplus}^{(H)}$ и V_D достаточно малы, а во втором $n_{\oplus}^{(H)}$ достаточно велико. Соответствующие выражения для случая, когда скорость реакции определяется стадией десорбции, на основании уравнения (4) будут:

$$+\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = k_2 \cdot n_{\text{O}^{-(\ominus)}} \cdot p_{\text{N}_2\text{O}} \cdot n_{\oplus}^{(H)} \cdot \exp(+eV_D/kT) \quad (45)$$

или

$$+\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_4 \cdot n_{O^-}^{(s)} \cdot p_{N_2O} - k_5 n_{\ominus}^{(H)} \cdot \exp(-eV_D/kT). \quad (46)$$

Скорость десорбции должна в первом случае [уравнение (45)] возрастать с увеличением V_D и концентрации дырок, во втором [уравнение (46)] — убывать с увеличением концентрации свободных электронов, но расти с увеличением V_D . Опыт подтвердил этот вывод [59].

Для случая электронного окисла показано [62], что по мере увеличения добавок Ga_2O_3 к окиси цинка энергия активации распада N_2O повышается от 48 ккал/моль для чистого ZnO до 64 ккал/моль при содержании 1—2 мол.% Ga_2O_3 . Противоречивое явление наблюдалось при малых добавках Li_2O (до 0,5 мол.%). Это явление находится в связи с тем, что при понижении химического потенциала электронов ($\sim \ln n_{\ominus}$) улучшается процесс десорбции, при котором электроны выделяются. При дальнейшем снижении концентрации свободных электронов вследствие повышения содержания Li_2O в ZnO десорбция улучшается, повидимому, еще более, однако хемосорбция снижается вследствие очень малого притока свободных электронов, и тогда скорость распада N_2O определяется медленно протекающим процессом хемосорбции по уравнению (38). Такой механизм объясняет повышение энергии активации по мере повышения содержания $Li_2O > 0,5$ мол.%.

Аналогичная картина наблюдается на дырочном NiO . Вследствие повышения концентрации дырок по мере увеличения добавок Li_2O к NiO второй член в уравнении (43) становится все больше, а хемосорбция соответственно — все меньше; таким образом, с повышением содержания $Li_2O (> 1$ мол.%) в NiO кинетика распада N_2O начинает определяться все уменьшающейся скоростью хемосорбции. Как видно из таблицы, наиболее активный катализатор имеет самую низкую энергию активации и порядок реакций.

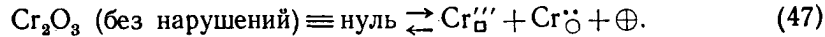
ИЗМЕНЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
ПРИ РАСПАДЕ N_2O НА $NiO-Li_2O$ -КАТАЛИЗАТОРАХ

Катализатор NiO с добав- ками Li_2O , мол. %	Примерный порядок реакции	Энергия активации, ккал/моль N_2O	Концентра- ция дырок во внутрен- ней фазе, мольные доли	Ширина краевого слоя (гру- бая оценка при 400°), Å
0,1	$3/4$	15,9	$\sim 0,001$	Около 1000
0,5	1	19,1	$\sim 0,005$	< 1000
1,0	$3/2$	24,6	$\sim 0,01$	< 1000
—	$3/2$	31,7	Около 10^{-4}	> 1000
3,0	2	61,8	$\sim 0,03$	$\ll 1000$

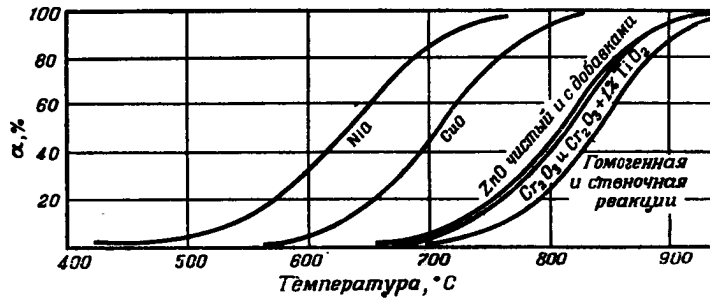
Уменьшение каталитической активности NiO при добавлении окислов с более высокой валентностью (например, In_2O_3 , Cr_2O_3) становится понятным, если учесть, что такие добавки понижают концентрацию дырок n_{\ominus} , в результате чего снижается скорость десорбции, которая определяет скорость всего процесса.

Особенно интересной кажется в этой связи низкая каталитическая активность дырочной Cr_2O_3 . Как показали Гауффе и Блок [63], эти дырки образуются не таким способом, как в случае NiO , CoO , Cu_2O и т. д., когда в результате поглощения избытка кислорода, т. е. в результате отклонения от стехиометрии, происходит образование эквивалентного числа

дырок и электронных дефектов. В данном же случае происходит главным образом особое нарушение решетки по уравнению



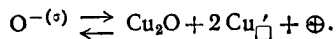
Отсюда ясно, что в случае применения Cr_2O_3 в качестве катализатора не будут катализироваться промежуточные реакции ни по уравнению (37), ни по (39а)



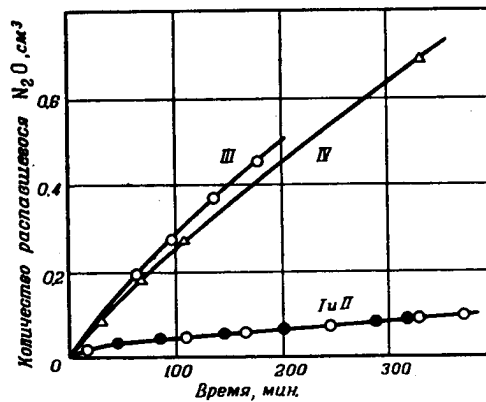
Р и с. 17. Зависимость степени превращения α для распада N_2O на различных окислах от температуры.

или (40а). Таким образом, добавление посторонних окислов с катионами другой валентности не может практически изменить каталитическую активность (см. рис. 17).

В области низких и средних температур нужно учитывать преимущественную хемосорбцию кислорода с образованием объемно заряженных краевых слоев, а также поляризационные явления [64], в особенности в начале и при установившемся хемосорбционном равновесии. При более высоких температурах приходится считаться с заметным внедрением кислорода в решетку катализатора. Хемосорбированные атомы кислорода превращаются в обычные ионы решетки при помощи выходящих из решетки катионов, например, в случае дырочной Cu_2O по схеме



При изучении распада N_2O на Cu_2O -катализаторах, полученных из листовой меди, наблюдалось [65], что хемосорбированный N_2O или образующийся при этом хемосорбированный кислород в значительной степени расходуется уже при 60° на дальнейшее окисление Cu . После предварительной обработки Cu_2O -катализатора кислородом скорость распада N_2O возрастает в 10 раз (см. рис. 18). На основании этого факта можно предположить, что чистая десорбция [уравнение (39а)] не имеет значения по сравнению с реакцией по уравнению (40а). Предварительная обработка кислородом Cu_2O -катализатора обуславливает в принципе те же эффекты, что и введение малых количеств Li_2O ($>0,3$ мол. %) в решетку NiO , а именно: увеличение концентрации дырок в краевом слое и понижение энергии активации десорбции, определяющей



Р и с. 18. Скорость распада N_2O на обезгаженном (кривые I и II) и покрытом O_2 (кривые III и IV) катализаторе Cu_2O при 60° (по Делю, Стону и Тилей).
 $p_{\text{O}_2} = 100$ и 15 мм рт. ст.

общую скорость реакции. Соответственно, предварительная обработка Cu_2O -катализатора парами воды должна задерживать распад N_2O вследствие понижения концентрации дырок, согласно уравнению (21). Если принять во внимание эти закономерности, то становится понятной зависимость каталитической активности от температуры и характера предварительной обработки катализатора. Для случая, например, распада N_2O на CuO найдено [66], что энергия активации линейно возрастает в интервале 11—42 ккал/моль с увеличением температуры предварительной обработки катализатора. Аналогичную зависимость энергии активации от температуры и предварительной обработки наблюдали [67] также при распаде муравьиной кислоты на серебряном порошке.

Шваб [68] сделал попытку на основе электронного механизма, соответствующего вышеприведенным представлениям, объяснить каталитическое действие феррита цинка, являющегося одним из представителей шпинелей, на распад H_2O_2 и окисление CO . Однако в данном случае явления оказались гораздо сложнее, чем в случае простых окислов с кубической решеткой, вследствие недостаточного еще знания характера электронных дефектов и механизма электропроводности в шпинелях.

Механизм окисления CO на твердых окислах

Процессы на Cu_2O -катализаторах. Окисление CO на Cu_2O исследовано с одновременным определением хемосорбции кислорода и окиси углерода [69]. Хемосорбция кислорода на Cu_2O , которую наблюдали при измерении электропроводности, протекала в интервале температур 100—270° значительно быстрее, чем окисление Cu_2O . Эти данные указывают на преобладающую хемосорбцию кислорода с образованием краевого слоя, обогащенного дырками, которые и обуславливают повышенную электропроводность краевого слоя. Далее, отсюда можно заключить, что хемосорбированный кислород более «реакционноспособен», чем кислород в решетке Cu_2O . Теплота хемосорбции составляла 61 ккал/моль при 5% от максимального покрытия и понижалась до 55 ккал/моль при 50% покрытия. Эти результаты не требуют предположения о неоднородности поверхности в смысле старых представлений. Более того, из теории образования краевого слоя при хемосорбции можно вывести уравнение для теплоты хемосорбции ΔH_t в зависимости от времени t с использованием уравнения (16):

$$\Delta H_t = \frac{2\pi e}{\epsilon} \cdot \frac{1}{n_H} f_{\text{кал}} \{ (n_{\text{O}^{(2)}}^{(2)})_{t \rightarrow \infty} - (n_{\text{O}^{(2)}}^{(2)})_t \}, \quad (48)$$

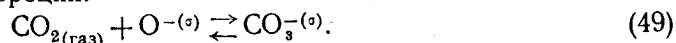
где $(n_{\text{O}^{(2)}}^{(2)})_{t \rightarrow \infty}$ — равновесная концентрация хемосорбированного кислорода при постоянной температуре и давлении кислорода, а $f_{\text{кал}}$ — calorический коэффициент пересчета.

На рис. 19 схематически показано понижение теплоты хемосорбции с увеличением концентрации хемосорбированного вещества на поверхности.

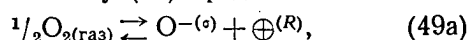
Если насыщенный хемосорбированным кислородом Cu_2O -катализатор обрабатывать в течение нескольких дней окисью углерода при комнатной температуре, то образуется CO_2 . Далее, хемосорбция CO при 20° [70] протекает гораздо быстрее, чем кислорода, а кроме того, — обратимо. При легком нагревании до 50° хемосорбированная CO выделяется. В то же время быстрый нагрев до 100° вызывает взаимодействие хемосорбированных молекул CO с ионами кислорода, находящимися в решетке Cu_2O , либо с одновременно хемосорбированными атомами кислорода; образующаяся CO_2 десорбируется в газовую фазу.

На поверхности Cu_2O , предварительно обработанной в вакууме, хемосорбция CO_2 очень мала. В то же время в присутствии кислорода или после предварительной обработки поверхности кислородом, наблюдается значительная

хемосорбция. На основании этого Гарнер и сотрудники [69] принимают следующий механизм хемосорбции:



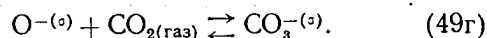
Можно понять этот факт и без предположения о существовании комплекса CO_3^- , если принять во внимание «амфотерный» электронный характер CO_2 , т. е. учесть, что в хемосорбированном состоянии CO_2 может находиться в виде CO_2^- и в виде CO_2^+ . Первая возможность (захват электронов) осуществляется главным образом при хемосорбции на металлах и на электронных окислах с высоким химическим потенциалом электронов, в то время как отдача электронов происходит предпочтительно на таких кристаллах, у которых химический потенциал дырок достаточно велик, что как раз осуществляется в краевом слое Si_2O в результате предварительной хемосорбции кислорода. На основании этих соображений можно схему (49) представить иначе:



К этому может присоединиться реакция

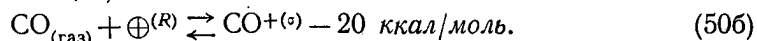
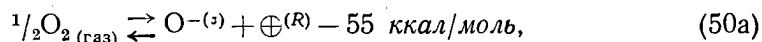


или же

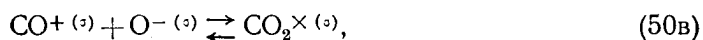


В противоположность уравнению (49) здесь происходит в общем хемосорбция электрически нейтральных комплексов CO_3 , которые могут образовать «карбонатные ионы», если к ним приблизятся катионы из решетки или если сам катализатор обладает достаточно большим химическим потенциалом свободных электронов. Новые исследования Квана и сотрудников [71, 72] относительно хемосорбции CO_2 на шпинельных $\text{ZnO} - \text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -катализаторах подтверждают вышеприведенный механизм хемосорбции CO_2 .

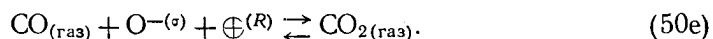
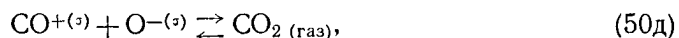
В несколько измененной форме, но совершенно аналогично Гарнеру, можно представить схему взаимодействия CO и кислорода на поверхностях Si_2O :



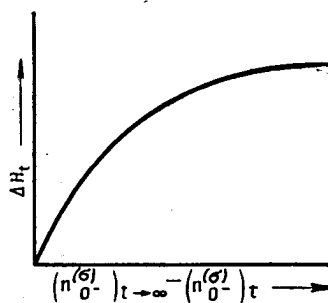
В противоположность CO_2 окись углерода всегда хемосорбируется с отдачей электронов. При обоих процессах хемосорбции происходят следующие поверхностные реакции:



при этом стадия (50в) протекает медленнее по сравнению с (50г), и, таким образом, (50в) и (50г) можно рассматривать протекающими как бы в одном акте:



При комнатной температуре необходимо учитывать образование комплекса CO_3 по уравнениям (49) или (49а) — (49в). Преимущественное проте-



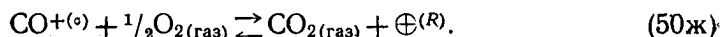
Р и с. 19. Схема уменьшения теплоты хемосорбции ΔH_t с ростом поверхностной концентрации хемосорбированного вещества.

$(n_{\text{O}^{(σ)}}^{(σ)})_{t \rightarrow \infty}$ — равновесная концентрация хемосорбированного кислорода на поверхности и $(n_{\text{O}^{(σ)}}^{(σ)})_t$ — соответствующая величина в момент времени t .

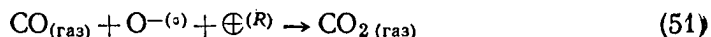
кание той или иной стадии будет зависеть от распределения дырок в краевом слое катализатора.

Реакции на NiO-, CuO- и ZnO-катализаторах

Согласно кинетическим исследованиям по окислению CO при 20°, скорость окисления пропорциональна давлению кислорода, а хемосорбция CO—наиболее быстрая начальная реакция; в этом случае скорость процесса определяется стадией хемосорбции кислорода, протекающей по уравнению (50а) или согласно суммарной реакции



В то же время при более высоких температурах следует принять другой механизм процесса [2]. Между 250 и 725° кинетика окисления CO на NiO- и CuO-фольге не зависит от парциального давления кислорода, а пропорциональна парциальному давлению CO. Это было установлено в ряде исследований [73—75] в широком интервале температур, но особенно при 250°. При измерениях электропроводности на NiO в процессе каталитической реакции обнаружено, хотя и небольшое, но заметное понижение электропроводности как для реакционной смеси CO—O₂, так и для O₂—N₂ при одинаково заданном парциальном давлении кислорода. Эти данные указывают, что при повышенных температурах хемосорбция кислорода протекает быстро, тогда как хемосорбция CO по уравнению (50б), а также прямая реакция с молекулами CO по уравнению

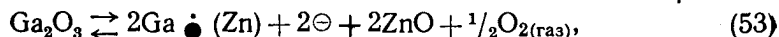


протекает медленно и поэтому является определяющей скоростью процесса стадией.

Так как абсолютное число дырок на поверхности окисного катализатора имеет значение для скорости окисления CO, то вполне понятно, что активность катализатора при более высоких температурах снижается вследствие уменьшения его эффективной поверхности в результате «спекания», а вместе с тем уменьшается и константа скорости. Особый интерес представляет найденная зависимость энергии активации на NiO и ZnO от добавок катионов с более высокой и низкой валентностью, например Li₂O, Cr₂O₃, Ga₂O₃ [75]. В соответствии с понижением концентрации дырок в NiO благодаря добавкам Cr₂O₃ или Ga₂O₃



энергия активации на NiO-катализаторе повышается от 15 ккал/моль (для чистого NiO) до 19 ккал/моль после добавления 1 мол.% Cr₂O₃. В случае электронного ZnO, наоборот, при добавлении Ga₂O₃ число свободных электронов увеличивается



а энергия активации, равная для чистого ZnO 28 ккал/моль, снижается при добавлении 1 мол.% Ga₂O₃ до 19 ккал/моль. Противоположные соотношения наблюдаются при добавлении Li₂O.

Зависимость энергии активации окисления CO на NiO-катализаторах от содержания Li₂O можно объяснить следующим образом (рис. 20). Если предположить, что реакция взаимодействия молекул CO с хемосорбированными атомами кислорода по уравнению (51) ($k \sim p_{\text{CO}}$) является стадией, определяющей скорость процесса, то повышение концентрации дырок в NiO по уравнению (41) при добавках Li₂O повлечет за собой понижение энергии активации и повышение скорости окисления. Однако, если добавка Li₂O или соответственно концентрация дырок слишком велика, то процесс

хемосорбции кислорода будет энергетически невыгодным, и тогда хемосорбция станет реакцией, определяющей скорость процесса, подобно тому как уже отмечалось в отношении распада N_2O . Это было бы равносильно повышению энергии активации при более высоком содержании Li_2O (> 1 мол. %), что на рис. 20 не показано.

Это кажущееся противоречие можно понять, если учесть, что по мере повышения концентрации дырок в краевом слое катализатора хемосорбция CO по уравнению (50б) делается энергетически более выгодной. Если эти представления соответствуют действительности, то можно получить на чистом NiO -катализаторе в качестве начальной быстрой реакции главным образом хемосорбцию кислорода, которая по мере повышения содержания Li_2O в NiO -катализаторе будет сменяться хемосорбцией CO . Отсюда следует, что при повышенном содержании Li_2O взаимодействие хемосорбированных ионов кислорода с CO по уравнению (50д) или (50е) теряет значение, и будет протекать преимущественно каталитическая реакция по уравнению (50б), как начальная, и по уравнению (50ж), как суммарная. На основании того факта, что на $NiO - Li_2O$ -катализаторах $k \sim p_{CO}$, следует считать хемосорбцию CO наиболее медленной и поэтому определяющей скорость процесса стадией.

Эта реакция представляет собой особенно поразительный пример того, как изменение концентрации дырок, вызываемое добавкой посторонних окислов, может совершенно изменять механизм каталитической реакции. Обсуждаемые явления представлены схематически на рис. 21.

Кривая 1 показывает падение энергии активации с возрастанием содержания Li_2O . В соответствии с уравнением (51) снижение энергии активации соответствует увеличению скорости десорбции. При критической концентрации, $x_{\text{к}}^*$, следовало бы ожидать возрастания энергии активации с увеличением содержания Li_2O соответственно обозначенной пунктиром кривой 1. Однако, согласно экспериментальным данным Шваба и Блока (см. рис. 20б), энергия активации при дальнейших добавках Li_2O остается на низком уровне. Этот факт становится понятным, если учесть, что при увеличении концентрации Li_2O в NiO хемосорбция CO становится все более выгодной энергетически и при $x_{\text{к}}^*$ заменяет хемосорбцию кислорода (кривая 2). Влево от $x_{\text{к}}^*$ мы имеем всегда преимущественно хемосорбцию кислорода, а вправо от $x_{\text{к}}^*$ — главным образом хемосорбцию CO .

Парравано [74] тоже исследовал окисление CO на чистом NiO и с добавками различных 1-, 3- и 4-валентных окислов (Ag_2O , Li_2O , Cr_2O_3 , CeO_2 , WO_3) при температурах $160 - 250^\circ$. Полученные в этих опытах изменения энергии активации не соответствуют данным Шваба и Блока: повышение энергии активации окисления CO на NiO при добавлении Ag_2O и Li_2O и снижение энергии активации при добавках высоковалентных окислов. Это противоречие может быть, однако, объяснено на основе вышеизложенных представлений. При более низких температурах критическая концентрация $x_{\text{к}}^*$ (рис. 21) должна лежать настолько влево, что хемосорбция CO является быстрой, а реакция (50ж), наоборот, медленной. Следовательно,

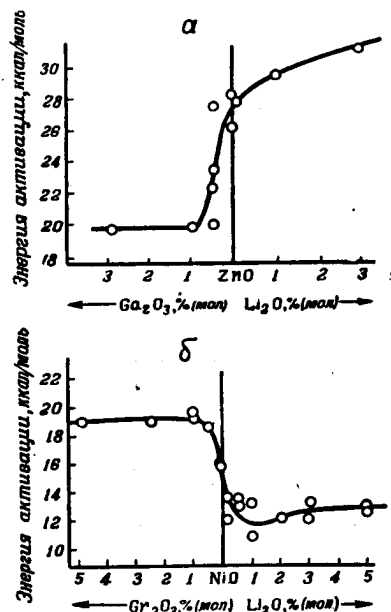
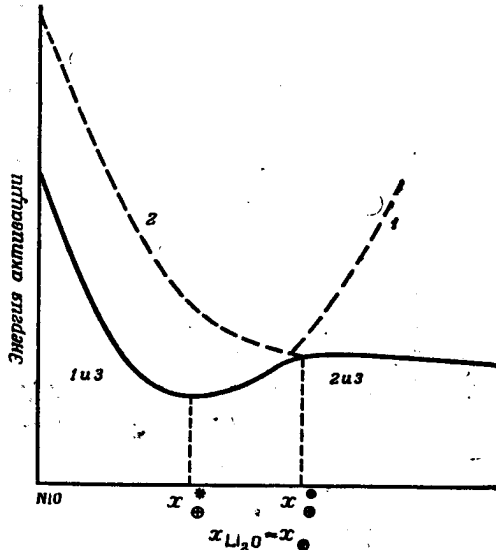


Рис. 20. Энергия активации окисления CO на ZnO - и NiO -катализаторах при увеличении содержания Li_2O , Ga_2O_3 и Cr_2O_3 (по Швабу и Блоку).

снижение энергии активации и повышение скорости реакции будет как раз происходить при уменьшении концентрации дырок, т. е. при добавке высоковалентных окислов, что и наблюдается в действительности.

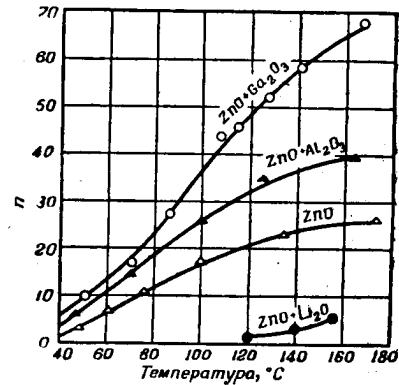


Р и с. 21. Зависимость энергии активации окисления СО от содержания Li_2O в $\text{NiO}-\text{Li}_2\text{O}$ -катализаторах.

Ринекер и сотрудники [77, 78] также изучали окисление СО на смешанных окислах. Эти опыты подтвердили влияние небольших примесей посторонних окислов на энергию активации реакции. Например, при содержании 2 мол.% CuO в Cr_2O_3 энергия активации снижается с 28 до 19 ккал/моль. В случае ThO_2 -катализаторов добавка 1 мол.% CeO_2 вызывает снижение энергии активации с 17 до 11 ккал/моль [78].

Другие простые реакции, катализируемые полупроводниками

При помощи магнитных измерений Селвуду [79] удалось показать повышение концентрации дырок на пленках NiO , нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что может быть объяснено повышенной хемосорбцией или даже внедрением кислорода в решетку NiO в результате роста кристаллов NiO на поверхности носителя. Об этом же говорят наблюдения Штейнера и Хюттига, которые доказали, что Al_2O_3 и MoO_2 [80] или ZnO и Fe_2O_3 , а также BeO и Fe_2O_3 [81] порознь оказывают очень слабое каталитическое влияние на реакции дегидрирования или дегидроциклизации. В то же время тонкие пленки MoO_2 на Al_2O_3 и пленки Fe_2O_3 на ZnO или BeO проявляют высокую активность. Очевидно, и в данном случае рост кристаллов окиси на поверхности окисного носителя вызывает рост числа нарушений решетки (повидимому, образование свободных электронов), которые необходимы для упомянутых выше реакций. В случае Fe_2O_3 аналогичное действие вызывает добавка малого количества TiO_2 . Желательны дальнейшие изыскания в отношении влияния носителей на возникновение электронных дефектов.



Р и с. 22. Скорость обмена H_2-D_2 ,

$$n = \left\{ \left(\frac{n_{\text{HD}}}{n_{\text{H}_2}} \right)_t / \left(\frac{n_{\text{HD}}}{n_{\text{H}_2}} \right)_{t \rightarrow \infty} \right\} \cdot 100$$

функция температуры, на прокаленных ZnO -катализаторах с добавками посторонних окислов (по Молилари и Парравано).

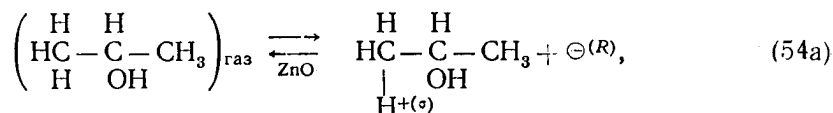
Катализаторы активировали в атмосфере H_2 при 350° ; скорость тока $-0,238 \text{ см}^3/\text{сек}$.

Для истолкования механизма этого явления необходимо применить теоретические представления о двойных краевых слоях, изложенные коротко в книге Поганского [82]. Работа в этом направлении уже проводится.

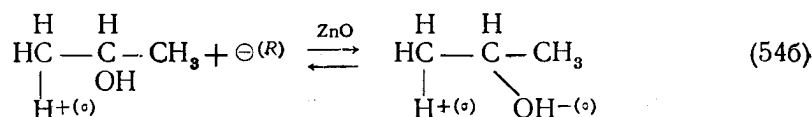
Особенно интересную группу катализаторов образуют сульфиды металлов, которые крайне важны в качестве гидрирующих и дегидрирующих катализаторов [83]. Было замечено, что сульфид никеля особенно активен при недостатке серы или соответственно при избытке металла. Насколько необходима промежуточная кристаллическая форма Ni_3S_2 , в настоящее время еще нельзя установить. Очень важно было бы исследовать кинетику хемосорбции водорода и алифатических, а также ароматических соединений при одновременном проведении простых реакций гидрирования и дегидрирования на соответствующих сульфидах, например NiS и CdS, с точки зрения изложенного представления о роли электронных дефектов и явлений в краевом слое. Было бы вполне своевременно на основе теории образования краевого слоя и нарушений решетки в твердых телах рассмотреть начатые Штейнером [80] работы по реакции дегидроциклизации на Cr_2O_3 с добавками и без добавок посторонних окислов, а также на MoS_2 , чтобы добиться более соответствующего истине объяснения механизма реакции. Здесь могут пригодиться, в свете работ Винтера [84], некоторые изотопы для объяснения механизма реакции обмена между реагирующим газом и атомами катализатора.

Дегидрирование и дегидратация спиртов

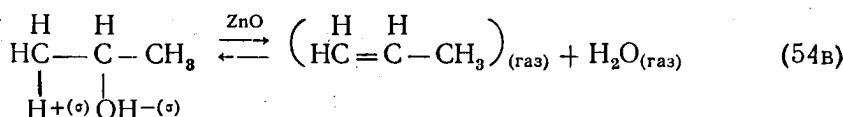
Особый интерес в этой связи представляет попытка [85, 86] объяснить дегидрирование и дегидратацию спиртов главным образом на ZnO и Al_2O_3 на основе допущения значительного электронного обмена между спиртом и окисным катализатором. Предложенный механизм может быть видоизменен в свете теории хемосорбции, чтобы больше приблизить его к действительному механизму процесса. Во всяком случае можно твердо считать, что положение ионов Zn и O на поверхности не может иметь первостепенного значения для избирательности действия, т. е. для преобладания реакции дегидрирования либо дегидратации. Предварительным условием для протекания реакции в определенном направлении является химический потенциал электронов или потенциал Ферми в полупроводнике (катализаторе) и потенциальный барьер или электрическое поле краевого слоя, которое преодолевают на своем пути электроны при обмене. Для дегидратации изопропилового спирта предлагается следующий механизм:



Хемосорбция через протоны

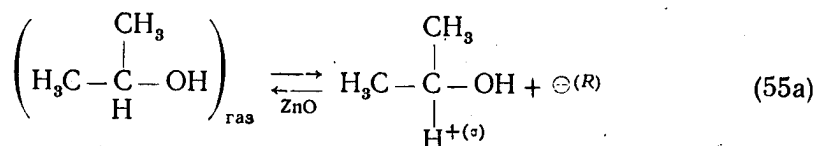


Хемосорбция через протоны и OH-ионы

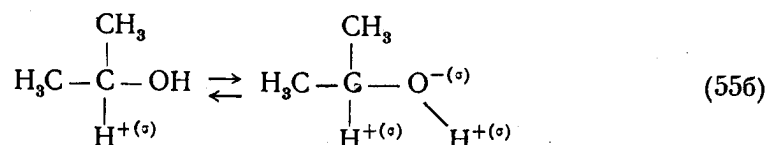


Десорбция

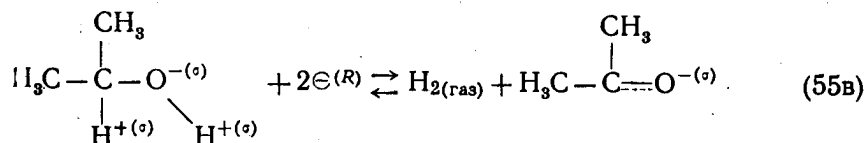
и соответственно для дегидрирования следующий механизм:



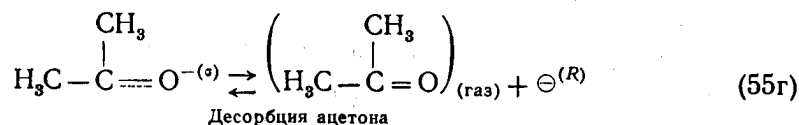
Хемосорбция через протоны



Хемосорбция посредством перестановки электронов в молекуле



Десорбция водорода



Десорбция ацетона

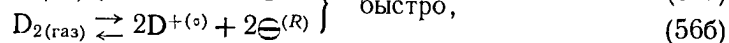
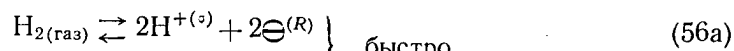
Во избежание ошибок необходимо еще раз напомнить, что положительный или отрицательный знаки на одном из атомов молекул обозначают исключительно состояние заряда по отношению к окружающей среде, и лишь в предельном случае ионной сорбции можно говорить об отдаче либо о захвате электрона.

Согласно Викке [86], десорбция ацетона должна являться стадией, определяющей скорость процесса, поскольку предварительная адсорбция ацетона тормозит дегидрирование настолько, что преобладающей становится дегидратация. Если схема реакции, выражаемая уравнением (55), правильна, то повышение концентрации свободных электронов (например, путем добавления Ga_2O_3 к ZnO) должно замедлять десорбцию ацетона, а вместе с тем и суммарную реакцию дегидрирования. Наоборот, небольшие добавки Li_2O к ZnO благодаря понижению концентрации свободных электронов должны ускорять дегидрирование. Десорбция водорода по уравнению (55b) должна, повидимому, протекать достаточно быстро. Принципиально важно было бы показать, не будут ли дырочные окислы и сульфиды с невысокой концентрацией дырок лучшими катализаторами дегидрирования, чем электронные окислы и сульфиды.

Обмен водорода с дейтерием

Очень интересны в этом отношении работы [87], выясняющие зависимость кинетики водородного обмена от добавок посторонних окислов к ZnO . Как видно из рис. 22, скорость обмена падает при добавлении Li_2O к ZnO вследствие снижения концентрации свободных электронов, в то же время скорость обмена повышается при добавлении Al_2O_3 , и особенно Ga_2O_3 . Эти результаты приводят к выводу, что скорость десорбции по уравнению (55b) ионов H^+ и D^+ — самая медленная стадия. Если свежую порцию катализатора ZnO сначала покрыть слоем хемосорбированного кислорода, то

последний уже спустя короткое время вследствие взаимодействия с водородом будет удален с поверхности; поэтому можно записать следующую схему реакции:



В то же время в присутствии кислорода вполне возможно образование на поверхности катализатора хемосорбированных OH-групп [87, 88]. При обработке воздухом или при хранении активного катализатора (например, ZnO) на воздухе его поверхность, покрытая водородом, снова окисляется, причем вследствие почти стехиометрического состава поверхности свободные электроны, необходимые для катализа, практически исчезают, и катализатор в результате дезактивируется. В присутствии кислорода, следовательно, происходит разрушение заполненного свободными электронами обогащенного краевого слоя. Очень важно поэтому поверхность электронного окисла перед проведением реакции обрабатывать водородом. Различные окислы молибдена, вольфрама и урана, а также вольфрамовая бронза становятся активными в отношении водородного обмена только после обработки, аналогичной активации ZnO.

Дальнейшие данные по механизму реакций гидрирования дают исследования орто-пара-превращения водорода на диамагнитных окислах (например, TiO₂) [90]. Найдено, что ускорение реакции под действием кислорода, находящегося на поверхности TiO₂, обусловлено, в особенности при низких температурах (около -183°), не хемосорбцией кислородных атомов, а физической адсорбцией молекул кислорода. Даже при длительной реакции (10 час.) при этих температурах нельзя наблюдать хемосорбции.

Интересный материал дают работы Кагана и сотрудников [91], наблюдавших при 484° на катализаторах Cr₂O₃-K₂O-Al₂O₃ более быстрое превращение в толуол гептена, чем гептана. На том же катализаторе при 280° происходил предпочтительно обмен дейтерия в олефине, а при 330°—обмен в гептане. Отсюда сделан вывод, что ароматизация парафинов идет медленнее, чем олефинов. В том же направлении проводятся исследования Платэ и Тарасовой [92] по скорости превращения в толуол смесей гептан—гептен, гептан—толуол и гептен—толуол при 480° на V₂O₅, нанесенном на Al₂O₃.

Рогинский и сотрудники [93] тоже считают, что высокая каталитическая активность окислов и сульфидов в отношении реакций гидрирования и дегидрирования, а также циклизации алифатических углеводов происходит за счет подвижности свободных электронов. Гриффитс и сотрудники [94] устанавливают качественные связи между электронными дефектами и кинетикой реакции. На электронном MoO₂ они показали, что при добавлении 4 мол. % Si₂O наблюдается максимальное увеличение поверхности, а также минимальная электропроводность. Сильное уменьшение электропроводности при 400° объясняется, по видимому, тем же механизмом, что и при падении проводимости на восстановленном TiO₂ с добавками ZrO₂ [95]. Отсюда следует, что активным в отношении распада углеводорода катализатором должен быть не молибден, а MoO₂. Это совпадает с высказываниями Герингтона и Райдила [96], которые считают окислы более активными катализаторами для синтеза ароматических углеводов из алифатических.

Механические свойства катализаторов

Пригодность катализатора обуславливается не только правильным значением потенциала Ферми, но и его механическими свойствами (сопротивление истиранию) и термической устойчивостью. Заметное «спекание» катализатора

при температурах проведения каталитического процесса нежелательно, так как вследствие этого уменьшается поверхность, а с ней и число активных центров. Добавки Li_2O усиливают спекание ZnO ; наоборот, добавки Ga_2O_3 снижают спекаемость [87]. Эти данные согласуются с результатами, полученными для скорости окисления на сплавах цинка, где также наблюдалось [97] повышение скорости окисления при добавлении лития и спад под действием добавок алюминия. Эти явления имеют общее значение и могут быть применены также к другим окисным и сульфидным катализаторам. Подбором соответствующих посторонних окислов и их количеств можно часто добиться наиболее благоприятных условий катализа.

Приготовление дырочных (*p*)- и электронных (*n*)-катализаторов

На примере нескольких отдельных реакций показано, что для одних реакций требуются катализаторы с дырочной проводимостью, для других— с электронной. Каким же образом можно получить дырочные и электронные катализаторы. Вообще в ионном кристалле наблюдается либо дырочная *p*-, либо электронная *n*-проводимость, т. е. существует избыточная концентрация электронных дефектов либо свободных электронов, находящихся «вне дома». Это утверждение основано на том факте, что все окислы, сульфиды и т. п. всегда обладают более или менее значительным избытком металла, либо его недостатком (отклонение от стехиометрии). Изменением температуры и парциального давления металлоида можно вообще изменить концентрацию электронных нарушений и положение потенциала Ферми в катализаторе, но нельзя изменить характера нарушений решетки. Исключение составляют амфотерные полупроводники, как, например, CaO и PbS . В данном случае можно посредством изменения парциального давления металлоида превратить начальную дырочную проводимость в преобладающую электронную. Из этого факта видно, что необходимо учитывать парциальное давление металлоида при проведении каталитических реакций. При наличии нежелательного парциального давления во время каталитического процесса можно рекомендовать введение «вспомогательного газа», назначение которого состоит в том, чтобы восстановить неизбежно нарушаемый под действием нежелательного парциального давления потенциал Ферми или химический потенциал дырок и электронов проводимости в краевом слое катализатора. Такой механизм может иметь значение в гетерогенном катализе и особенно хорошо действовать в соответствующих реакциях при условии добавки самых маленьких количеств таких «загрязнений», как кислород и сероводород.

Методы исследования каталитических реакций

Данная статья, посвященная изложению новых представлений в области гетерогенного катализа с иллюстрацией некоторыми примерами, не может ни в коем случае претендовать на полный охват всей соответствующей литературы. Цель статьи—дать химикам, работающим в области промышленного гетерогенного катализа, толчок к новым исследованиям.

В целях дальнейшего развития изложенных выше представлений, являющихся пока спорными, желательно приблизить к ним методы подыскания пригодных катализаторов и отказаться от применявшихся до сих пор «классических» методов, которые, по существу, основывались только на опыте. Отсюда возникает вопрос, каким образом необходимо проводить рациональные исследования.

Безусловно, химики будут и впредь предлагать реакции, которые нужно катализировать. Предполагаемые механизмы реакций следует обсудить совместно со специалистами по структуре молекул, по возможности с точки зрения

электронного взаимодействия реагирующих веществ и промежуточных продуктов. На основе такого обсуждения выявятся медленные стадии процесса, которые необходимо либо катализировать, либо затормозить (если они ведут процесс в нежелательном направлении). Возникающие при этом вопросы (механизм электронного обмена при хемосорбции и десорбции, понижение энергии активации стадии, определяющей скорость всего процесса, протекание реакции в желательном направлении) следует разрешить путем совместной работы химиков и физиков—специалистов в области полупроводников. Если, например, было найдено, что стадией, определяющей кинетику, является десорбция промежуточного или конечного продукта, протекающая с выделением электронов, тогда в качестве катализатора нужно применить такой полупроводник, который может принять высвобождающиеся при десорбции электроны на наиболее низкий уровень. В каждом отдельном случае этот низкий уровень в катализаторе может быть дополнительно изменен или гомогенным включением соответствующих посторонних ионов в решетку или при помощи носителей. В этой связи приобретают смысл измерения хемосорбции и десорбции реагирующих веществ и конечных продуктов. Это позволяет определить размеры выхода и внедрения электронов в катализаторе, причем особое внимание нужно обратить на явления в краевом слое. Успешное развитие знаний в области электронных явлений в полупроводниковых неорганических соединениях поможет дальнейшему выяснению механизма гетерогенных каталитических реакций.

Очень заманчиво начать с простейших органических реакций и выяснить связь между электронными дефектами (их характер и концентрация, высота потенциальной волны электронного обмена) и направлением реакции (дегидрирование, циклизация, распад, полимеризация). Несмотря на большой технический успех, многие возможности для проведения реакции еще не использованы. Применение новых представлений открывает как перед химиками, так и перед физиками широкое поле деятельности для поисков механизма управления реакциями и для создания новых катализаторов, которые могли бы более мягко и с большей избирательностью воздействовать на реакцию, а также полностью подавлять нежелательные побочные реакции.

Имеющиеся в настоящее время данные, безусловно, очень скромны и совершенно недостаточны для получения новых технически интересных катализаторов. Главной предпосылкой исследования должно быть выяснение электронных явлений в катализаторе. По этой причине изучение полупроводников тесно связано с изучением гетерогенного катализа, что открывает также новые пути для исследования полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hauffe K., *Naturwiss.*, **25**, 193, 1951.
2. Wagner C., Hauffe K., *Z. Elektrochem.*, **44**, 172, 1938.
3. Wagner C., *J. chem. Phys.*, **18**, 69, 1950.
4. Dowden D. A., *Chem. Ind.*, 320, 1949; *J. Chem. Soc.*, 242, 1950.
5. Anderson J. S., *Disc. Faraday Soc.*, **4**, 163, 1948.
6. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., *Proc. Roy. Soc.*, **197A**, 294, 1949.
7. Schwab G. M., Block J., *Z. Elektrochem.*, **58**, 756, 1954.
8. Krauss W., *Z. Elektrochem.*, **53**, 320, 1948.
9. Bénard J., *Ind. chim. Belge*, **17**, 553, 1952.
10. Taylor H. S., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 9, 1950.
11. Boudart M., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 898, 1953.
12. Ilschner B., Hauffe K., *Z. Elektrochem.*, **58**, 382, 1954.
13. Schottky W., *Naturwiss.*, **26**, 843, 1938; *Z. Phys.*, **113**, 367, 1939; **118**, 539, 1942; Schottky W., Spenke E., *Wiss. Veröfftl. Siemens-Werke*, **18**, 25, 1939.

14. Давыдов Б., J. Phys. (U.S.S.R.) 1, № 2, 1939; Mott N. F., Proc. Roy. Soc. Ser. 171A, 944, 1939.
15. Aigrain P., Dugas C., Z. Elektrochem., 56, 363, 1952.
16. Hauffe K., Engell H. J., Z. Elektrochem., 56, 366, 1952.
17. Weisz P. B., J. Chem. Phys., 20, 1483, 1952; 21, 1531, 1953.
18. Engell H. J., Hauffe K., Z. Elektrochem., 57, 762, 773, 1953.
19. Bevan D. M., Shelton J. P., Anderson J. S., J. Chem. Soc., 1729, 1948.
20. Miller P. H., Semiconducting Materials, London 1951, 172ff; Hahn E. E., J. Appl. Phys., 22, 855, 1951; Henisch H. K., Z. Phys. Chem., 198, 41, 1951.
21. Ляшенко В. И., Степко И. И., Изв. АН СССР (сер. физ.) 16, 274, 1952.
22. Hauffe K., Block J., Z. Phys. Chem., 196, 438, 1951.
23. Mott N. F., Semiconducting Materials, London, 5, 1931.
24. Engell H. J., «Randschichteffekte an der Grenzfläche Halbleiter/Vakuum u. Halbleiter-Gasraum», in Halbleiterprobleme, I, 249ff, herausgeg. von Schottky, Braunschweig 1954.
25. Тамм И. Е., Physik. Z., Sowjetunion 1, 733, 1932.
26. Brattain W. H., Shockley W., Phys. Rev., 73, 345, 1947; Bardeen J., Brattain W. H., Phys. Rev., 75, 1208, 1949; Shockley W., Pearson G. L., Phys. Rev., 74, 232, 1948.
27. Brattain W. H., Bardeen J., Bell System techn. J., 32, 1, 1953.
28. Dubar L., C. R., 202, 1330, 1936.
29. Bevan D. J. M., Anderson J. S., Disc. Faraday Soc., 8, 238, 1950.
30. Hahn E. E., J. Appl. Phys., 22, 855, 1951.
31. Volger J., Phys. Rev., 79, 1023, 1950.
32. Brauer P., Ann. Physik, 5, 25, 609, 1936.
33. Morrison S. R., J. Phys. Chem., 57, 860, 1953.
34. Muscheid E., Diss. Humboldt-Universität, Berlin 1952; Ann. Physik, 6, 13, 305, 1953.
35. Hedvall J. A., Ang. Chem., 54, 505, 1941; Hedvall J. A., Cohn G., Koll. Z., 88, 224, 1939.
36. Möglich F., Rompe R., Phys. Z., 44, 77, 1943.
37. Rubin T. R., Calvert J. G., Rankin G. T., McNevin, J. Am. Chem. Soc., 75, 2850, 1953.
38. Markham M. Cl., Hannan M. C., Evans S. W., J. Am. Chem. Soc., 76, 820, 1954.
39. Suhrmann R., Z. Elektrochem., 56, 351, 1952; Suhrmann R., Schulz K., Naturwiss., 40, 139, 1953; Suhrmann R., Ad. Cat. (в печати).
40. Елович С. Ю., Жаброва Г. М., ЖФХ, 13, 1761, 1775, 1939.
41. Taylor H. S., Strother C. O., J. Am. Chem. Soc., 55, 586, 1933.
42. Sickman D. V., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 54, 602, 1932.
43. Taylor H. S., Liang Sh. Ch., J. Am. Chem. Soc., 69, 1306, 1947.
44. Sastri M. V. C., Ramanathan K. V., J. Phys. Chem., 56, 220, 1952.
45. Taylor H. A., Thon N., J. Am. Chem. Soc., 74, 4169, 1952.
46. Burwell R. L., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 58, 697, 1936.
47. Williamson A. T., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 53, 2168, 1931.
48. Smith E. A., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 60, 362, 1938.
49. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ, 23, 917, 1949.
50. Волькенштейн Ф. Ф., Бонч-Бруевич В. Л., ЖЭТФ, 20, 624, 1950.
51. Гуревич Д. Б., Толстой Н. А., Феофилов П. П., ЖЭТФ, 20, 769, 1950.
52. Крылова Е. С., ЖЭТФ, 20, 905, 1950.
53. Schwab G. M., Schultes H., Z. Physik. Chem., 9B, 265, 1930; 25, 411, 1934; Schwab G. M., Staeger R., von Baumbach H. H., Z. Phys. Chem., 21, 26, 1933.
54. Schenck R., Ang. Chem., 49, 649, 1936; Rabes J., Schenck R., Z. anorg. Chem., 260, 154, 1949.
55. Hüttig G. F., Disc. Faraday Soc., 8, 215, 1950.
56. Hauffe K., Glang R., Engell H. J., Z. Physik. Chem., 201, 223, 1952.

57. Hauffe K., Tränkler G., *Z. Physik*, **136**, 166, 1953.
58. Boudart, J. *Chem. Phys.*, **18**, 571, 1950.
59. Engell H. J., Hauffe K., *Z. Elektrochem.*, **57**, 776, 1953.
60. Schmidt G., Keller N., *Naturwiss.*, **37**, 42, 1950.
61. Verwey E. J. W., Haaijman P. W., Rornejn F. C., *Chem. Weekbl.*, **44**, 705-1948.
62. Schwab G. M., Block J., *Z. Phys. Chem.*, **1**, 42, 1954.
63. Hauffe K., Block J., *Z. Phys. Chem.*, **198**, 232, 1951.
64. Weisz P. B., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1531, 1953.
65. Dell R. M., Stone F. S., Tiley P. F., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 201, 1953.
66. Cremer E., Marshall E., *Monatsh. Chem.*, **82**, 840, 1951.
67. Rienäcker G., Bremer H., Unger S., *Naturwiss.*, **39**, 57, 1952.
68. Schwab G. M., *Chimia (Zürich)*, **6**, 247, 1952.
69. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 246, 1950; Gray T. J., *Proc. Roy. Soc.*, **197A**, 314, 1949; Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., *Proc. Roy. Soc.*, **211A**, 472, 1952.
70. Stone F. S., Tiley P. F., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 256, 1950; *Nature*, **167**, 654, 1951.
71. Kwan T., Kinuyama T., Fujita Yu., *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **3**, 28, 1953.
72. Kwan T., Fujita Yu., *J. Res. Inst. Catalysis*, **2**, 110, 1953; *Nature*, **171**, 705, 1953.
73. Рогинский С. З., Целинская Т. С., *ЖФХ*, **22**, 1350, 1948.
74. Parravano G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1448, 1952.
75. Schwab G. M., Block J., *Z. Elektrochem.*, **58**, 756, 1954.
76. Антипина Т., Фрост А. В., *ЖФХ*, **24**, 861, 1950.
77. Rienäcker G., Burmann R., *Z. anorg. Chem.*, **258**, 280, 1949.
78. Rienäcker G., Birkenstaedt M., *Z. anorg. Chem.*, **262**, 81, 1950.
79. Selwood P. W., *Bull. Soc. chim. France*, 489, 1949.
80. Steiner H., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 264, 1950.
81. Hüttig G. F., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 215, 1950.
82. Poganski S., *Elektronik der Doppel-Randschichten und dünnen Zwischenschichten in Halbleiterprobleme*, **1**, 275ff, 1954, herausgegeben von Schottky W., Braunschweig, 1954.
83. Kirkpatrick W. J., *Nickel Sulfide Catalysts, Adv. Cat.*, **3**, 329, 1951, New York; Adkins H., Rae D. S., Davis J. W., Hager G. F., Hoyle K., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 381, 1948.
84. Winter E. R. S., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 231, 1950; *J. Chem. Soc.*, 1522, 1954; Houghton S., Winter E. R. S., *Nature*, **164**, 1130, 1949.
85. Eucken A., *Naturwiss.*, **36**, 48, 1949; Eucken A., Heuer K., *Z. Phys. Chem.*, **196**, 40, 1950.
86. Wicke E., *Z. Elektrochem.*, **52**, 86, 1948; **53**, 279, 1949.
87. Molinari E., Parravano G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5233, 1953.
88. Roberts L. E. J., Anderson J. S., *Rev. pure appl. Chem.*, **2**, 1, 1952.
89. Holm V. C. F., Blue R. W., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 107, 1952.
90. Sandler J. L., *J. Phys. Chem.*, **58**, 54, 58, 1954.
91. Каган М. Я., Ериванская Л. А., Трофимова И. В., *Изв. АН СССР*, **82**, 913, 1952.
92. Платэ А. Ф., Тарасова Г. А., *ЖОХ*, **22**, 765, 1952.
93. Рогинский С. З., *ДАН СССР*, **67**, 97, 1949.
94. Griffith R. H., Chapman P. H., Lindars P. R., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 258, 1950.
95. Johnson P., Weyl W. A., *J. Am. Cer. Soc.*, **32**, 398, 1949.
96. Herington S., Rideal E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **184A**, 434, 1945.
97. Gensch Ch., Hauffe K., *Z. Phys. Chem.*, **196**, 427, 1950.

Перевод Л. Апельбаума, Н. Кульковой.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Под редакцией канд. хим. наук *Е. В. Гербурт*

Производство удобрений. Получение диаммонийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты. Honston E. C., Yates L. D., Haunschild R. D., *J. Agr. Food Chem.*, № 1, 43—48, 1955, библиограф. 8 назв.

Моноаммонийфосфат и диаммонийфосфат эффективны в качестве удобрений, так как они обладают хорошими физическими свойствами, высокой концентрацией питательных для растений веществ и экономично связывают аммиак в виде твердого соединения. В последнем отношении диаммонийфосфат экономичнее, чем моноаммонийфосфат, так как в нем содержится в два раза больше аммиака на единицу фосфорного ангидрида.

Исследования, проведенные Мак-Интайром с сотрудниками, показали, что диаммонийфосфат является эффективным удобрением, не уступающим моноаммонийфосфату.

Применение моно- и диаммонийфосфата особенно эффективно на солончаковых почвах, а также на кислых, если их остаточная кислотность нейтрализуется известняком.

Моноаммонийфосфат в качестве удобрения производится в Канаде с 1931 г., а в США с 1946 г. из аммиака и экстракционной фосфорной кислоты путем процесса, описанного Атвеллом. Для получения диаммонийфосфата этот процесс неудобен в связи с высокой упругостью паров аммиака над растворами диаммонийфосфата.

Томсон с сотрудниками описал процесс получения диаммонийфосфата из электротермической фосфорной кислоты. Кристаллизуя диаммонийфосфат из кислого маточного раствора (с молярным соотношением аммиака и фосфорной кислоты $\sim 1,6$ при $pH \sim 6,0$), они сумели устранить необходимость регенерации аммиака из паров кристаллизатора.

Процесс протекал удовлетворительно в сатураторе под атмосферным давлением и в вакуум-кристаллизаторе.

Попытки заменить электротермическую фосфорную кислоту экстракционной, загрязненной примесями, не имели успеха при осуществлении процесса описанным методом: примеси, содержащиеся в экстракционной кислоте, давали нефилтрующий осадок и в конце концов приводили к загустеванию раствора.

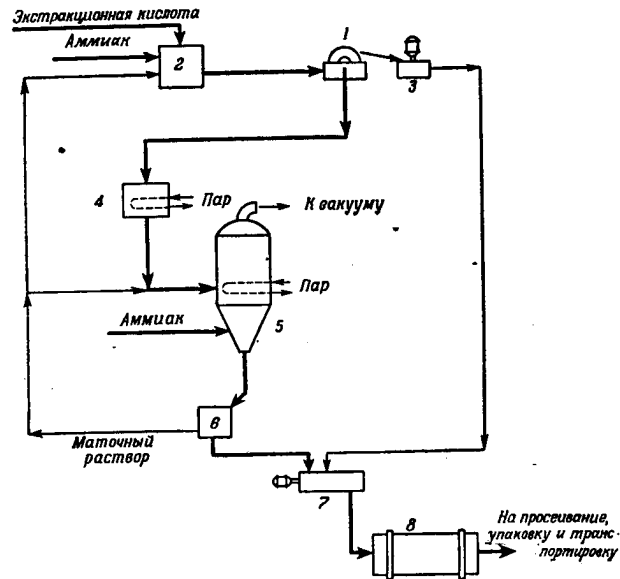
В настоящем исследовании были разработаны усовершенствования процесса получения диаммонийфосфата из экстракционной кислоты, предназначенные для отделения и обработки примесей, загрязняющих кислоту, и для устранения тех трудностей, которые вызваны присутствием этих примесей.

В результате проведенного исследования разработан процесс, который включает нейтрализацию экстракционной кислоты, отфильтровывание получающегося осадка, подачу фильтрата и добавочного аммиака в вакуум-кристаллизатор непрерывного действия.

Диаммонийфосфат кристаллизуют из кислого маточного раствора и центрифугируют. Влажные кристаллы с центрифуги смешивают с отжатой лепешкой осадка от фильтрации, которая содержит значительное количество фосфора и немного азота; полученную смесь кристаллов с осадком высушивают во вращающейся сушилке, где одновременно с сушкой происходит и гранулирова-

ние продукта. Производительность опытной установки составляла около 1 т/сутки.

На рис. 23 показана схема технологического процесса.



Р и с. 23. Схема технологического процесса получения диаммонийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты.

1—фильтр; 2—осадитель; 3—аппарат для разжижения отфильтрованной лепешки; 4—испаритель; 5—кристаллизатор; 6—центрифуга; 7—смеситель; 8—сушилка.

С ы р ь е. Экстракционную кислоту, применяемую в опытах, получали из необожженной фторидской фосфоритной руды.

СОСТАВ РУДЫ И ПОЛУЧАЕМОЙ ИЗ НЕЕ КИСЛОТЫ

	Содержание, вес. %							
	P ₂ O ₅	SO ₃	F	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Остаток, нерастворимый в кислоте	H ₂ O
Руда	32,6	—	3,8	1,4	1,8	47,3	6,0	0,5
Кислота	24,3	2,58	2,06	1,23	1,29	0,26	—	59,4

О с а ж д е н и е. При взаимодействии экстракционной кислоты с аммиаком происходит осаждение большей части железа, алюминия и части фтора. Осадок содержит сложные соединения, состоящие из ортофосфатов железа, алюминия и аммиака.

Исследования показали, что в результате осаждения загрязнений при работе в кристаллизаторе всегда получаются вещества, плохо поддающиеся отделению от маточного раствора, как путем отстаивания, так и путем фильтрования или фугирования. Поэтому рекомендуется осажать эти примеси до кристаллизации диаммонийфосфата. При изучении влияния отдельных

факторов в лабораторных условиях применяли как периодическое, так и непрерывное осаждение.

При испытаниях на опытной установке проводили только периодическое осаждение; газообразный аммиак пропускали в периодически загружаемый экстракционной кислотой цилиндрический реактор с конусообразным днищем без мешалки до достижения рН, равного 5.

Условия технологического режима устанавливали исходя из данных лабораторных испытаний. После осаждения пульпу фильтровали на вращающемся вакуум-фильтре. В табл. 1 приведены полученные типичные результаты.

Таблица 1

ДАННЫЕ ПО ОСАЖДЕНИЮ И ФИЛЬТРОВАНИЮ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ

Первоначальная температура экстракционной кислоты, °С	65,5
Объем загрузки, л	280
Скорость пропускания аммиака, кг/час·м ³ загрузки	80
Температура, при которой наблюдалось хорошее осаждение, °С	104 ^{а)}
Конечное значение рН	5,0
Скорость фильтрования, л/час·м ²	4000 ^{б)}
Количество промывной воды, кг/кг пульпы	0,18
Весовое соотношение влажного отфильтрованного осадка и фильтрата	0,234

СОСТАВ, ВЕС. %

	P ₂ O ₅	NH ₃	SO ₃	F	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O
Фосфорная кислота	24,3	—	2,58	2,06	1,23	1,29	0,26	59,4
Фильтруемая пульпа	25,1	9,2	2,67	2,13	1,27	1,33	0,27	48,5
Фильтрат плюс промывные воды	21,3	8,3	2,55	1,03	Следы	Следы	Следы	57,8
Отфильтрованный осадок	20,0 ^{в)}	5,3	0,88	5,00	5,58	5,58	1,17	50,0

а) Кипение.

б) Вращающийся вакуум-фильтр \varnothing 450 мм при ширине 300 мм; фильтровальная ткань из полиэтилена в один слой; вакуум 254—355 мм рт. ст., температура 82°.

в) Около 50% всей P₂O₅ в водорастворимой форме.

Влияние различных факторов

Степень нейтрализации. Для определения влияния степени нейтрализации на осаждаемость и на скорость фильтрования проведены лабораторные испытания, при которых экстракционную фосфорную кислоту нейтрализовали до различного значения рН с применением как периодического, так и непрерывного процесса.

Опыты по периодической нейтрализации проводили в химическом стакане на 3 л; газообразный аммиак подводили через стеклянную трубку до достижения требуемого рН.

Опыты по непрерывной нейтрализации проводили в трехлитровой колбе с широким горлом и отводной трубкой, расположенной сбоку. Аммиак и экстракционную кислоту вводили отдельно через две стеклянные трубки у дна колбы; пульпу непрерывно отводили из колбы через боковое отверстие. Перемешивание происходило путем естественной турбулизации.

Прежде чем приступить к пробному фильтрованию, первые 9 л пульпы отбрасывали, для того чтобы была уверенность в том, что достигнуты стабильные условия.

Опыты по фильтрованию проводили в точном соответствии с условиями испытаний на опытном вакуум-фильтре. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ а)

Конечное значение рН	Степень осаждения, % б)			Скорость фильтрования в), л/час·м ²	
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	периодическая нейтрализация	непрерывная нейтрализация
3,9	91,0	75,1	15,0	—	—
4,5	97,3	96,0	54,0	150	4685
5,0 ^{г)}	97,8	96,9	54,4	135	4685
5,5	98,1	91,6	65,5	120	7540
6,0	97,5	95,8	71,4	90	6970

а) Концентрация кислоты — 24% P₂O₅; скорость пропускания аммиака ~160 кг/час·м³.

б) Данные относятся только к периодической нейтрализации.

в) Фильтровальная ткань из сарана в несколько слоев; фильтрование с вакуумом 380 мм рт. ст.; опытный вакуум-фильтр; один производственный цикл; полузаводские испытания.

г) 10% P₂O₅ осаждалось при рН, равном 5,0.

При периодической нейтрализации степень осаждения железа и алюминия достигала 97% при рН 4,5. Для непрерывного процесса такие данные не были получены. При периодической нейтрализации наблюдалось прогрессирующее уменьшение скорости фильтрования по мере увеличения значения

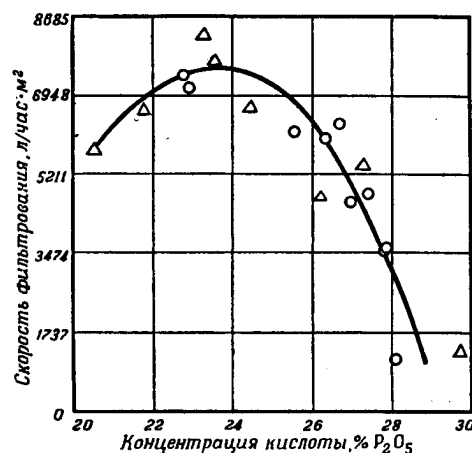


Рис. 24. Влияние концентрации кислоты на скорость фильтрования шлама. ○ — периодическая нейтрализация рН 5,0; △ — непрерывная нейтрализация рН 5,5. Скорость фильтрования 160 кг NH₃/час·м³.

рН в интервале 4,5—6,0; при непрерывной нейтрализации этого не наблюдалось и максимальная скорость фильтрования была достигнута при рН, равном 5,5.

Концентрация кислоты. На рис. 24 показано влияние концентрации кислоты на скорость фильтрования пульпы, полученных от периоди-

ческой и непрерывной нейтрализации кислоты при пропускании аммиака со скоростью $160 \text{ кг/час} \cdot \text{м}^3$ кислоты в сосуде.

Максимальная скорость фильтрования была достигнута для пульпы, полученной при нейтрализации кислоты, содержащей около 23% P_2O_5 . Кислота с содержанием 26—30% P_2O_5 как при периодической, так и при непрерывной нейтрализации образует пульпу, значительно хуже фильтрующуюся.

Температура нейтрализации. Как в лабораторных опытах, так и на опытной установке теплота, выделяющаяся при нейтрализации, повышала температуру аммонизируемого раствора до точки кипения.

На начальных этапах периодической нейтрализации осаждение протекало медленно, а под конец резко ускорялось.

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ а)

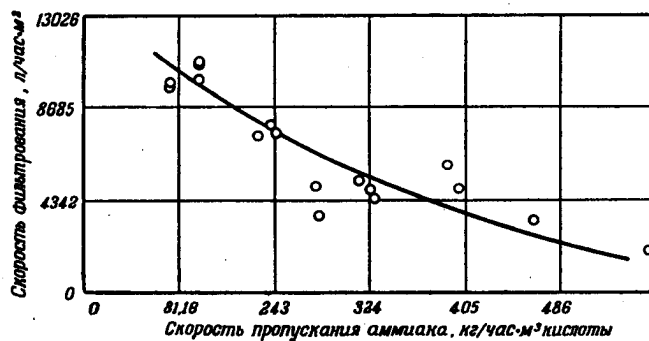
Температура осаждения, °С	Скорость пропускания аммиака, $\text{кг/час} \cdot \text{м}^3$	Скорость фильтрования, б) $\text{л/час} \cdot \text{м}^2$
104 ^{в)}	160	7130
101	160	4725
77	160	800
104 ^{в)}	80	9210
77	80	1260

а) Концентрация кислоты 23% P_2O_5 ; периодическая нейтрализация без перемешивания; конечное значение рН равно 5.

б) Фильтрующая среда—ткань из сарана в несколько слоев; вакуум 380 мм рт. ст.; опытный вакуум-фильтр; один производственный цикл.

в) Кипение.

В табл. 3 показаны значительные различия в скоростях фильтрования пульпы в зависимости от температуры, несмотря на то, что пульпы хорошо осветлялись.



Р и с. 25. Зависимость скорости фильтрования от скорости пропускания аммиака.

Периодическая нейтрализация. Кислота с содержанием 23% P_2O_5 ; конечное значение рН 5,0.

Небольшое понижение температуры ниже точки кипения вызывало значительное уменьшение скорости фильтрования.

Скорость нейтрализации. На рис. 25 показано влияние скорости периодической нейтрализации ($\text{кг/час} \cdot \text{м}^3$) на скорость фильтрования.

Для процесса непрерывной нейтрализации влияние этого фактора не было изучено полностью, но известно, что некоторые данные при нанесении их на график (рис. 25) незначительно отклоняются от кривой, полученной для периодических опытов.

Хотя увеличение скорости нейтрализации вызывало снижение скорости фильтрования, однако при всех скоростях нейтрализации менее $240 \text{ кг/час} \cdot \text{м}^3$ были получены удовлетворительные результаты фильтрования. При работе на опытной установке главным образом применялись скорости нейтрализации $80\text{--}160 \text{ кг/час} \cdot \text{м}^3$.

Перемешивание. В ходе экспериментальной работы было установлено, что энергичное перемешивание оказывает вредное влияние на фильтрование.

С целью получения количественных данных о влиянии перемешивания провели опыт, при котором 3 л экстракционной фосфорной кислоты, содержащей 24% P_2O_5 , нейтрализовали периодически до pH 5,0 при скорости пропускания аммиака $80 \text{ кг/час} \cdot \text{м}^3$.

Реакционный сосуд для нейтрализации представлял собой стеклянную банку $\varnothing 175 \text{ мм}$. Скорость фильтрования полученного шлама, изученная на опытном фильтре, составляла $6400 \text{ л/час} \cdot \text{м}^2$ фильтрата. После окончания нейтрализации в пульпу опустили пропеллерную мешалку, приводимую в движение мотором, а в сосуде были установлены четыре отражательные перегородки размером 25 мм. После 30-минутного перемешивания скорость фильтрования снизилась до $1120 \text{ л/час} \cdot \text{м}^2$.

Выдерживание пульпы в течение 30 мин. без перемешивания не оказало влияния на фильтрование. На основании этих опытов в дальнейшем на опытной установке избегали механического перемешивания, поскольку естественное турбулентное движение, возникающее при разбрызгивании и кипении аммиака, достаточно для обеспечения процесса нейтрализации.

Работа центробежного насоса также оказывала неблагоприятное влияние на фильтруемость пульпы, поэтому вместо перекачивания пульпы из нейтрализатора к фильтру опытной установки пульпу направляли на фильтрование самотеком.

Фильтрование. Влияние вышеуказанных факторов на фильтруемость пульпы определяли по результатам, полученным при фильтровании на опытном фильтре при одноциклическом процессе без промывания с применением ткани из сарана в несколько слоев.

Этот метод обладал хорошей воспроизводимостью и корреляцией, однако было обнаружено, что фильтровальная ткань из сарана в несколько слоев забивалась осадком.

Ткань из полиэтилена в один слой не забивалась, и поэтому ей было отдано предпочтение как на опытной установке, так и при проектировании крупной установки.

Другие ткани в один слой, возможно, тоже окажутся приемлемыми для фильтрования пульпы на вращающемся вакуум-фильтре. Однако данные, полученные при фильтровании через полиэтиленовую ткань, приведенные в табл. 1, являются более надежными для проектирования, чем другие данные, приведенные в этой статье.

На опытной установке отфильтрованный осадок промывали на фильтре разбрызгиваемой водой. Хотя по ходу процесса осадок не сбрасывается в отвал, а присоединяется к конечному продукту, все же необходимо как можно лучше отмывать его от водорастворимой P_2O_5 , так как последующая нейтрализация P_2O_5 в кристаллизаторе повышает качество продукта.

Осадок на фильтре имеет тенденцию к растрескиванию, что затрудняет промывание. Применение скребка так же, как и использование катка, заглаживающего образующиеся трещины, улучшает промывание, понижая остаточное содержание P_2O_5 в осадке на 15—20%.

Влажность промытого осадка составляла около 50% по весу.

Результаты лабораторных испытаний процесса непрерывной нейтрализации оказались аналогичными результатам, полученным при периодической нейтрализации; на опытной установке был проверен только процесс периодической нейтрализации. Можно полагать, что на большинстве заводов непрерывная нейтрализация окажется более целесообразной и что ее использование не вызовет серьезных затруднений.

К р и с т а л л и з а ц и я. В общепринятом процессе получения диаммонийфосфата с применением электротермической фосфорной кислоты молярное соотношение аммиака и фосфорной кислоты в маточной жидкости регулируется путем контроля величины рН.

Томпсон с сотрудниками приводит данные о взаимосвязи между величиной рН и молярным соотношением NH_3 : P_2O_5 для насыщенных растворов в системе аммиак—фосфорная кислота—вода.

При применении экстракционной кислоты в указанной выше системе происходят изменения в связи с присутствием в этой кислоте других компонентов, из которых наиболее важными являются сульфатионы. Поэтому смесь, находящаяся в кристаллизаторе, в основном будет относиться к системе аммиак—фосфорная кислота—серная кислота—вода. Имеющиеся в литературе данные относительно этой системы оказались недостаточными для контроля процесса кристаллизации и работы кристаллизатора.

В связи с этим в кристаллизаторе опытной установки были проведены определения с применением чистых реагентов с целью установления соотношения между рН и составом маточных щелоков и других факторов.

Эти опыты проводили следующим образом: в кристаллизатор загружали чистую фосфорную кислоту, серную кислоту и аммиак; маточную жидкость с заданным значением рН получали путем упаривания смеси до образования достаточного количества кристаллов, после чего прекращали подачу кислот и аммиака. Дальнейшее упаривание проводили при постоянной подаче воды.

Из паровой фазы кристаллизатора отбирали пробу для определения соотношения аммиака и воды в парах при данном значении рН и одновременной подаче воды.

Вместе с отбором первых и последних проб из паровой фазы отбирали пробу маточной жидкости и кристаллов. Затем рН изменяли добавлением аммиака и весь процесс повторяли снова. В табл. 4 приведены результаты описанных опытов.

Проведенные опыты показали, что твердыми фазами, находящимися в равновесии с раствором в интервале рН 5,8—6,62, являются диаммонийфосфат и сульфат аммония (табл. 4).

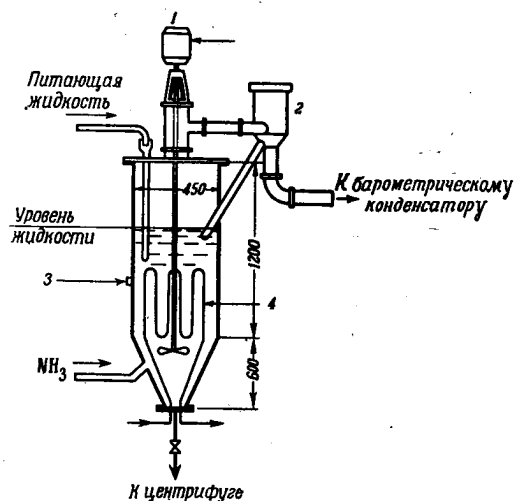
Таблица 4

СИСТЕМА АММИАК—ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА—СЕРНАЯ КИСЛОТА—ВОДА ПРИ 60°С

Состав раствора			молярное соотношение $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, включая H_2SO_4	рН	Состав пара, соотношение $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (по весу)	рН 0.1 М раствора твердой фазы
г/100 г насыщенного раствора						
NH_3	H_3PO_4	H_2SO_4				
13,91	42,05	10,20	1,43	5,5	0,0029	4,5
14,02	43,75	9,30	1,43	5,6	0,0026	5,4
13,44	31,4	14,60	1,55	5,8	0,0076	7,7
13,60	30,82	14,63	1,60	6,0	0,008	7,7
13,10	28,01	14,51	1,66	6,15	0,012	7,7
12,95	30,81	10,01	1,78	6,42	0,032	7,8
12,63	28,86	9,76	1,85	6,62	0,03	7,8

При рН 5,6 и ниже в твердой фазе вместо диаммонийфосфата находится моноаммонийфосфат. Опыты показали, что для получения оптимального состава кристаллов процесс должен протекать при рН 5,8 и выше.

Что касается соотношения аммиак—вода в парах, то при изменении рН в интервале 6,0—6,4 это соотношение возрастало в четыре раза. Поэтому в условиях работы кристаллизатора на опытной установке оптимальным значением являлось рН $\sim 6,0$, так как в этом случае имелся достаточный диапазон для предотвращения образования моноаммонийфосфата и связанных с этим больших потерь аммиака в парах. При рН $\sim 6,0$ потери NH_3 составляли всего лишь $\sim 2,5\%$ от общего количества аммиака.



Р и с. 26. Вакуумный кристаллизатор опытной установки.

1—мотор; 2—туманоуловитель; 3—рН-электрод; 4—паровой змеевик.

Разница между системой, приведенной в табл. 4, и системой, получающейся при использовании экстракционной кислоты, заключалась в том, что последняя содержала фтор. Однако его присутствие не мешало работе кристаллизатора. Фтористый кальций был обнаружен в кристаллическом продукте в виде включений.

Изображенный на рис. 26 кристаллизатор опытной установки представлял собой вакуумный аппарат непрерывного действия, снабженный мешалкой и выполненный в виде цилиндра с конусным днищем, $\varnothing 400$ мм и общей высотой 1,7 м.

Пары через патрубок в крышке кристаллизатора поступали в брызгоуловитель циклонного типа, а затем засасывались в барометрический конденсатор. Вакуум поддерживался посредством двухступенчатого парового всасывающего эжектора. Внутри кристаллизатора имелся змеевик, через который проходил пар для дополнительного нагрева, необходимого в случае предварительной упарки кислоты.

Для того чтобы поддержать рН 6,0, в кристаллизатор вводили с постоянной скоростью питающую жидкость и газообразный аммиак. Температуру в кристаллизаторе поддерживали на уровне 60° , что требовало абсолютного давления около 112 мм рт. ст.

Смесь с кристаллами через каждые 20 мин. выводили из кристаллизатора, а затем центрифугировали.

В табл. 5 приведены показатели работы кристаллизатора опытной установки.

Таблица 5

ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ

Температура, °С	60
Кислотность суспензии, pH	6,0
Кристаллы в суспензии, об. %	35—40
Скорость кристаллизации, кг/час·м ³	272—288
Потери NH ₃ в виде паров, % от поступающего аммиака	2,6

СОСТАВ, ВЕС. %

	P ₂ O ₅	NH ₃	SO ₃	F	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ O
Поступающая жидкость ^{а)}	27,1	10,5	3,2	1,3	Следы	Следы	46,5
Маточная жидкость	22,3	13,6	10,7	2,5	0,11	0,15	40,0
Кристаллы	46,1	24,0	5,6	2,3	Следы	Следы	3,3

^{а)} Фильтрат и промывные воды (табл. 1), предварительно сгущенные упариванием под атмосферным давлением.

Данные, приведенные в табл. 1 и 5 включают показатели процесса с рециркуляцией части фильтрата.

Центрифугирование и сушка

Проектные данные по центрифугированию были проверены на опытной центрифуге Ø 120 мм.

При толщине слоя осадка 1 см и центробежной силе 850 g через 15 сек. центрифугирования остаточная влажность осадка составляла 2,5—3%.

Таким путем была установлена целесообразность смешивания кристаллов диаммонийфосфата с осадком от предыдущей операции, полученным после фильтрования на вакуум-фильтре. Этот осадок содержал около 18% P₂O₅ и немного азота.

На опытной установке влажные кристаллы после центрифугирования подавали ковшом в небольшой смеситель с быстро вращающейся пропеллерной мешалкой. Туда же через дозатор диафрагменного типа загружали разжиженный осадок с фильтра. Полученная смесь (пульпа) стекала через трубку во вращающуюся сушилку Ø 30 см и длиной 2,4 м. Показатели работы сушилки приведены в табл. 6.

Таблица 6

ДААННЫЕ ПО СУШКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ ^{а)}

Весовое соотношение осадка с фильтра и влажных кристаллов, кг/кг	0,6
Влага в продукте, %	20
Температура, °С:	
входящего газа	288
выходящего газа	93
высушенного продукта	82
Скорость сушильного газа, м/сек	2,1
Соотношение сушильного газа и высушенного продукта, кг/кг	4,3
Продолжительность пребывания продукта в сушилке, мин.	20
Ситовый анализ, % ^{б)}	
+4 меш	0,5
-4+35 меш	81,4
-35 меш	18,1

Продолжение табл. 6

СОСТАВ ПРОДУКТА, ВЕС. %

P ₂ O ₅			N	SO ₃	F	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O
общая	усваиваемая	водорастворимая							
47,1	47,0	42,6	18,0	4,9	3,9	2,3	2,4	0,5	0,7

а) Сушка прямогоком газамн от сжигания природного газа; \varnothing сушилки 300 мм, длина 2400 мм; насадка, начинающаяся на расстоянии 600 мм от загрузочного конца, делит объем сушилки на 12 частей; скорость вращения сушилки 25 об/мин.

б) Включает крупную фракцию помола, составляющую до 25 % от общего количества частиц.

При поступлении в сушилку смесь кристаллов и разжиженного осадка в соотношении 0,9 кг : 0,45 кг соответственно агломерируется, в результате чего высушенный продукт получается в виде гранул 6—20 меш, в связи с чем можно применять сравнительно высокие скорости газа без потерь продукта.

До тех пор пока температура продукта оставалась ниже 93°, а температура входящего газа не превышала 288°, потерь аммиака не наблюдалось.

В некоторых случаях, например, для получения полностью водорастворимых удобрений, желательно получать кристаллы диаммонийфосфата без добавления отфильтрованного осадка. В таких случаях последний может в качестве полупродукта применяться для получения смешанных удобрений.

Опыты по сушке одного осадка в отношении температур и количества сушильного газа на килограмм выпариваемой воды дали такие же результаты, как и при сушке смесей осадка с кристаллами. В сушилке из осадка образовывались гранулы; унос пыли с отходящими газами был очень незначительным. Высушенный осадок содержал около 9% N и 40% P₂O₅ (90% цитратнорастворимой и 50% водорастворимой). Полученный продукт измельчали в порошок.

Опыты по сушке кристаллов, не смешанных с осадком, показали, что максимальная температура входящего газа может быть равна 205°, тогда как для смеси она могла быть доведена до 290°. Кристаллы содержали ~20% N и 48% P₂O₅.

Материалы для оборудования

Все оборудование опытной установки было изготовлено из нержавеющей стали, кроме сушилки, выполненной из алюминия. Однако проведенные лабораторные опыты по коррозии показали, что для кристаллизатора, центрифуги и сушилки может быть использована обычная углеродистая сталь.

Фильтр должен быть выполнен из аустенитовой нержавеющей стали; это позволяет периодически промывать фильтровальную ткань фосфорной кислотой.

Результаты опытов по коррозии при совместной переработке смеси маточной жидкости и кристаллов приведены в табл. 7.

Аппаратура, служащая для хранения и переработки фосфорной кислоты, а именно емкости для хранения кислоты и нейтрализатор, должны быть выполнены из нержавеющей стали типа 316 или 317 AISI. Емкости для хранения могут быть выполнены и из гуммированной стали.

Таблица 7
СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ В МАТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ
ДИАММОНИЙФОСФАТА^{а)}

Материал	Скорость коррозии, мм/год
Нержавеющая сталь типа 304 AISI	0,00125
» » » 430 AISI	0,00050
Сталь типа 410 AISI	0,002
» » 502 AISI	0,02
Мягкая сталь	0,05
Дюралюмин	0
Эвердюр 1010	0,0375

а) Лабораторные опыты продолжительностью 1 мес. без аэрации при 60°.

В ы в о д ы

Расчеты показывают, что производство диаммонийфосфата из аммиака и экстракционной фосфорной кислоты рентабельно. Основные расходные коэффициенты при этом процессе приведены в табл. 8.

Таблица 8
РАСХОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ УДОБРЕНИЯ—
ДИАММОНИЙФОСФАТА ИЗ АММИАКА И ЭКСТРАКЦИОННОЙ КИСЛОТЫ

	Расход на 1 т продукта
Фосфорная кислота (в пересчете на 100 % H ₃ PO ₄), т	0,64
Аммиак, т	0,22
Пар на упарку, т	1,00
Охлаждающая вода для барометрического кон- денсатора, т	12,70
Тепло на сушку, ккал	179
Электроэнергия, квт/час	30

Согласно данным анализов, проведенных по общепринятой методике, практически вся фосфорная кислота, содержащаяся в полученном диаммонийфосфате, является цитратнорастворимой и около 90% ее — водорастворимой.

Результаты опытов показали, что гранулированный продукт, полученный из смесей кристаллов и отфильтрованного осадка, сохранял сыпучесть после 6 мес. хранения в простых бумажных пятислойных мешках. После длительного хранения в мешках не было обнаружено потерь аммиака и никакого запаха аммиака через материал не ощущалось. Продукт составлял на 80% —6+35 меш и 12%—35+60 меш. При затаривании в мешки влажность продукта равнялась 0,7%. Добавка других веществ, как, например, азотнокислого аммония, хлористого калия или концентрированного суперфосфата при смешении кристаллов диаммонийфосфата и отфильтрованного осадка, открывает благоприятные возможности получения гранулированных высококачественных удобрений состава 18-18-18, 15-30-15 и 9-27-27.

Перевод А. Павловича.

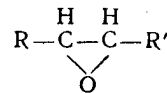
ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО И ПРОДУКТЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Под редакцией канд. техн. наук *Д. Д. Зыкова*, чл.-корр. АН СССР
проф. *Н. М. Караваева*, доктора хим. наук проф. *И. Б. Рапопорта*

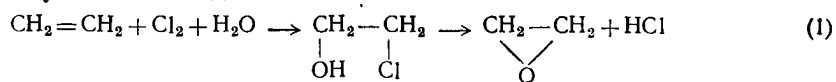
Эпоксиды из нефти. Sherwood P. W., Erdöl Kohle, 8, № 3, 166—171, 1955.

Эпоксиды приобрели большую известность из-за окиси этилена, которая является первым представителем этой группы. В 1954 г. в США было получено свыше 300 000 т окиси этилена. Следующим представителем эпоксидов является окись пропилена, которая во все возрастающем масштабе используется в промышленности.

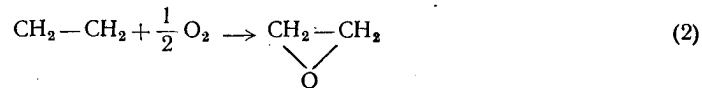
Окись стирола (новый продукт) уже полтора года получают в полупромышленном масштабе, и есть сведения, что ее скоро будут получать в промышленном масштабе. Кроме того, имеются окись бутилена и окись бутадиена, которые занимают небольшое место в нефтехимическом получении эпоксидов. Группа циклических эфиров, названная эпоксидами, выражается формулой, в которой R и R' обозначают водород или группу CH₃:



Наиболее распространенный метод получения эпоксидов основан на превращении соответствующих олефинов в хлоргидрины, из которых отщеплением HCl получают эпоксиды:



Конкурирующим методом является тот, который приобретает в промышленности все большее значение только для получения окиси этилена. Метод основан на прямом каталитическом окислении этилена воздухом:



Других путей для получения эпоксидов в настоящее время нет.

Переработка эпоксидов

В 1952 г. больше 70% окиси этилена, полученной в США при помощи гидролиза, было переработано в соответствующие гликоли. Окись пропилена также перерабатывали по этой реакции в несколько меньшем масштабе.

Окись этилена используется также для производства других химических продуктов. В 1952 г. 72% окиси этилена расходовали на этиленгликоль, 5,9% превращали в акрилонитрил и сравнительно значительную часть использовали для производства этаноламина. К новым областям применения окиси этилена относится получение полиэтиленовых производных, которые используют как неионные моющие средства, эмульгаторы, дисперсионные вещества и прочие поверхностно-активные агенты. Полиоксиэтиленовые эфиры находят применение как мягчители и растворители. Фольга, которая состоит из

смешанных полимеризатов окиси этилена и терефталевой кислоты, обнаруживает интересные свойства.

Следующим представителем гомологического ряда эпоксидов является окись пропилена, которую используют главным образом как сырье для получения пропилгликоля—промышленного хладагента. Важным является также превращение окиси пропилена в *n*-пропиловый спирт, который иначе получается при прямом окислении углеводов в смеси с множеством других продуктов. *n*-Пропиловый спирт получается также как побочный продукт при синтезе из CO и H₂, например на установке в Браунсвилле, которая недавно введена в эксплуатацию.

Новым представителем эпоксидов является окись стирола, которую начали получать в 1953 г. в полувальном масштабе. Непосредственной областью сбыта для окиси стирола является переработка ее в фенилэтиловый спирт—важный промежуточный продукт для парфюмерии. Другой областью использования окиси стирола служит применение его в качестве компонента для лака, электрической изоляции и др. Учитывая большую реакционную способность этого эпоксида, его можно использовать в различных реакциях, например присоединение воды с образованием гликоля, гидрирование в спирт, а также в реакциях присоединения галоидоводородов, цианистого водорода и сероводорода. В промышленности пластмасс можно получить интересные полиэферы при реакции эпоксидов с многоосновными органическими кислотами. Кроме того, возможны смешанные полимеризаты эпоксидов с фенолами или винилхлоридами.

Х л о р г и д р и н н ы й м е т о д

Получение эпоксидов через соответствующие хлоргидрины по уравнению (1) является классическим методом синтеза, который употребляется исключительно для получения окиси пропилена и окиси стирола. Не так давно этим путем получали также основную массу окиси этилена, которая сейчас вытесняется более дешевым методом прямого окисления олефинов. Считают, что в США с середины 1953 до конца 1955 г. производительность по окиси этилена возрастет с 140 000 до 215 000 *т/год*, тогда как выпуск окиси этилена по хлоргидринному методу должен увеличиться с 200 000 до 220 000 *т/год*.

Для получения этиленхлоргидрина из этилена и хлора последний вводят в низ башни, орошаемой водой, а этилен поступает в систему немного выше входа хлора. Этиленхлоргидрин вместе с непревращенным углеводородом непрерывно отводится сверху колонны. Температура поддерживается 40—50°; более низких температур следует избегать.

Соотношение исходного этилена и хлора < 1,5 оказывает определенное влияние на выход этиленхлоргидрина. При соотношении > 1,5 выход этиленхлоргидрина получается больше, но при этом значительно возрастает избыток этилена. Увеличение избытка этилена до 50% позволяет получить выход, равный 95% от теоретического. Главные потери происходят за счет образования побочного продукта—этилендихлорида, для которого трудно найти применение.

Для уменьшения образования этилендихлорида необходимо поддерживать низкую концентрацию хлоргидрина в жидкой фазе на выходе из реактора. Значительный выход этиленхлоргидрина получается только при концентрации до 5%, а при превышении этой концентрации увеличивается образование этилендихлорида. При концентрации продукта > 8% эта побочная реакция протекает интенсивно. Нужно избегать контакта между этиленом и газообразным хлором и обеспечить в реакторе равномерный контакт углеводорода и жидкой фазы. Первое требование выполняется поддерживаем в реакторе достаточного расстояния между двумя потоками. При этом хлор успевает прореагировать с водой до поступления в реакционное пространство газо-

образного этилена. На некоторых установках для смешения хлора и воды предусмотрена предварительная колонна, из которой хлорная вода поступает последовательно в реактор с этиленом. Иногда в качестве реакционной среды применяют раствор гипохлорита натрия. Введение хлора в этот раствор приводит к образованию хлорноватистой кислоты, а также хлористого водорода, который нейтрализуется щелочью.

Для обеспечения тесного контакта между этиленом и жидкой фазой применяли соответствующую насадку. Так, реакцию проводили в стальной башне, которая внутри была футерована слоем резины и кислотоупорным кирпичом. Башня состояла из четырех секций; три верхние секции были наполнены кольцами Рашига, а нижняя свободна. Хлор поступал в самую нижнюю часть, башни, а этилен—в верхнюю. Выход продукта снижался при увеличении количества исходных газов независимо от выбранных условий.

Вода поступала непрерывно в нижнюю часть реактора. Обедненный газ отделялся сверху колонны, проходя через водоотделитель, и очищался в башне промывки, наполненной щелочью; часть газа возвращалась на циркуляцию. Продукт реакции отделялся сверху колонны в виде раствора этиленхлоргидрина в воде с концентрацией 4,5—5%.

Степень чистоты исходного этилена почти не влияла на химическую реакцию. После смешения с циркуляционным газом этилен поступал в колонну с концентрацией 70—75%, однако с успехом можно применять и более низкую концентрацию (до 40%). Присутствие высших олефинов не желательно, так как они также превращаются в соответствующие хлоргидрины, что увеличивает расход хлора и вызывает дополнительные затраты на очистку от примесей. Содержание ацетилена в исходном газе не должно превышать 0,5%. Примесь водорода не желательна ввиду опасности взрыва, поэтому водород должен присутствовать в количествах, не превышающих несколько процентов.

Расход хлора составляет $\sim 2,7 \text{ кг/м}^3$ 97%-ного этилена. Расход воды составляет $60,2 \text{ кг/м}^3$ этилена. В промышленных условиях можно достигнуть выхода этиленхлоргидрина 85—89% от исходного этилена. Выход этилендихлорида составляет 5—8% от превращенного этилена. Однако вследствие потерь этилена общий выход этиленхлоргидрина не превышает 75—80% от теоретического.

По этому способу в значительных количествах получается побочный продукт—этилендихлорид (16 кг на 100 кг окиси этилена), так что от его полезного использования зависит экономичность хлоргидринного способа. Имеются два основных направления для использования этилендихлорида, а именно: а) антидетонационного компонента и б) превращение в винилхлорид отщеплением хлористого водорода. Винилхлорид находит применение для производства пластмасс и искусственного волокна.

Превращение этиленхлоргидрина

В присутствии щелочи этиленхлоргидрин легко гидролизуеться в этиленгликоль. При повышенной температуре образуется окись этилена. В промышленных условиях проводят гидролиз разбавленного раствора, который поступает из колонны для получения этиленхлоргидрина. Применение для гидролиза едкого натра приводит к образованию значительного количества дихлорэтилового эфира. Созданием соответствующего рН раствора можно понизить образование этого побочного продукта и, следовательно, уменьшить потери целевого продукта. Более подходящими реагентами являются карбонаты натрия или кальция (дают преимущественно этиленгликоль) или гашеная известь (приводит к промежуточному образованию окиси этилена). Последний реагент (гашеная известь) применяется также для получения гликоля.

В этом случае превращение этиленхлоргидрина проводится в две ступени. Преимуществом этого способа является использование дешевой щелочи и более высокий выход гликоля, чем при превращении в одну ступень.

Добавку гашеной извести производят в виде водной суспензии с 10% CaO. Для устранения эрозии в последней ступени процесса нужно тщательно очистить гашеную известь от аммиака. Другие примеси гашеной извести, особенно магnezия, благоприятствуют образованию ацетальдегида, что снижает выход окиси этилена. При гидролизе дают небольшой избыток гашеной извести (от теоретической величины) для того, чтобы обеспечить полное выделение окиси этилена и предотвратить создание условий, благоприятствующих коррозии.

Готовая смесь раствора хлоргидрина и гашеной извести поступает в реактор и подогревается паром до 95°. В начальной стадии превращения температуру поддерживают не выше 95° во избежание чрезмерно быстрого выделения окиси этилена, так как это может затруднить проведение процесса вследствие сильного вспенивания и разбрызгивания. Постепенно температуру повышают до 100° для того, чтобы гидролиз полностью закончился. Среднее время гидролиза составляет 15—30 мин.; превращение проводят при слегка повышенном давлении.

Холодильник, установленный на реакторе, возвращает в реактор все пары этиленхлоргидрина, а также основное количество улетучивающихся паров; окись этилена, этилендихлорид и некоторое количество паров не конденсируются. Этот газовый поток, который содержит ~40% окиси этилена, охлаждается до 25—30° и конденсат отделяется от остаточного газа. Обе фазы поступают на различных высотах в первую колонну дистилляции, в которой происходит отделение окиси этилена и воды. Если в этой ступени хотят устранить гидролиз, то работают под вакуумом. Окись этилена, полученную как головной продукт в первой колонне дистилляции, подвергают очистке во второй колонне дистилляции. Общий выход, рассчитанный на этиленхлоргидрин, составляет 90—95%. Расход сырья на 1 кг окиси этилена составляет 0,91 кг этилена, 0,14 кг хлора и 2,0 кг гашеной извести (в пересчете на 100% CaO).

О к и с ь п р о п и л е н а

Промышленный синтез окиси пропилена из пропилена напоминает синтез окиси этилена хлоргидринным методом. Все же имеются некоторые различия, вызванные несколько другими физическими свойствами применяемого сырья (пропилен) и иной реакционной способностью пропилен при образовании хлоргидрина. Прежде всего разделение хлора и олефина при получении пропиленхлоргидрина оказалось труднее, чем при синтезе этиленхлоргидрина.

Было сделано сравнение двух схем процесса: а) в одной реакционной камере и б) в двухкамерном реакторе с циркуляцией. При сравняемых рабочих условиях в последнем получился выход пропиленхлоргидрина, равный 87,5%, причем образовывалось при этом 11% пропилендихлорида и 1,5% дихлоризопропилового эфира. В однокамерной установке выход продукции составлял только 69,2%, причем 21,6% превращенного пропилен получалось в виде пропилендихлорида и 9,2% превращалось в дихлоризопропиловый эфир. Это исследование показало со всей очевидностью превосходство двухкамерной системы для превращения пропилен в его хлоргидрин. В первой камере такой установки хлор растворяется в чистой воде, смешанной с циркуляционной водой, разбавленной пропиленхлоргидрином. После насыщения хлором раствор поступает во вторую камеру, в которую подается пропилен, и происходит реакция между хлором и пропиленом.

Если работать при температурах в пределах 50—60°, то в случае этиленхлоргидрина побочные реакции приобретают значительное развитие. В этих условиях этилендихлорид может уходить в значительных количествах

с отходящими газами из верха колонны, и тогда в реакторе не образуется второй фазы. При превращении пропилена более тяжелый дихлорид не может удаляться таким способом, если работают с сырьем, состоящим из чистого пропилена. Все же дихлорид может быть отделен при превращении в интервале температур 50—60°, если углеводородное сырье содержит не более 45% пропилена. Остальной газ состоит из смеси инертных газов, таких, как метан, этан, пропан, азот. В случае использования пропилена водная фаза не может содержать более чем 0,5 г/л хлора. Из этих данных видно, что невозможно в один проход довести концентрацию продукта до экономически целесообразной величины, и поэтому применяют систему циркуляции, описанную выше. Концентрация пропиленхлоргидрина на выходе из реактора влияет на общий выход продукта сильнее, чем при превращении этилена. При 45° и при концентрации хлора 0,15 г/л с пропиленом получилось 97% конечного продукта, когда концентрацию пропиленхлоргидрина поддерживали в пределах 5 г/л. Если концентрация пропиленхлоргидрина составляла 50 г/л, то выход падал до 89,5%, а при концентрации 70 г/л выход составлял 7%. Понижение температуры до 35° давало незначительное увеличение выхода продукта. Дальнейшее понижение температуры не давало никакого увеличения выхода, а при 15° возникали затруднения в аппаратурном оформлении.

При двухкамерной системе для получения хлоргидрина необходим реакционный объем, равный 1,2 м³/т·сутки. Омыление пропиленхлоргидрина в окись пропилена проводят в условиях, напоминающих образование окиси этилена. При этом можно использовать только гашеную известь, которая содержит ≤ 1% MgO, так как иначе происходит значительное образование пропионового альдегида. Скорость образования окиси пропилена значительно меньше скорости образования окиси этилена (в 10 раз). В случае пропилена образование продукта тормозится продуктами реакции, находящимися в реакционной среде. Поэтому можно ускорить реакцию путем быстрого выделения продукта из системы по мере его образования.

Окись стирола

Синтез окиси стирола также идет с образованием промежуточного галогенгидрина, причем сырьем является стирол. Склонность к полимеризации, характерная для этого вида сырья, определяет условия реакции, применяемые для превращения стирола.

В первой ступени синтеза окиси стирола можно использовать хлор и бром. Бром проводит менее сильное дигалоидирование по сравнению с хлором, и сырой продукт легче может быть превращен в эпоксид. Недостаток этого метода — использование дорогостоящего вида сырья, что ограничивает применение бромгидринного метода.

Превращение стирола в соответствующий хлоргидрин происходит при взаимодействии углеводорода с водным раствором хлора. При этом избегают взаимодействия стирола с элементарным хлором, так как это приводит к образованию стиролдихлорида; поэтому и со стиролом реакционной средой является водная фаза. Применение сильной щелочи или гашеной извести, обычно применяемой при получении окиси этилена и окиси пропилена, исключается при синтезе окиси стирола, если хотят получить удовлетворительные выходы. В этих условиях стиролдихлорид, который содержится в хлоргидринном продукте, превращается в ω-хлорстирол. Последний с большим трудом отделяется от окиси стирола. При применении ацетата кальция в качестве отщепляющего галоидоводород агента превращение в окись стирола может быть проведено с хорошими выходами. Рабочие условия выбирают таким образом, чтобы происходило одновременное превращение в окись стирола как стиролдихлорида, так и хлоргидрина. При этом становится лишней очистка сырого хлорированного продукта. В этих условиях отщепление

галонидоводорода происходит в присутствии уксусной кислоты, а в реакционной фазе продукт нейтрализуется веществом типа карбоната кальция для уменьшения кислотности раствора. В противном случае кислая среда способствует образованию α -фенилэтилового спирта. Рабочие температуры находятся в пределах 70—90°. Повышение температуры $>90^\circ$ приводит к гидролизу атомов хлора в дихлориде с образованием эпоксида. Взаимодействие продуктов реакций с нерастворимой в воде гашеной известью можно осуществить, применяя этиловый спирт в качестве растворителя. Насыщенность спиртовой фазы реагентом, отщепляющим галонидоводород, обуславливается избытком твердого ацетата кальция (растворимость ацетата кальция в этиловом спирте ~ 4 вес. %). Общий выход окиси стирола составляет $\sim 83\%$ от теоретического (исходя из стирола, израсходованного на реакцию).

Непосредственное окисление этилена

В настоящее время непосредственным окислением олефинов получают только окись этилена. Этот способ получения окиси этилена превосходит способ получения окиси этилена хлоргидринным методом. Во всех промышленных установках окислителем при этой реакции служит воздух, катализатором—серебро. Превращение этилена в окись этилена сопровождается незначительным выделением тепла—29,2 ккал/моль. При полном сжигании этилена до углекислого газа и воды выделяется 317 ккал/моль. Эпоксида в этом случае не получается, и побочные реакции не протекают. Поэтому важно не допускать полного сжигания, так как при этом уменьшается выход эпоксида и возникают затруднения, связанные с отводом тепла из реактора. Так, например, при процессе с 50%-ным выходом продукта выделяется 7800 ккал/кг окиси этилена, из которых на полезную реакцию по уравнению (2) падает только 8,1%. При повышении выхода до 65% тепло реакции составляет только 4500 ккал/кг окиси этилена.

Из этих соображений нежелательно присутствие в исходном этилене гомологов этилена, так как их сжигание увеличивает количество тепла реакции без образования полезных продуктов. В присутствии парафинов селективность окисления этилена уменьшается. Наиболее целесообразно применять этилен с чистотой 95—98%.

Нежелательными примесями в исходном углеводородном сырье являются также сера и ацетилен, которые действуют на катализатор крайне разрушающе. Кроме того, ацетилен нежелателен также с точки зрения техники безопасности, и поэтому на практике его стремятся удалить полностью. Это можно осуществить промывкой исходных углеводородов ацетоном, 1,2-диацетилэтаном или диметилформальдегидом, а также частичным гидрированием в этилен.

Соотношение воздух : этилен оказывает большое влияние на превращение. Для хорошей селективности и превращения это соотношение должно быть высоким. Наибольший выход наблюдается при соотношении воздух : этилен 7—8. При более высоком соотношении никакого увеличения выхода окиси этилена не происходит.

Допустимая концентрация этилена обуславливается нижним пределом взрыва, которая составляет 3,4 об. %. В новых промышленных установках значительный выход достигается использованием этилена в двухступенчатом процессе. По этому способу концентрация этилена в каждой ступени не превышает 3%, а общий объем этилена при таком методе составляет 5% от смеси циркуляционный газ+воздух. Один пропуск газа позволяет проводить только ограниченное превращение, если хотят достигнуть наиболее высокой выработки. Вследствие высокого содержания балластного азота можно возвращать только половину газа, после того как выделена окись этилена. Поэтому потери отдуваемых газов составляют $\sim 1/4$ вводимого этилена. Присутствие азота снижает концентрацию кислорода в реакционной системе,

уменьшая, таким образом, скорость образования окиси этилена и увеличивая необходимое время контакта. Учитывая эти недостатки, недавно на опытной установке был испытан метод, при котором в качестве окислителя вместо воздуха использовали 95%-ный кислород. Расход этилена по этому методу составляет 1,1 кг/кг продукта, т. е. такой же, как при окислении воздухом.

Выбор рабочих температур для проведения реакции зависит от активности катализатора и времени пребывания в зоне реакции. При повышении температуры в зоне катализатора селективность быстро падает. Превращение в окись этилена возрастает до тех пор, пока реакции сжигания окиси этилена не начинают протекать быстрее, чем реакции образования окиси этилена. Поэтому для максимального образования окиси этилена необходимы определенные объемная скорость и температура.

Для получения наибольшего выхода стремятся работать при наиболее низких температурах, допустимых при получении окиси этилена. Чем ниже температура, тем больше время пребывания сырья в реакторе, и поэтому практически время пребывания зависит от активности катализатора. Нужно также упомянуть, что оптимальная температура каждого катализатора возрастает с увеличением продолжительности его работы. Во время работы катализатора температура повышается на величину $\sim 20^\circ$. При окислении с воздухом оптимальные температуры лежат в пределах $260\text{--}290^\circ$, а время пребывания изменяется от 1,3 до 4,0 сек. При температуре $> 300^\circ$ вследствие спекания катализатора выявляются дополнительные затруднения, особенно если отсутствуют промоторы или носители для серебра.

Все промышленные установки снабжены реакторами с неподвижным слоем катализатора. Для удаления большого количества тепла, которое выделяется при окислении этилена, необходимо предусмотреть надежную систему отвода тепла из реактора, что сильно удорожает стоимость установки. Поэтому в последнее время особый интерес проявляют к реакторам с подвижным слоем, в которых реакции с ярко выраженным экзотермическим характером протекают весьма эффективно. В настоящее время сооружена опытная установка, использующая этот принцип.

Две недавно сконструированные установки для прямого окисления снабжены реактором с неподвижным слоем. Основанием к применению этого метода послужило следующее: а) склонность к расслоению, которая наблюдается в реакторах с подвижным слоем, неблагоприятно влияет на выход продукта; б) отсутствие истираемости и регенерации катализатора; последнее имеет особое значение при применении дорогостоящих катализаторов синтеза окиси этилена; в) большая пропускная способность.

Напротив, реакторы с подвижным слоем обладают более низкой стоимостью изготовления и имеют больший объем для катализатора, что не допускает местного перегрева и не требует особой прочности частиц катализатора, как это имеет место в случае реакторов с неподвижным слоем.

Обычным типом реактора с неподвижным слоем является тип «Шар и труба», причем катализатор расположен внутри труб, изготовленных из специальной стали, которые снаружи охлаждаются маслом или водой под давлением. Особое внимание нужно обращать на выбор коррозионно-устойчивого материала, соприкасающегося с реакционной фазой. Присутствие ржавчины внутри трубы способствует образованию формальдегида и муравьиной кислоты, а также полному сжиганию этилена.

В реактор с подвижным слоем катализатор проходит по ряду вертикальных, параллельно расположенных трубок. При этом вводится такое избыточное количество катализатора, чтобы сверху уровня трубок образовался слой, обеспечивающий равномерное распределение катализатора по трубам реактора. В качестве теплообменного вещества служит даутерм. Пар, полученный в реакторе, конденсируется в паровом котле—теплообменнике, находящемся вне установки.

Независимо от выбора аппаратуры для проведения реакции окисления продукт реакции содержит всегда очень разбавленную окись этилена, а также непревращенный этилен, азот, углекислый газ и воду. Отделение окиси этилена производится абсорбцией водой, и полученный разбавленный раствор окиси этилена подвергают выпариванию с последующей ректификацией. Если установка используется для получения этиленгликоля, то гидролиз и отделение продукта происходит одновременно. При этом окись этилена абсорбируется из газов реакции 1%-ной серной кислотой. В этих условиях происходит превращение в этиленгликоль. Раствор можно обогащать до содержания гликоля 20%, после чего его удаляют из абсорбера и нейтрализуют NaOH. Концентрирование гликоля производят выпариванием под уменьшенным давлением и последующей ректификацией в вакууме. *Перевод В. Захаренко.*

Очистка сырого бензола под давлением. Nonnenmacher H., Reitz O., Schmidt P., Erdöl Kohle, 8, № 6, 407—411, 1955.

Сырой бензол, получаемый при коксовании каменного угля, содержит, кроме бензола и его гомологов, также ненасыщенные углеводороды (циклопентадиен, стирол, инден, кумарон), сернистые соединения (тиофен), а также фенолы и пиридиновые основания. Поэтому перед использованием—в качестве топлива или в качестве сырья для химической промышленности—сырой бензол должен быть очищен. Эти примеси в бензоле до недавнего времени удалялись в основном обработкой серной кислотой. При этом выход очищенного продукта составлял 80—90% от исходного сырого бензола, при значительном расходе серной кислоты. Получаемый при этом кислый гудрон шел в отвал.

Сырой бензол можно очищать каталитически в присутствии водорода или газов, богатых водородом. Исследования по каталитической очистке были проведены с сырым бензолом, полученным из газа коксования, и при перегонке каменноугольной смолы.

Выход очищенного продукта после такой очистки под давлением составляет 97,5—98 вес. % от сырого бензола. Очистку сырого бензола гидрированием можно проводить в интервале давлений 10—100 ат, например при 40 ат. При более низких давлениях можно достигнуть того же эффекта, если незначительно повысить температуру или, соответственно, уменьшить объемную скорость. При этом уменьшается вероятность гидрирования ароматических углеводородов. Применение более низкого давления уменьшает капитальные затраты на оборудование и эксплуатационные расходы.

В качестве газа для гидроочистки, кроме водорода, применяют светильный газ или другую смесь окиси углерода и водорода, которая получается при газификации твердого топлива (водяной газ). Газ предварительно очищают от кислорода, сернистых соединений и окислов азота.

В 1931 г. в Людвигсгафене был проведен опыт по каталитической очистке 330 т сырого бензола. Свойства исходного сырого бензола и результаты очистки показаны в табл. 1.

Выход очищенного продукта составлял 98%.

Несмотря на явное преимущество каталитической очистки перед сернокислотной, этот метод в 30-х годах не мог быть внедрен в промышленность, так как работы с пропуском газов и паров под давлением находились еще в стадии разработки. Кроме того, в то время требования к качеству продукта удовлетворялись старым методом сернокислотной очистки.

Особенно интересным является очистка высококипящих бензольных фракций. С возрастанием температуры кипения сырого бензола увеличивается содержание ненасыщенных и разветвленных углеводородов, и поэтому потери при сернокислотной очистке тем больше, чем выше кипят фракции. При очистке под давлением высокий выход очищенного продукта получается также при очистке сольвент-нафты и тяжелого бензола.

Таблица 1

ОЧИСТКА СЫРОГО БЕНЗОЛА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Показатель	Сырой бензол	Сырой бензол, очищенный под давлением
Удельный вес при 15°	0,855	0,847
Начало кипения, °С	65	—
Разгонка, об. %:		
до 80°	10	—
до 100°	65	—
до 170°	99	—
Бромное число, г/100 мл	30	—
Сера, вес. %	0,35	0,002
Содержание смолистых веществ по серно-кислотному методу	—	<1 (норма в то время=3)

В предварительных опытах по очистке высококипящих бензольных фракций прежде всего обнаружена связь между химическими свойствами, а именно между бромным числом и интервалом кипения конечного продукта и давлением процесса. С применяемыми в то время катализаторами оказалось целесообразно для фракции, кипящей до 220°, выбрать рабочее давление 40 ат, если бромное число было < 40; для сырья с бромным числом от 40 до 50 необходимое давление составляло ~100 ат и для сырья с еще более высоким бромным числом — около 200 ат.

При каталитической очистке сырого бензола, прежде всего при обработке высококипящих фракций, нужно принять меры для устранения полимеризации ненасыщенных соединений сырого бензола, таких, как инден, и тем самым предотвратить образование пробок в подогревательных трубах. Это предусматривает включение в схему установки испарителя, из которого удаляются образовавшиеся продукты полимеризации. Другим путем является применение катализатора, работающего при низкой температуре, ~ 200°. Над этим катализатором происходит насыщение водородом сырья, склонного к полимеризации.

В конце 1933 г. был проведен еще один опыт в Людвигсгафене, при котором было очищено ~2000 т различных средних и тяжелых бензолов, кипящих в пределах 180—225° удельного веса от 0,889 до 0,945 с бромными числами от 30 до 70. На основании предварительных опытов было выбрано давление 200 ат. Общий выход продукта составлял 98%. Однако даже эти успешные результаты не привели к промышленному внедрению этого метода. В этом большую роль сыграло отсутствие сырья, которое использовалось для других целей.

Промышленные установки

После тщательных предварительных опытов, которые были предприняты вскоре после войны, в 1950 г. фирма Шольвен Хеми пустила в эксплуатацию первую промышленную установку по очистке сырого бензола под давлением на заводе в Гельзенкирхен-Буер. Сырой бензол очищался при 350° и давлении водорода 60 ат в присутствии катализатора.

Производительность установки составляет в настоящее время 20 000 т/мес сырого бензола.

В 1952 г. фирмой Харпенер Бергбау начато строительство промышленной установки по очистке под давлением, которая перерабатывает сейчас ~6000 т/мес сырого бензола.

В Шольвене и Харпене по этому методу под давлением 50—60 ат очищается $\sim 2/3$ бензола, получаемого на рурских коксовых печах. Очищенный продукт не требует никакой последующей обработки; его можно применять как моторный бензол или перерабатывать при помощи дистилляции на химические продукты, чистые ароматические углеводороды и технический бензол. Из очищенного продукта получают бензол, толуол, ксилолы, а также специальные тяжелые бензолы и бензолы для растворов с высокой степенью чистоты. С пуском современной непрерывно действующей установки для дистилляции бензола в Гельзенкирхене получают чистый бензол с температурой замерзания $+5,35^\circ$, показателем преломления 1,5009 и содержанием серы < 10 мг/кг с выходом 97% от исходного бензола.

Установки в Шольвене и Харпене снабжались водородом высокого давления, который получался после разделения коксового газа в установке Линде. Этот водород в Шольвене использовали в больших количествах и для других целей. На этих установках чистому водороду было отдано предпочтение перед коксовым газом, хотя применение коксового газа для очистки в 1951 г. в Шольвене привело к успешным результатам. При сооружении установки для очистки бензола под давлением в Харпене учитывали относительно большую мощность установки, а также использовали чистый водород. Аппаратура высокого давления была установлена для того, чтобы иметь возможность перерабатывать другие фракции смолы.

Установки для отдельных коксовых печей и газовых заводов

Для установок очистки бензола под давлением производительностью < 5000 т/мес сырого бензола сооружение отдельной установки получения водорода является неэкономичным. Поэтому для очистки применяют более дешевые газы, содержащие водород, такие, как коксовый, светильный или газ синтеза аммиака.

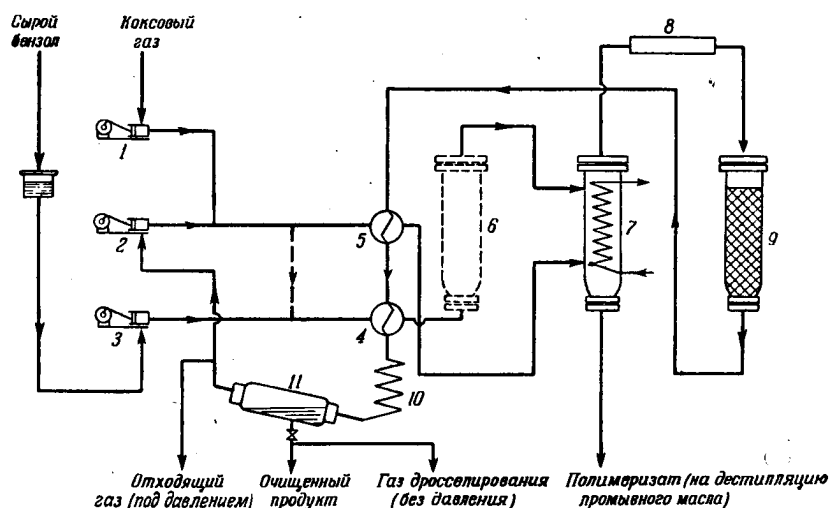
Опыты по очистке различных сырых бензолов коксовым или светильным газом при общем давлении ~ 40 ат (соответствующем парциальному давлению водорода ~ 20 ат) показали, что получается очищенный бензол, отвечающий техническим условиям. По стабильности и глубине очистки при применении коксового газа выделяемые продукты аналогичны продуктам, которые получают при очистке водородом. Фирма Лурги успешно применяла коксовый и светильный газ для очистки бензола, а также бензинов, полученных при газификации под давлением. Эта фирма приступила к строительству установки в Южной Африке для переработки бензинов, получаемых при газификации каменного угля под давлением, а в 1953 г. начала строить установку на 500 т/мес сырого бензола в Нюрнберге.

Отсутствие установки для получения водорода и применение аппаратуры среднего давления снизило стоимость установки. Экономические расчеты показали, что установка для очистки под давлением, работающая при 40 ат с коксовым газом, может быть рентабельна даже при производительности 250—500 т/мес. Поэтому возможно осуществить сооружение установок для очистки под давлением на отдельных коксовых и газовых заводах. В различных городах Западной Германии строятся в настоящее время установки такого рода.

Схема процесса очистки с коксовым газом отличается незначительно от схемы очистки с водородом (рис. 27).

Коксовый газ сжимается газовым компрессором 1 до рабочего давления 35 ат и смешивается с циркуляционным газом на нагнетательной стороне циркуляционного насоса 2. Смешанный газ после подогрева в теплообменнике 5 до температуры 200° поступает в испаритель 7. Сырой бензол нагнетается сырьевым насосом 3 в систему, находящуюся под давлением, и подогревается

в теплообменнике 4. Подогретый сырой бензол, прежде чем поступить в испаритель 7, входит в жидком состоянии в печь полимеризации 6, в которой он находится более или менее длительное время. Назначение печи полимеризации — отделение соединений, легко полимеризующихся при подогреве и отлагающихся в испарителе. В испаритель поступает смесь газа и сырого бензола, что снижает парциальное давление бензола и вызывает его частичное испарение. Для дальнейшего испарения бензола в испаритель вводится извне дополнительное количество тепла. При этом температура и количество газа регулируются так, чтобы небольшие количества высококипящих соединений,



Р и с. 27. Схема очистки сырого бензола под давлением с коксовым газом.

1 — компрессор коксового газа; 2 — циркуляционный газовый насос; 3 — сырьевой насос для сырого бензола; 4 и 5 — теплообменники; 6 — печь полимеризации; 7 — испаритель; 8 — предварительный подогреватель; 9 — колонна очистки; 10 — холодильник; 11 — сепаратор продукта.

способных осаждаться на катализаторе очистки, удалялись бы в жидком виде из испарителя. Этот шлам содержит небольшое количество (несколько процентов) низкокипящих соединений. Последние отгоняются от шлама и возвращаются в процесс. Для дистилляции шлама можно применять отдельную дистилляционную колонну или же использовать колонну, предназначенную для получения бензола. Количество остатка, не возвращаемого на очистку, составляет $< 0,5\%$ от сырого бензола.

Смесь газа и углеводородов из испарителя проходит теплообменник, через который проходят также продукты, выходящие из колонны очистки 9, или направляются в подогреватель 8, нагреваемый электричеством или газом до температуры 320° , из которого продукты поступают в колонну очистки 9. Последняя представляет собой шахтную печь, изолированную изнутри и снаружи и загруженную формованным катализатором. Сырье проходит сверху вниз.

Продолжительность работы катализатора зависит от рабочих условий и колеблется в пределах года и выше. Активность катализатора уменьшается вследствие образования на его поверхности продуктов полимеризации. Для восстановления активности катализатора необходима его регенерация.

Газы и пары, отходящие из колонны очистки, отдают свое тепло в теплообменнике и полностью охлаждаются в холодильнике 10, так что практически весь очищенный продукт оживается. В сепараторе 11 разделяется жидкий очищенный продукт и газ. Часть газа для поддержания необходимого парци-

ального давления водорода выводится из процесса. Этот отходящий газ, который может быть отобран под рабочим давлением процесса, имеет более высокую теплотворную способность, чем коксовый. Наряду с небольшими количествами бензола он содержит сероводород и поэтому должен быть обессерен, если его хотят применить в качестве бытового газа.

Очищенный продукт из сепаратора 11 сбрасывается, причем при этом выделяется значительное количество газов, растворенных в продукте. Эти газы сброса, насыщенные бензолом, целесообразно пропустить через установку для улавливания бензола. Очищенный продукт после сброса давления в небольшой колонне подвергается подогреву при пониженном давлении для выделения растворенного сероводорода.

Использование водорода или коксового газа для очистки

При применении коксового или светильного газа на катализаторе протекает реакция очистки сырого бензола с небольшим выделением тепла, а также превращение отдельных компонентов коксового газа со значительным выделением тепла (гидрирование газообразных олефиновых углеводородов, свободного кислорода и частично окиси углерода). Выделяющееся при этом тепло реакции можно использовать путем теплообмена с сырьем, поступающим на очистку. Так как в зависимости от состава коксового газа расходуется значительная часть водорода, содержащегося в нем, а с отходящими газами уходит заметное количество водорода, то в случае применения коксового газа расход последнего возрастает по сравнению с применением чистого водорода. Стоимость коксового газа, применяемого для очистки сырого бензола (с учетом относительно высокой стоимости отходящего газа), все же значительно ниже, чем стоимость чистого водорода. Это видно из следующего примера. При очистке с водородом расход газа для очистки в промышленных условиях составляет 50—60 m^3/t сырого бензола (включая водород, уходящий с газами сброса и потери). При очистке с коксовым газом необходимо значительно большее количество последнего; например, при общем давлении 45 ат и содержании 55% водорода в коксовом газе расход на 1 t сырого бензола составляет 225 m^3 . Приблизительно $\frac{2}{3}$ этого количества газа отдувается при давлении процесса в виде избыточного газа, теплотворная способность которого выше теплотворной способности исходного коксового газа. При дросселировании очищенного продукта из системы получается еще небольшое количество отходящего газа с высокой теплотворной способностью. Следовательно, стоимость коксового газа меньше, чем стоимость водорода.

К недостаткам применения коксового газа следует отнести более высокую стоимость сжатия коксового газа, а также дополнительные затраты на обессеривание отходящего газа. Количество газа, которые циркулируют в системе, в обоих случаях одинаковы.

Таким образом, целесообразность и возможность применения водорода, коксового газа или какого-нибудь другого газа, богатого водородом, является скорее экономическим вопросом, который должен быть решен с учетом местных условий. Для небольших установок более правильным является использование коксового газа. Для более крупных установок использование коксового или подобного газа может представлять интерес, если газ для очистки можно использовать из газовой сети, находящейся под давлением, а избыточный газ можно возвращать обратно в сеть. В этом случае стоимость сжатия газа для очистки значительно снижается. Напротив, применение чистого водорода имеет то преимущество, что его нужно меньше по отношению к сырью и что при одинаковом общем давлении в производстве могут быть переработаны и другие, в частности, более высококипящие виды сырья, чем при применении коксового газа. Это на установках большого масштаба имеет решаю-

щее значение. Продукты, которые получаются с различными газами, отличаются незначительно, если выбраны правильные рабочие условия. Это видно из результатов очистки одного и того же сырого бензола, который очищали и коксовым газом и водородом (табл. 2).

Таблица 2

СВОЙСТВА СЫРОГО БЕНЗОЛА И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ С КОКСОВЫМ ГАЗОМ И ВОДОРОДОМ

Показатель	Сырой бензол	Очистка под давлением	
		с коксовым газом при 40 ат = 18 ат Н ₂ ^{а)}	с водородом при 20 ат = 16 ат Н ₂ ^{а)}
Удельный вес при 15°	0,879	0,876	0,876
Начало кипения, °С	78	—	—
Перегоняется, об. %:			
до 100°	64	—	—
до 180°	95	—	—
Конец кипения, °С	203	—	—
Бромное число, г/100 мл	13	0,06	0,06
Содержание смолистых веществ (серно-кислотный метод)	—	0,4	0,25
Содержание неароматической части, об. %	1,5	2,0	2,0
Содержание серы, вес. %	0,38	0,003	0,002
Активная сера	—	0	0
Серя в меркаптанах	—	0	0
Тиофены в бензольной фракции, вес. % . .	—	< 0,001	< 0,001

а) Парциальное давление водорода.

В обоих случаях выход продукта гидрирования составляет > 97 вес. % от исходного сырого бензола. В случае применения коксового газа учитывается также бензол, выделенный из отходящих газов.

При очистке с коксовым газом ввод свежего газа и сброс части циркуляционного газа производится таким образом, чтобы парциальное давление водорода не опускалось ниже 18 ат. Для этого необходимо ~300 л коксового газа (содержащего 58% Н₂ и 6% СО) на 1 кг сырого бензола.

Из данных, приведенных выше, очевидно, что при очистке с коксовым газом ненасыщенные соединения сырого бензола полностью прогидрированы и что полученный продукт практически свободен от сернистых соединений, а образование неароматических соединений, например циклогексана, незначительно.

Другие виды сырья

На многих установках, кроме бензола, подвергают очистке также бензины, полученные при полукоксовании или при газификации угля под давлением, поэтому следует упомянуть, что этот способ пригоден и для очистки этих бензинов. Здесь будут отмечены только результаты опытов с бензином, полученным при полукоксовании каменного угля.

В зависимости от выбора условий гидрирования получают очищенный продукт, свойства которого изменяются в пределах, указанных в табл. 3.

Таблица 3

ОЧИСТКА БЕНЗИНА ПОЛУКОКСОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Показатель	Исходный бензин полукоксования	Очищенный бензин полу- коксования
Удельный вес при 15°	0,753	0,740—0,750
Начало кипения, °С	46	—
Перегоняется, об. %:		
до 80°	26	—
до 100°	60	—
95% выкипает до, °С	170	—
Конец кипения, °С	~190	—
Бромное число, г/100 мл	90	0,1—1,5
Фенолы, вес. %	1,4	—
Содержание серы, вес. %	0,2	0,005—0,070

Пределы кипения очищенного продукта отличаются незначительно от пределов кипения исходного сырья.

З а к л ю ч е н и е

Пригодность каталитической очистки под давлением сырых бензолов доказана на практике, а очищенный продукт обладает особо высоким качеством. В зависимости от местных условий процесс можно проводить под более высоким или более низким давлением, с водородсодержащими газами или с чистым водородом. Из работающих установок наибольшую производительность имеет установка с производительностью 20 000 т/мес. Экономически целесообразны также и маленькие установки с производительностью 500 т/мес. На основе этого метода построен ряд установок. В США также приступили к строительству установки для очистки бензола под давлением.

В. Захаренко.

Новейшие результаты исследования гумусов. Welte E., Ang. Chem., 67, № 5, 153—155, 1955.

Находящиеся в почве отмершие органические вещества обозначают общим термином «гумус». Этот термин охватывает группы самых разнообразных органических веществ, для которых возможна дальнейшая химическая классификация. Среди них особое значение имеют гуминовые вещества—группа соединений неизвестного строения, отличающихся одним общим показателем—темной окраской, типичной для гумуса (аналогичные спектры абсорбции). Гуминовые вещества обладают различной растворимостью в ряде водных экстрагирующих реагентов, особенно дающих щелочную реакцию, или в щелочных солях, из которых при добавке кислоты выпадают гуминовые кислоты.

На основании этого свойства возможна их дальнейшая классификация.

Среди гуминовых веществ важную роль играют гуминовые кислоты, растворимые в щелочи и высаживаемые кислотами. Эти соединения, образовавшиеся в почве в результате химических или биохимических реакций, имеют характерное для данной почвы распределение. На основании колориметрических характеристик можно судить о плодородности почвы.

Определение гуминовых кислот на основании спектров абсорбции

При исследовании спектров абсорбции гуминовых кислот, экстрагированных из почвы и подвергнутых очистке, различают два типа: бурюю гуминовую кислоту и серую. Оба типа характеризуются показателями цвета. При изучении многочисленных спектров абсорбции для серийного определения типа кислот были выбраны волны длиной 472 и 664 мμ, измеренные при этой длине волны экстинкции E_4 и E_6 использовали для вычисления показателя цвета

$$Q^{4/6} = \frac{E_4}{E_6}.$$

У бурых гуминовых кислот значение $Q^{4/6}$ соответствует 5—5,5, а у типичных серых гуминовых кислот 2,2—2,8. В случае серой гуминовой кислоты показатель цвета в значительной степени зависит от содержания азота: с увеличением содержания азота наблюдаются более низкие значения. Оба типа кислот редко встречаются в природе в чистом виде. Обычно приходится иметь дело со смесями, которые в зависимости от значения $Q^{4/6}$ содержат более значительное количество серой или бурой гуминовой кислоты. Если измеренное значение превышает предел, указанный для бурой гуминовой кислоты, то это свидетельствует о присутствии гуминовых веществ, не высаживаемых кислотой. Так как гуминовые кислоты при достаточном разбавлении подчиняются закону Ламберта — Бера, то $E = kcd$, а при постоянной толщине слоя $E = kc$. Для ряда гуминовых кислот были измерены коэффициенты экстинкции (значения k) и математически сформулирована зависимость между этими значениями и значением $Q^{4/6}$. Коэффициенты экстинкции (затухания) k_4 ($\lambda = 472$ мμ) можно определить по уравнению

$$k_4 = \frac{a}{b - \frac{1}{Q^{4/6}}}$$

где a и b — константы вещества.

Найдены следующие предварительные значения этих констант (которые должны быть еще проверены для получения абсолютных значений):

$$a = 9,71 \cdot 10^{-3}; \quad b = 0,776.$$

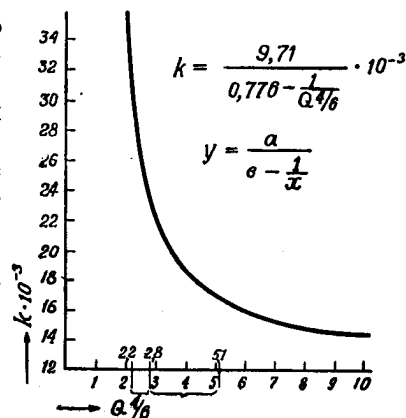
С учетом этих значений можно построить кривую, характеризующую зависимость между коэффициентом экстинкции k_4 и показателем цвета $Q^{4/6}$ (рис. 28).

Таким образом, возможно на основании измерения значения $Q^{4/6}$ непосредственно колориметрически определить концентрацию гуминовой кислоты. Для определения концентрации выведено уравнение

$$c = mE_4 - nE_6,$$

где $m = \frac{a}{b}$, $n = \frac{1}{a}$ (c выражено в миллиграммах гуминовой кислоты на 100 г сухой массы).

Таким образом, на основании измерения двух экстинкций при двух волнах различной длины возможно одновременно определить цветовой тип и концентрацию гуминовой кислоты. Для упрощения техники измерения сконструирован новый специальный колориметр, позволяющий выполнять большое количество серийных анализов.



Р и с. 28.

Горизонт	Гуминовые кислоты, цветовой тип Q ^{4/6}	Концентрация с. %	Начальные стадии, цветовой тип Q ^{4/6}	Концентрация с. %
A ₀	5,40	5,09	12,96	0,43
A ₁	2,99	1,33	15,20	0,03
A ₂	2,88	0,49	13,70	0,02
B ₁	3,17	3,40	9,14	0,49
B ₂	3,20	0,72	11,00	0,27
B/C	3,58	0,17	—	0,06

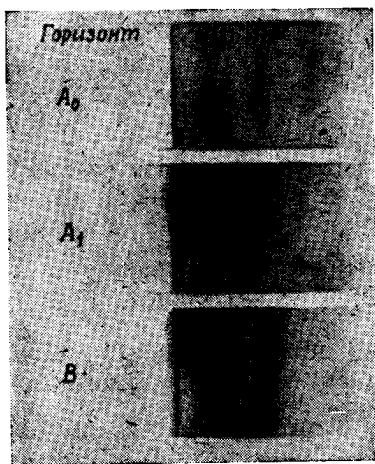
В качестве примера серийного измерения в таблице приведено распределение гуминовых кислот и начальных стадий гуминовых кислот в подзолистой почве (профиль Кнезбек).

Таким образом, в горизонте A₁ и A₂ преимущественно находятся серые гуминовые кислоты, тогда как в горизонте A₀ преобладают бурые гуминовые кислоты, количество которых вновь увеличивается после прохождения через горизонт размыва.

Этот отмечаемый в профиле эффект разделения в значительной степени зависит от различной электролитической чувствительности обоих цветовых типов.

Разделение путем электрофореза

Исходя из различного распределения бурых и серых гуминовых кислот в одной и той же почве и наличия смесей обоих типов в отдельных горизонтах, были сделаны попытки дальнейшего разделения гуминовых кислот. Подобное разделение удалось осуществить путем электрофореза (рис. 29). При этом бурая гуминовая кислота, преобладающая в горизонте A₀ подзолистого профиля, дала две фракции цвета охры, тогда как серые гуминовые кислоты, преобладающие в горизонте A₁ и A₂ были разделены даже на 3 фракции. Непереместившаяся фракция в этом цветовом типе и фракция с наиболее низкой скоростью перемещения имели цвет умбры со слабо фиолетовым оттенком. Фракция с наибольшей скоростью перемещения имела коричневую окраску. В горизонте B все фракции обоих цветовых типов перекрывались между собой.



Р и с. 29. Электроферограмма гуминовых кислот из подзолистой почвы.

Результаты исследований путем электрофореза показывают, что принятая до сих пор на основании спектрофотометрических измерений однородность бурых или серых гуминовых кислот не соответствует действительности. Таким образом, следует предположить, что при естественном образовании того или другого цветового типа существуют параллельно и одновременно протекающие частичные процессы, приводящие к комплексу, который представляет собой самостоятельный цветовой тип.

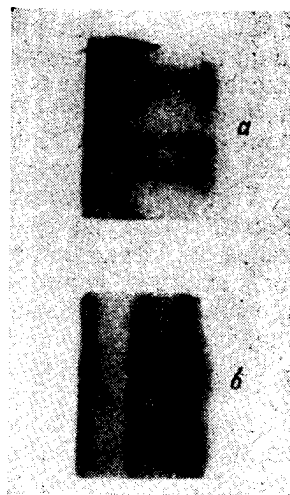
Исследование синтетических гуминовых кислот

В прежних работах была высказана точка зрения, что природные гуминовые кислоты, как правило, состоят из различных мономерных структурных элементов, обладающих одинаковыми химическими свойствами.

Представлялось целесообразным изучить это интересное положение на синтетических гуминовых кислотах с учетом того факта, что при синтезе гуминовой кислоты можно исходить из одинаковых мономеров. В качестве исходных веществ служили полифенолы, главным образом пирокатехин и гидрохинон. В щелочной среде эти соединения быстро окисляются с поглощением кислорода и частичным разрывом кольца. Одновременно происходит поликонденсация, которая при образовании связей по трем осям координат ведет к получению гуминовых кислот. Исследование этих синтетических гуминовых кислот путем электрофореза показало, что, как и для природных серых гуминовых кислот, здесь также можно различить три фракции (рис. 30).

Таким образом, была подтверждена найденная абсорбционно-спектрографическим путем идентичность этого синтетического вещества с природными серыми гуминовыми кислотами. Кроме того, было установлено, что синтетические гуминовые кислоты весьма пригодны для объяснения механизма образования природных гуминовых кислот.

Была также сделана попытка изучить влияние азота на различные фракции синтетической серой гуминовой кислоты. Как уже было установлено, при содержании азота в серой гуминовой кислоте спектр смещается в сторону красного цвета, что внешне определяется по фиолетовому оттенку окраски и смещению значения $Q\ 4/6$ (см. рис. 28). На электроферограмме (рис. 30) видно, что азот оказывает влияние только на среднюю фракцию; первая и третья фракции не обнаруживают никаких изменений.



Р и с. 30. Электроферограмма гуминовых кислот из гидрохинона.
а — с азотом; б — без азота.

Механизм образования гуминовых кислот

Данные о наличии серых и бурых гуминовых кислот в различных типах почв и исследования синтетических гуминовых кислот на базе полиоксифенола показали целесообразность тщательного изучения условий образования и структуры гуминовых кислот. Ниже приводятся полученные до сих пор частичные данные по кинетике реакции и механизму образования связей. Предварительные опыты были проведены в 1946 г. с помощью ультрацентрифуги. Однако в поле силы тяжести $\sim 200\ 000\ g$ не наблюдалось седиментации. Это свидетельствует о том, что гуминовые кислоты не являются высокомолекулярными, но во всяком случае имеют более высший молекулярный вес, исходя из представлений Штаудингера.

На основании этих опытов был сделан вывод о ярко выраженной полидисперсности и о сферической форме частиц гуминовой кислоты. Применяемые в химии низкомолекулярных соединений классические способы определений молекулярного веса оказались непригодными в случае некристаллизующихся гуминовых кислот. Попытались подобрать соответствующие твердые растворители, чтобы достигнуть желаемой цели путем определения понижения температуры плавления. Вполне пригодной для этой цели оказалась мочеви́на. В результате многочисленных измерений был определен

молекулярный вес частиц ~ 1000 . Молекулярный вес частиц, вычисленный на основании измерений вязкости в различных растворителях, соответствовал 700—800. При определении молекулярного веса частиц при помощи коэффициентов диффузии в специально разработанной аппаратуре были найдены значения между 600 и 800. Кроме того, были проведены определения эквивалентного веса на гуматах бария, дополненные определениями метоксильных групп. Для синтетических гуминовых кислот на базе хинона было найдено среднее значение эквивалентного веса 124.

На основании этих данных о величине частиц и эквивалентном весе, а также о неоднородности синтетических гуминовых кислот была сделана попытка объяснить принцип соединения отдельных мономеров при образовании гуминовых кислот. С этой целью проведены многочисленные измерения окисления и поглощения кислорода в замкнутой системе. По расходу кислорода можно было определить скорость окисления и графически представить порядок реакции. Полученные данные в свою очередь позволяли судить о количестве структурных элементов, вступающих в реакцию.

Интересно отметить, что в процессе самоокисления полифенолов под действием воздуха при щелочной реакции происходит разрыв кольца. После окончания реакции наряду с углекислотой обнаруживаются также щавелевая кислота и некоторое количество уксусной кислоты. Предполагается участие продуктов расщепления в синтезе гуминовой кислоты, причем это участие, повидимому, начинается с разомкнутой в результате окисления цепи C_8 бензольного кольца. Кроме того, в синтезе должны принимать участие другие лабильные промежуточные продукты самоокислительной деструкции.

Реакционноспособные продукты расщепления должны оказывать влияние на поликонденсацию, происходящую одновременно с самоокислением. По мнению авторов, эти продукты расщепления оказывают ингибирующее действие на процесс соединения отдельных мономеров, чем и объясняется сравнительно низкий молекулярный вес частиц. Кроме того, становится понятным, почему, несмотря на наличие однородных исходных веществ, гуминовые кислоты, получаемые на базе хинона, имеют неоднородный состав, о чем свидетельствуют результаты электрофоретических исследований. Различные скорости перемещения в электрическом поле в сочетании с различной окраской указывают, что отдельные фракции, несмотря на известное химическое сродство, представляют собой высокомолекулярные соединения с различными физическими свойствами и различным составом. Способность гуминовых кислот к кристаллизации объясняется тем, что соединение 8—10 бензольных колец, образующих молекулы гуминовой кислоты, происходит чрезвычайно быстро и пространственно неравномерно. В результате этого невозможно образование пространственной решетки из данных колец.

Хотя о фактическом механизме реакции образования природной гуминовой кислоты не имеется никаких точных данных, однако все же установлен ряд отдельных процессов, которые ясно свидетельствуют о значении гуминовых веществ в почве с точки зрения их отношения к биологической фазе и к высшим растениям. Кроме того, успехи в области колориметрического определения гумусов позволяют более подробно заняться вопросами классификации и генетики почв и объяснить ход процессов образования последней. Это должно иметь особое значение для почв тропических стран; о содержании гумусов в этих почвах имеется пока очень мало данных.

Перевод А. Фальковской.

Разделение простых фенолов хроматографией на бумаге. Schleeße D., *Verg. p. n. s. t.*, 36, № 5/6, 78—79, 1955, библиограф. 7 назв.

Цель настоящей работы—исследование хроматографического разделения на бумаге простых фенолов, а также фенольных фракций, получаемых при перегонке.

Хроматография фенолов на бумаге неоднократно описывалась различными авторами. Так, Хосфельд и др. разделяли фенолы после присоединения их к азодериватам. Как растворитель для красящего вещества фенилазобензолсульфофосфорной кислоты применяли водный этилметилкетон или 2%-ный содовый раствор (1 : 1) втор-бутанола. Эванс и др. применяли в качестве растворителя смесь бутанол—пиридин—поваренная соль и в качестве проявителя диазотированную сульфаниловую кислоту. Бартол и др. разделяли хроматографией смеси высших фенолов, применяя в качестве растворителя воду, содержащую CO_2 , и в качестве проявителя 1% FeCl_3 и 1% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$.

В описываемой работе при поисках метода хроматографии на бумаге метод Хосфельда оказался непригодным, так как по этому способу в большинстве случаев наряду с моноазосоединениями образуются диазосоединения с весьма высоким значением R_f (мера скорости передвижения вещества). Недостатком двух других способов является слишком высокое значение R_f . Выяснилось, что для свободных низших фенолов подходящим растворителем, дающим приемлемое значение R_f , может быть система бензол—циклогексан.

Для получения представления о значениях R_f хроматографировали стандартные растворы фенолов. Для этого брали 0,6 мг фенолов и в качестве растворителя для низших фенолов применяли смесь бензол—циклогексан с добавкой 1%-ного метанола в соотношении 1 : 12, а высшие фенолы давали наилучшие значения R_f с 1%-ным метанолом при соотношении 1 : 10. Оказалось, что для низших фенолов ввиду высокой упругости их паров процесс может продолжаться не более 4 час. При большей продолжительности процесса эти вещества не могут быть обнаружены. Высшие фенолы можно хроматографировать до 6 час., однако они дают хорошие значения R_f уже через 4 часа. В качестве проявителя также применяли диазотированную сульфаниловую кислоту.

Для этих опытов с чистыми фенолами были взяты девять низших фенолов (фенол, *o*-, *m*- и *p*-крезолы, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- и 3,5-диметилфенолы) и десять высших (пирокатехин, резорцин, 4- и 5-оксигидринденны, 3-метил-5-этилфенол, изопсевдокумол, 4-трет-бутилфенол, гваякол, α - и β -нафтолы).

В результате этих опытов получены схематические хроматограммы и составлена табл. 1, из которых видно, что *o*-, *m*- и *p*-крезолы могут быть обнаружены в их смеси. Равным образом хорошо опознаются α - и β -нафтолы. Труднее различать диметилфенолы. Проявители лучше действуют на свежеприготовленные растворы. В табл. 1 помещены также для всех взятых фенолов их точки кипения при 760 мм рт. ст., значения R_f и цвета, полученные при проявлении.

Таблица 1

РАСТВОРИТЕЛЬ БЕНЗОЛ—ЦИКЛОГЕКСАН (1 : 12)

№ п/п	Вещество	Т. кип., °С	R_f	Цвет
1	Фенол	181	0,12	Желтый
2	<i>o</i> -Крезол	190	0,49	Красный
3	<i>m</i> -Крезол	200	0,27	Цвета охры
4	<i>p</i> -Крезол	201	0,30	Фиолетовый
5	2,3-Диметилфенол	218	0,68	Бурый
6	2,4-Диметилфенол	211	0,69	Розовый
7	2,5-Диметилфенол	211	0,6	Красный
8	3,4-Диметилфенол	226	0,47	Фиолетовый
9	3,5-Диметилфенол	220	0,51	Бурый

84 ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО И ПРОДУКТЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Вещество	Т. кип., °С	R _f	Цвет
Растворитель бензол—циклогексан (1 : 10)				
10	Пирокатехин	245,5	0,01	Зеленовато-бурый
11	Резорцин	276,5	0,00	Желтый
12	4-Оксигидринден	245	0,69	Красный
13	5-Оксигидринден	251	0,57	Фиолетовый
14	3-Метил-5-этилфенол	233,5	0,70	Цвета охры
15	Изопсевдокумол	230,5	0,85	То же
16	4- <i>трет</i> -Бутилфенол	246	0,68	Фиолетовый
17	Гваякол	205,5	0,64	Цвета охры
18	α-Нафтол	282,5	0,30	Фиолетовый
19	β-Нафтол	288	0,21	Красный

По окончании этих предварительных опытов хроматографировали в порядке повышения точек кипения фенольные фракции, полученные при перегонке фенольных экстрактов из воды полукоксования торфа на заводе полукоксования торфа.

Наносимые (на бумагу) вещества растворяли в бензоле. В этом случае имели дело с системой многих компонентов и количество наносимого вещества было увеличено до 0,2 мг. При изготовлении диаграмм пользовались описанными выше растворителями: для низших фенолов, кипящих до 135°/40 мм, смесью бензол—циклогексан (1 : 12) с добавкой 1%-ного метанола; для высших фенолов с точкой кипения >135°/40 мм с теми же растворителями (1 : 10) с добавкой 1%-ного метанола. Продолжительность процесса 4 часа. На хроматограмме обнаружена разница для различных фракций. Точки кипения фракций при 40 мм рт. ст. даны в табл. 2.

Таблица 2

№ фракции	Т. кип., °С	№ фракции	Т. кип., °С	№ фракции	Т. кип., °С
51	99,5	112	119	203	133—145
52	99,5—105	123	121	207	149
103	104—105	126	122	226	156—158
104	105—113	127	123—124	320	163
105	113—114	128	124—129	327	170—171
111	118	129	130—132	328	171—174

Эти опыты помогли установить, что примененный метод является весьма подходящим для исследования отдельных фенольных фракций и дает существенное дополнение к фракционной перегонке. Идентификация и количественное определение отдельных компонентов было возможно путем контрольных определений чистых веществ.

Для опытов применяли бумагу 2043 b, которая дала наилучшее разделение по сравнению с другими бумагами. Во избежание образования вытянутых и других дефектных пятен применяли предварительное опрыскивание бумаги из пульверизатора 4%-ным раствором соды. Работу проводили при 10—15°.

Перевод С. Некрасова.

Кислые смолы первичной смолы. Strubell W., Chem. Techn., 7, № 3, 164—165, 1955.

При химической обработке смол или их дистиллятов серной кислотой удаляется ряд веществ: фенолы и пиридиновые основания, а также смолы и асфальтсодержащие вещества. Действие серной кислоты на смолы представляет собой сложный химический процесс, еще не вполне выясненный. На кумарон и инден она действует полимеризующим образом, продукты реакции находятся в кислых смолах. Гейслер установил, что серная кислота образует с этиленовыми углеводородами нейтральные кислые эфиры. Выход таких остаточных смол, как известно, весьма значителен. Однако переработка этих остатков представляет очень сложную проблему, так как состав получаемых смол и кислот весьма различен. Были проведены единичные опыты извлечения растворителями из кислых смол: битумов, сульфокислот и смолистых веществ. Для своих опытов автор применял кислую смолу с комбинации «Отто Гротеволь», представляющую собой густую жидкость от темнобурого до черного цвета с неприятным запахом; ее анализы дали следующие результаты:

Число нейтрализации . . .	1,4—2,0	Вязкость, сек.	20—27
Сухой остаток, % . . .	40,0—55	Зола, %	0,5—0,8
Содержание воды, % . .	2—4	Цветность	8—9

При кипячении с водой эта смола разделялась на два слоя: 1) верхний, состоящий из воды и бурых хлопьев и содержащий фенолсульфокислоты и другие тиокислоты и их натриевые соли, 2) нижний безводный слой; результаты перегонки вещества этого слоя следующие.

№ п/п	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Цвет	Удельный вес	Приблизительный выход, %
1	67—75	760	Желтый, прозрачный	0,800	6
2	75—80	760	Красный	0,870—0,880	11
3	80—90	760	Бесцветный, прозрачный	1,130	22
4	123—133	760	Темножелтый	1,015	10
5	96—121	12	Темножелтый, прозрачный, затем переходит в виннокрасный	1,170—1,180	4
6	130—158	12	Темнокрасный	0,870	2
7	Остаток	—	Черный, твердый и смолистый	—	45

Выходы отдельных фракций не всегда одинаковы, поэтому приведенные процентные количества являются лишь приближенными.

Исследование отдельных фракций

Фракции 1 и 2 (табл. 2) можно рассматривать на основании удельного веса и температуры вспышки как компоненты бензина, что также подтверждается опытами Валента, Грефе и Гейлингеттера. При взбалтывании их в течение часа с насыщенным на холоду водным раствором хлорида ртути осаждались черный сульфид и другие сернистые соединения ртути. При этом получали фракции с приятным запахом.

Фракцию 3 кипятили с насыщенным на холоду эфирным раствором пикриновой кислоты в течение часа с обратным холодильником. По охлаждении раствор разделялся на темнобурый эфирный и светложелтый слой, отделявшиеся один от другого в делительной воронке. После испарения эфира выделялись кристаллы с т. пл. 119—122,3°. Форма кристаллов была не совсем однородна, и наряду с бесцветными призмами получались оранжево-желтые иглы. Последние отделяли от призм и вновь определяли их температуру плавления, которая оказалась равной 119—120,5°. Титрование пикрата дало значение молекулярного веса 383, показывающее, что это диметилнафталин (мол. вес 385).

Другую часть фракции 3 подвергали перегонке с водяным паром, так как обычный способ разделения селективными растворителями был неприменим ввиду растворимости этих фракций почти во всех органических растворителях. При перегонке появлялся запах сероводорода, и бумажка, смоченная ацетатом свинца, чернела: Дестиллат обладал приятным запахом. Его кипятили с раствором фенилгидразина в метаноле в течение 75 мин., образовавшуюся муть отсасывали, промывали метанолом и растворитель отгоняли. Остаток представлял собой мазеобразный продукт, неспособный к кристаллизации.

С семикарбазидом образовался твердый гидразон в виде синих игл, показавший после перекристаллизации т. пл. 136,8—137,5°. Найденный его молекулярный вес 130,1 показывает, что это метилэтилкетон; вычисленный же молекулярный вес 129,16 соответствовал семикарбазону. Фракции 4 и 5 содержали значительные количества пиррола, присутствие которого обнаруживалось при кипячении с соляной кислотой в виде красного пиррола. Фракцию 6 подробно не исследовали. Остаток при нормальной температуре представлял собой пластичную черную массу приятного запаха с температурой каплепадения 63°. При варке этого пека с серой и продувке продукта реакцией кислородом воздуха образовалась черная масса с температурой каплепадения 196°. Такой же результат получен при кипячении пека с перманганатом калия. Выделенные асфальты пригодны для дорожного строительства.

Перевод С. Некрасова.

ОСНОВНОЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Под редакцией доктора хим. наук проф. В. Н. Белова

Окислительная конденсация *n*-цимола, изопропилбензола и хлороизо-пропилбензола. Pines H., Kvetinskas B., Ipatieff V. N., J. Am. Chem. Soc., **77**, № 2, 343, 1955.

В остатках от перегонки (при атмосферном давлении) больших количеств *n*-цимола обнаружено кристаллическое вещество, идентифицированное впоследствии как 2,3-диметил-2,3-ди-*n*-толилбутан (ди-*n*-цимол). Перегонку до ее завершения приходилось несколько раз прерывать; при этом каждый раз горячая жидкость входила в соприкосновение с воздухом. Было высказано предположение, что образование ди-*n*-цимола явилось результатом окислительной конденсации, вызванной контактом между горячим *n*-цимолем и воздухом. Это предположение в дальнейшем подтвердилось. Пропусканием воздуха через *n*-цимол при температуре его кипения удалось получить большое количество ди-*n*-цимола. Изучение окислительной конденсации распространено также на изопропилбензол и хлороизопропилбензол.

Для получения сопоставимых данных эксперименты проводили в течение 18 час. За это время реагировало не более 20% алкилбензола.

***n*-Цимол.** Влияние углекислого калия и контактных материалов. Найдено, что при пропускании воздуха через *n*-цимол при температуре, близкой к точке кипения последнего, происходило окисление. Главными идентифицированными продуктами являлись: ди-*n*-цимол, *n*-ацетилтолуол и диметил-*n*-толилкарбинол. В меньших количествах образовывались также 2-метил-2,4-ди-*n*-толилпентан, *n*-изопропилбензойная кислота, *n*-изопропенилтолуол, метанол, вода, метан и углекислота.

Введение в реактор стеклянных колец для увеличения контакта между *n*-цимолем и воздухом усиливало реакцию.

Добавление углекислого калия уменьшало количество высококипящего вещества и увеличивало количество карбинола, не влияя существенно на количество других веществ, образующихся в реакционной смеси. Повидимому, углекислый калий реагирует с образующимися кислотами, предотвращая дегидратацию карбинола в изопропенилтолуол, который в этих условиях конденсируется в высококипящие соединения. Этот вывод был подтвержден экспериментально добавлением к *n*-цимолу небольшого количества бензойной кислоты. Получающийся при этом продукт содержал меньше карбинола и больше высококипящих примесей, чем при добавлении поташа.

Добавление к *n*-цимолу небольшого количества 2,3-диметил-6-*трет*-бутилфенола ослабляло реакцию.

Установлено, что замена стеклянных колец (контактного материала) алюминиевыми витками способствовала увеличению выхода димерного вещества. Добавление углекислого калия вызвало дополнительно увеличение выходов димерных соединений и карбинола и уменьшение количества образующихся высококипящих веществ. Результаты опытов приведены в табл. 1.

В качестве контактных материалов также испытаны витки из магния, железа, меди, цинка, никеля, серебра и алюминиевой бронзы. В присутствии этих материалов ди-*n*-цимол образовывался в таких же или больших количествах, чем в присутствии стеклянных колец, но в меньших количествах, чем с алюминиевыми витками. Все металлические контактные материалы, кроме

(169 г), кислого амилпирофосфорного эфира (15 г) или суперфильтрола (35 г) реакция совершенно не шла. Тормозящее действие кислот, возможно, является результатом обрыва цепей, включающего такие реакции, как разложение гидроперекисей до фенолов¹). Применение кислорода вместо воздуха не улучшает результатов.

Таблица 2

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

600 г изопропилбензола, контактная насадка—400 мл, скорость пропускания воздуха—12 л/час, продолжительность процесса—18 час.

	Опыты			
	1	2	3	4
Температура опыта, °С	148	149	148	149
Контактная насадка	Стеклянные кольца		Алюминиевые витки	
Количество углекислого калия, г	—	20	—	20
Перекисное число	303	460	6,4	100
Количество жидкого продукта (кипящего выше изопропилбензола), вес. %	10,4	13,7	10,2	10,8
Состав продукта, кипящего выше изопропилбензола:				
кислота	3	0	0	0
кетон	35,3	33,6	34,8	40,1
карбинол	47,3	50,5	26,1	27,8
2,3-диметил-2,3-дифенилбутан (дикумол)	9,1	10,8	26,9	22,4
примеси (кипящие выше кетона и карбинола)	4,8	3,8	7,3	7,5
остаток (кипящий выше 340°)	3,2	1,3	4,9	2,2

Изопропилбензол. Окисление изопропилбензола (табл. 2) проводили при температуре кипения последнего в присутствии стеклянных колец или алюминиевых витков (в качестве контактного материала). Как и при окислении *n*-цимола установлено, что алюминиевые витки увеличивают в 2—3 раза выход 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана (дикумола) за счет ацетофенона и диметилфенилкарбинола. Наибольший выход дикумола равнялся 27%, считая на прореагировавший изопропилбензол. В отличие от *n*-цимола (вследствие отсутствия метильной группы в цикле) изопропилбензол давал лишь очень мало органических кислот. Повидимому, по этой причине количество высококипящих продуктов было относительно небольшим, потому же и поташ оказывал очень небольшое влияние на реакцию. Перекисное число продукта окисления изопропилбензола было выше перекисного числа продукта окисления *n*-цимола. Последнее обстоятельство, возможно, являлось результатом более низкой температуры реакции, обусловленной в свою очередь более низкой температурой кипения изопропилбензола.

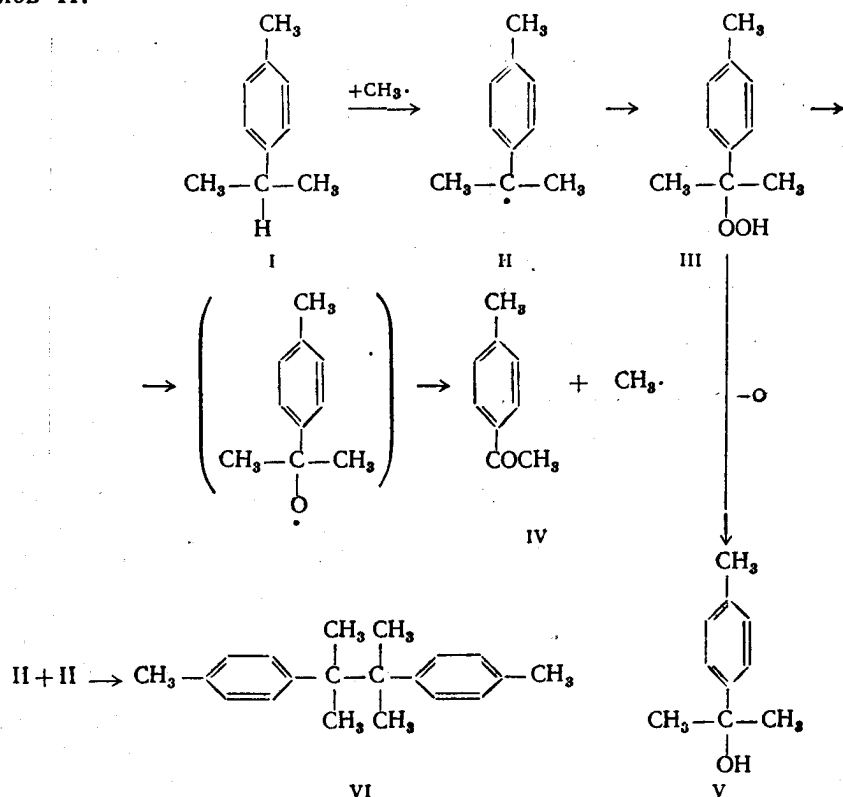
Хлоризопропилбензол. Окислительная конденсация не ограничивается только ароматическими углеводородами и распространяется на их производные. При взаимодействии смеси *o*-, *m*- и *n*-хлоризопропилбензолов с воздухом и в условиях опытов 3 и 7 (табл. 1) были получены небольшие количества дихлоркумола с выходом 1 и 7%. Исходный продукт представлял смесь хлоркумолов, поэтому не было сделано попыток идентифицировать

¹) Являющихся ингибиторами.—Прим. ред.

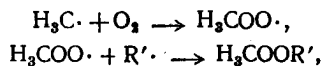
твердый дихлоркумол, который плавился при 166—167°. Продукт реакции содержал также хлорацетофенон и хлорфенилдиметилкарбинол.

Механизм реакции. Образование различных продуктов окисления *n*-цимола может быть объяснено свободно-радикальным механизмом. Некоторые стадии этого механизма аналогичны стадиям для жидкофазного каталитического окисления этилбензола (J. Am. Chem. Soc., 70, 3764, 1948).

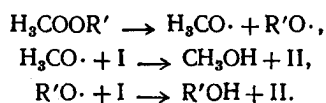
Механизм постулирует образование из *n*-цимола (I) свободного радикала диметил-*n*-толилметила (II). Последний превращается в соответствующую гидроперекись *n*-цимола (III), которая при разложении может образовать *n*-метилацетофенон (IV), диметил-*n*-толилкарбинол (V) и свободный радикал CH₃. В результате взаимодействия *n*-цимола и свободного радикала метила образуется метан и вновь регенерируется II. Взаимодействием двух метильных радикалов получается этан. Твердый «димер», 2,3-диметил-2,3-ди-*n*-толилбутан (VI), образуется, повидимому, в результате конденсации двух свободных радикалов II.



Метанол образуется, вероятно, в результате следующих реакций:

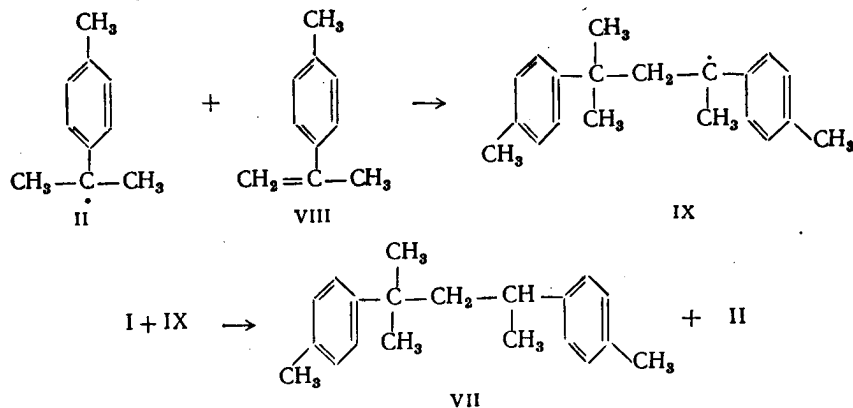


(R'· = II или другому свободному радикалу)

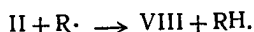


Присутствующий в жидкой «димерной» фракции 2-метил-2,4-ди-*n*-толилпентан (VII) может образовываться в результате присоединения II к *n*-изо-

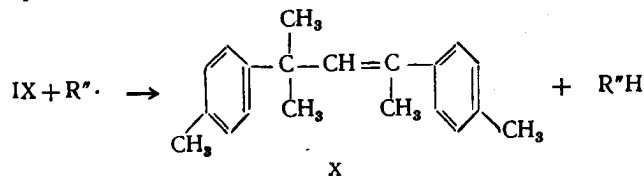
пропенилтолуолу (VIII)



Присутствие *n*-изопропенилтолуола может быть результатом дегидратации диметил-*n*-толилкарбинола образующимися органическими кислотами или диспропорционирования водорода при взаимодействии II с другим свободным радикалом:



Жидкая «димерная» фракция содержала также некоторое количество ненасыщенных ароматических углеводородов, которые могли образоваться при реакции радикала IX с другим свободным радикалом по уравнению



Авторы не утверждают, что непредельные соединения, подобные X, могли образоваться вследствие полимеризации VIII по карбониевому механизму, так как реакционная среда в некоторых случаях содержала органические кислоты. Последние образовывались при окислении боковой метильной группы *n*-цимола.

Неидентифицированные высококипящие кислородные соединения возникли, вероятно, в результате взаимодействия свободного радикала IX с кислородом. Полученный при этом в качестве первичного продукта свободный перекисный радикал мог превратиться в дицимилловый спирт по механизму, описанному выше.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика. Опыты проводили в круглодонной литровой колбе, снабженной гильзой для термопары и капиллярным вводом для воздуха, доходящим до дна колбы. Колба с реагентами была присоединена к ректификационной колонке эффективностью 6–8 теоретических тарелок и нагревалась до кипения содержимого. Воздух со скоростью 12 л/час пропускали, как обычно, в течение 18 час. Для поддержания постоянной температуры флегмы водную часть дистиллата по мере образования ее удаляли через перегонную колонну. Отходящий газ пропускали через ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой с ацетоном. В некоторых случаях несконденсировавшуюся часть газа анализировали. В жидком продукте определяли перекисное число и количество кислоты.

В опытах, проводившихся без добавления углекислого калия, продукт реакции промывали для удаления органических кислот 10%-ным водным раствором едкого натра; при этом удалялась и большая часть перекиси. После щелочной промывки продукт промывали водой и сушили безводным поташом. Жидкий продукт разгоняли в присутствии небольшого количества углекислого калия, который добавляли для предотвращения дегидратации карбинолов. Непрореагировавший ароматический углеводород отгоняли при атмосферном давлении, остаток фракционировали с вакуумом. Фракцию, кипящую в пределах кипения кетона и карбинола, анализировали посредством инфракрасной спектроскопии. Остаток охлаждали и отфильтровывали для того, чтобы определить количество присутствующего кристаллического «димера». Из *n*-цимола и изопропилбензола были получены кристаллические продукты 2,3-диметил-2,3-ди-*n*-толилбутан и 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан соответственно.

Исследование жидкости, кипящей выше кетона и карбинола, полученной из *n*-цимола, показало, что более половины ее состояло из изомерных ди-*n*-цимолов. Инфракрасный спектр жидкой димерной фракции в результате отделения от нее кислородсодержащих соединений кипячением с натрием и после селективного гидрирования имеющих двойных связей указывал на содержание во фракции только *пара*-дизамещенных ароматических углеводородов.

Сравнение полученного инфракрасного спектра со спектрами чистых 2,3-диметил-2,3-ди-*n*-толилбутена и 2-метил-2,4-ди-*n*-толилпентана указывало на умеренную концентрацию первого и относительно высокую концентрацию второго. Остаток фракции состоял из изомерных углеводородов.

М а т е р и а л ы. *n*-Цимол встряхивали со свежими порциями 96%-ной серной кислоты до тех пор, пока изменение окраски не становилось очень незначительным, промывали водой, перегоняли с водяным паром из смеси с 3%-ным водным раствором NaOH и разгоняли на эффективной колонке; n_D^{20} 1,4902. Инфракрасная спектрограмма аналогична спектрограмме *n*-цимола, приведенной в проекте № 44 Американского нефтяного института (API).

Изопропилбензол очищали аналогично *n*-цимолу; т. кип. 151°, n_D^{20} 1,4912; инфракрасный спектр совпадал с данными API в проекте № 44.

Хлоризопропилбензол получали обработкой 830 г хлорбензола 300 г изопропилового спирта в присутствии 2800 мл 80%-ной серной кислоты по описанному ранее методу (Meyer H., Bernhauer K., Monats h., 53—54, 721, 1929). Т. кип. фракции хлоризопропилбензола 185—189°, n_D^{20} 1,5147—1,5157. Исследование инфракрасной спектрограммы показало, что фракция представляла собой смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров.

П о л у ч е н и е 2-метил-2,4-ди-*n*-толилпентана. а) 4-Метил-4-*n*-толил-2-пентанон получен обработкой толуола окисью мезитила в присутствии хлористого алюминия (J. Am. Chem. Soc., 70, 2123, 1948).

б) 4-Метил-2,4-ди-*n*-толил-2-пентанол приготовлен конденсацией вышеуказанного кетона с *n*-толилмагнибромидом (J. Am. Chem. Soc., 70, 2123, 1948).

в) 2-Метил-2,4-ди-*n*-толилпентан получен двухстадийной реакцией, в которой вышеуказанный спирт дегидратирован кипячением со шавелевой кислотой в толуоле до соответствующего олефина, т. кип. 127—128°/0,3 мм, n_D^{20} 1,5605. Олефин селективно гидрирован при 100 ат и 80° в присутствии меднохромового катализатора (J. Am. Chem. Soc., 75, 3323, 1953) в 2-метил-2,4-ди-*n*-толилпентан, т. кип. 132°/0,4 мм, n_D^{20} 1,5420. Вычислено для C₂₀H₂₈: C 90,16; H 9,84; найдено C 90,15; H 9,78.

*Диметил-*n*-толилкарбинол* и *n*-метил- α -метилстирол были получены по методике авторов (J. Am. Chem. Soc., 70, 2123, 1948).

Окислительная конденсация *n*-цимола. Соединенные жидкие фракции, обозначенные в табл. I как жидкость, кипящая выше

240°, были разогнаны повторно. Часть, кипящая в пределах кипения «димера», была снова перегнана над натрием для удаления кислородсодержащих продуктов. Дестиллат (т. кип. 132—145°/2 мм, n_D^{20} 1,5454), содержащий непредельные соединения (по перманганатной пробе), селективно гидрирован под давлением при 80° в присутствии меднохромового катализатора. Количество поглощенного водорода указывает, что ~25% «димерной» фракции приходится на олефины. Т. кип. гидрированного продукта 140—150°/2 мм, n_D^{20} 1,5435.

Элементарный анализ части селективно гидрированного вещества, т. кип. 141—144°/2 мм, n_D^{20} 1,5438, на которую приходится 75% всего продукта, следующий: вычислено для $C_{20}H_{26}$: С 90,16; Н 9,84; найдено С 89,76; Н 9,87.

Ультрафиолетовый спектральный анализ жидкого «димерного» *n*-цимола дал те же полосы поглощения, что и для твердого 2,3-диметил-2,3-ди-*n*-толилбутана, но с более низким коэффициентом поглощения.

Инфракрасный спектр показал, что жидкая «димерная» фракция *n*-цимола представляла в основном *para*-дизамещенные ароматические соединения. Наличие полос 1795 и 1910 cm^{-1} являлось ясным доказательством *para*-дизамещенной ароматической структуры. Интенсивность этих полос указывала, что практически все присутствующие соединения—*para*-дизамещенные ароматические вещества. Анализ подтвердился интенсивной *para*-полосой в области 820 cm^{-1} и отсутствием *meta*- и *ortho*-полос в области 780 и 760 cm^{-1} .

В жидкой «димерной» фракции *n*-цимола, повидимому, присутствовало до 10% 2,3-ди-*n*-толилбутана (полосы 950 и 1150 cm^{-1}). Главной же составной частью жидкой фракции является, повидимому, соединение VII, так как в спектре имеются все его важнейшие полосы. Остаток приходится на другие *para*-дизамещенные изомеры.

Окисление хлоризопропилбензола проводили в соответствии с условиями опытов 3 и 7 (табл. 1). В каждом случае употребляли 180 г хлоризопропилбензола. Выделенный из продукта димер хлоризопропилбензола плавился после кристаллизации из абсолютного спирта при 166—167°.

Вычислено для $C_{12}H_{20}Cl$: С 70,36; Н 6,56; Cl 23,08. Найдено: С 70,23; Н 6,66; Cl 23,17.

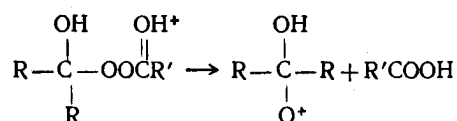
Перевод Б. Меркова.

Увеличение кольца циклических кетонов окислением надтрифторуксусной кислоты. Sager W. F., Duckworth A., J. Am. Chem. Soc., 77, № 1, 188, 1955.

Все многочисленные модификации метода окисления кетонов по Байеру и Виллигеру обладают серьезными недостатками, делающими их в некоторых случаях практически неприменимыми. Кислота Каро наряду с трудностью получения, а также и применения, обусловленного гетерогенностью реакционной среды, непригодна при получении продуктов, чувствительных к кислотам, как, например, валеро- и капролактона. С перекисью водорода в щелочной среде образуется соль продукта гидролиза, но не сложный эфир или лактон. Нейтральная перекись водорода способствует образованию перекисей кетонов, но не продуктов расщепления. Выходы очищенных лактонов упомянутого выше типа, получаемые по последним двум методам, неудовлетворительны. Некоторые преимущества представляет применение перекиси водорода в случае органических кислот, но значительно эффективнее применение надкислот. Фрисс (Friess S. L., J. Am. Chem. Soc., 71, 2571, 1949) показал, что надбензойная кислота (гидроперекись бензоила) является эффективным агентом для окислительного увеличения кольца и дает реакционную смесь, из которой (после очистки по его методу) желаемые продукты могут быть выделены легко и с хорошим выходом. Этот метод, являющийся в настоящее время лучшим лабораторным способом окисления циклических кетонов, может

быть, тем не менее, дополнительно улучшен в двух отношениях. Надбензойная кислота получается сложным и небезопасным методом. Кроме того, некоторые кетоны, особенно с большой молекулой, реагируют с ней медленно. Поэтому авторами исследована для этой реакции применимость другой надкислоты.

Недавно было предложено (Emmons W. D., Ferris A. F., J. Am. Chem. Soc., 75, 4623, 1953) использовать в качестве окислителя надтрифторуксусную кислоту (I), причем была указана легкость ее получения и особые окислительные свойства. Теоретические соображения также благоприятствуют этому выбору. Если стадией, определяющей общую скорость, является реакция, приводимая ниже, то надкислоты, получаемые из сильных кислот, должны реагировать с большей скоростью, чем получаемые из слабых



Реакция с применением I для расщепления циклопентанона и циклогексанона протекает почти количественно при температуре ниже комнатной со скоростью, определяемой только скоростью добавления реагентов. Продукт оказался стойким в отношении кислой реакционной смеси в течение достаточного времени и легко очищался по Фриссу. Следует упомянуть о трех предосторожностях. Продолжительное стояние вследствие реакции с трифторуксусной кислотой приводит к образованию промежуточного продукта, вероятно, ω -трифторацетоксикапроновой кислоты. Попытки изолировать лактоны простой перегонкой вызвали аналогичную реакцию с кислотой. Наконец, хотя реакция и не особенно чувствительна к присутствию воды, трифторуксусная кислота не может быть применена вместо ее ангидрида для получения I, так как в этом случае в качестве главного продукта эпоксидации образуется перекись кетона.

Экспериментальная часть

Надтрифторуксусную кислоту (I) получают добавлением 17,46 мл (0,6 моля) 85%-ной перекиси водорода к 116,9 г (0,794 моля) трифторуксусного ангидрида. Это количество ангидрида достаточно для того, чтобы связать воду, находящуюся в перекиси водорода. Добавление H_2O_2 проводят при 5—10° в течение полутора часов. Стабильность I такова, что можно применять и более высокую температуру; это сокращает время реакции.

Процесс окисления. Окисление проводят в широкогорлой емкостью 250 мл колбе Эрленмейера, снабженной термометром, мешалкой и капельной воронкой. Колбу охлаждают на ледяной бане. Циклический кетон добавляют к раствору I в трифторуксусной кислоте; I берут с 5%-ным избытком. Добавление кетона ведут с такой скоростью, чтобы температура оставалась в пределах 10—15°, на это обычно требуется 40 мин. Титрование проведенное непосредственно после окончания приливания кетона, показывает наличие I в смеси в количестве, близком к ожидаемому 5%. Реакционную смесь разбавляют 250 мл хлороформа и выливают, перемешивая и охлаждая, в насыщенный раствор поташа в количестве, на 7% превышающем необходимое для нейтрализации. Добавляют воду для растворения выпавшего осадка трифторацетата калия; слои разделяют и водную часть экстрагируют порциями 100, 50 и 50 мл хлороформа. Вес сырого продукта составляет до 95% (теоретического), что указывает на малую степень или отсутствие гидролиза при экстрагировании. Хлороформный раствор сушат сернокислым магнием, растворитель удаляют при комнатной температуре с вакуумом и продукт перегоняют при давлении 2 мм. Результаты опытов представлены в таблице.

Кетон		Выход продукта, %	n_D^{20}		Т. пл. гидразида, °С	
название	количество, моли		найдено	данные литературы	найдено	данные литературы
Циклопентанон	0,0964	80,7	1,4613	1,4605	—	—
Циклопентанон	0,0964	88,3	1,4600	—	114—115	114—115
Циклогексанон	0,1130	76,1	1,4513	1,4568	—	—
Циклогексанон	0,1130	66,6	1,4522	—	105—106	105—106

Производить очистку рекомендуется немедленно, так как в сыром продукте, простоявшем 2 суток без очистки, найдено от 10 до 20% примесей кислотного характера; при немедленной очистке содержание их составляет 2—5%. Указанные цифры получены титрованием проб, очищенных перегонкой.

Попытки очистки перегонкой и другими способами и. Продукт, полученный из 0,106 моля циклогексанона и 0,0964 моля I, разогнан при 2 мм до достижения в кубе температуры 150°. После удаления трифторуксусной кислоты получено 11,3 г вещества кислотного характера и 2,24 г вязкого остатка. То, что общее количество материала превышало теоретически возможный вес лактона, а коэффициент рефракции очень низок, свидетельствовало о загрязнении каким-то производным трифторуксусной кислоты, например трифторацетоксикапроновой кислотой. Попытки удалить кислотные загрязнения нейтрализацией триэтиламином привели к образованию трудно обрабатываемых сиропов. Нейтрализация пиридином вызвала осаждение таких больших количеств твердого вещества продукта, что продукт не фильтровался. Эфир, как и предполагали, образовывал с трифторуксусной кислотой азеотроп, но очистка продукта азеотропной перегонкой не представляла преимуществ перед обычной.

Влияние избытка ангидрида. Продукт окисления, полученный из 0,245 моля циклогексанона, 0,25 моля I и избытка 0,003 моля трифторуксусного ангидрида и стоявший до очистки в течение недели, дал 18,6 г продукта, т. кип. 121°/1,5 мм, n_D^{20} 1,3934, эквивалент нейтрализации 114. Изменение окраски, которое к середине титрования начало исчезать, к концу стало устойчивым. Трифторацетоксикапроновая кислота, которая должна была бы реагировать с первым молем основания немедленно, а со вторым—при измеримой скорости, имеет мол. вес. 228.

Влияние воды. К раствору 0,1 моля 85%-ной перекиси водорода в 0,2 моля трифторуксусной кислоты добавлен циклогексанон. Смесь перемешивают при 10—15°. После добавления половины теоретического количества кетона выпадает белый осадок, вспыхивающий при плавлении на шпатель. Т. пл. 129,8—130,8° согласуется с величиной 132°, описанной для перекиси циклогексанона (J. prakt. Chem., 154, 219, 1940). Перевод Б. Меркова.

Термическое разложение алкилгидроперекисей. Thomas J. R., J. Am. Chem. Soc., 77, № 1, 246, 1955.

Существует общее мнение, что органические гидроперекиси являются автокаталитическими промежуточными продуктами во многих реакциях окисления органических молекул молекулярным кислородом. Многие теории окисления объясняют резко выраженное влияние строения углеводорода на легкость его окисления значительным влиянием строения на гомолитическую термическую диссоциацию промежуточно образующихся перекисей по уравнению (1)



На предполагаемую зависимость скорости окисления от термической стойкости гидроперекисей влияют, конечно, и конкретные условия действующего кинетического механизма. На основании данных по парофазному окислению [1] и кинетическому истолкованию [2] влияние структуры отражается на изменении термической стойкости алкилгидроперекисей на величину порядка 1000 раз (при 200°).

Несмотря на важность реакции термического разложения гидроперекисей, точных сведений о ней мало. С одной стороны, это — следствие недоступности гидроперекисей, за исключением немногих из них, получение которых не представляет затруднений, и с другой — обусловлено сложностью реакции разложения. В одних условиях разложение гидроперекисей в растворе протекало явно по первому кинетическому порядку, а в других — по второму. В некоторых случаях это различие, повидимому, связано с существованием при разложении как мономерных, так и димерных видов. Практически во всех исследованиях гидроперекиси вовлекались во вторичное цепное разложение, что делало сомнительным точность изучения первоначального распада по уравнению (1).

В описанной работе сообщаются результаты термического разложения в растворах первичной, вторичной и двух третичных гидроперекисей. Предполагается, что измерялось только первоначальное разложение.

Экспериментальная часть

Измерение скорости. В большинстве опытов в качестве растворителя для гидроперекисей применяли белое медицинское масло. Энергию активации разложения гидроперекиси тетралина определяли также и в *n*-октадекане. Начальная концентрация гидроперекиси была 0,06 *M* во всех случаях, кроме тех, в которых изучали влияние концентрации. Фенил- α -нафтиламин, ингибитор реакции, употребляли в концентрации 0,02 *M*. Скорости разложения определяли при отборе для анализа аликвотных частей перекисей из закупоренных стеклянных сосудов с притертыми пробками, погруженных в масляную баню и термостатированных с точностью $\pm 0,01^\circ$. Пространство над уровнем жидкости в сосудах было заполнено азотом, не содержащим кислорода. Гидроперекиси определяли по реакции с иодистым калием в смеси ледяной уксусной кислоты и хлороформа в атмосфере CO_2 с последующим титрованием нормальным тиосульфатом.

Материалы. Белое медицинское масло применяли без дальнейшей очистки. *n*-Октадекан очищали перегонкой. Фенил- α -нафтиламин перекристаллизовывали из смеси бензола и спирта. Гидроперекись тетралина, пригодившуюся по методу, указанному в литературе [3], перекристаллизовывали из гексана. 2,4,4-Триметилпентил-2-гидроперекись получена из олефина [4] и очищена через натриевую соль. Гидроперекись *n*-октила высокой чистоты получена по известному методу [5]. Гидроперекись изопропилбензола применяли в двух образцах. Первый (90%-ной концентрации) был получен окислением изопропилбензола с дальнейшей отгонкой углеводорода. Другой был очищен через натриевую соль. Между обоими образцами различия в поведении не наблюдалось. *n*- и *втор*-Бутилгидроперекиси были получены по описанному методу [6].

Результаты. Все измерения скорости разложения почти соответствовали кинетическим уравнениям первого порядка. Константы скорости разложения первого порядка при 148,7° для гидроперекиси тетралина в белом медицинском масле при начальной концентрации гидроперекиси 0,015, 0,03, 0,06 и 0,12 *M* соответственно равнялись 61, 61, 71 и 79×10^{-4} мин⁻¹, что указывает на первый порядок.

Все скорости разложения определены в присутствии 0,02 *M* фенил- α -нафтиламина, известного в качестве ингибитора окисления, обладающего лабильным водородным атомом. Его употребляли для того, чтобы измеряемая скорость

исчезновения гидроперекиси соответствовала скорости начальной диссоциации. Свидетельством того, что фенил- α -нафтиламин эффективно ингибирует цепное разложение гидроперекисей, является следующее: а) в растворителях, которые эффективно индуцируют цепное разложение, добавка 0,02 М фенил- α -нафтиламина вызвала пятикратное уменьшение скорости разложения; б) в различных растворителях влияние фенил- α -нафтиламина всегда сводилось к уменьшению измеренной скорости исчезновения перекиси и в) инкрементная эффективность влияния этого вещества на измеренную скорость разложения падала до нуля по мере увеличения его концентрации. Типичным примером влияния фенил- α -нафтиламина на кинетику разложения является изменение константы скорости разложения гидроперекиси тетралина в белом медицинском масле при 0,06 М начальной концентрации и 152°. При концентрациях фенил- α -нафтиламина, равных 0, 0,01, 0,02 и 0,04 М, константы первого порядка скорости разложения равнялись соответственно 133, 99, 92 и 91×10^{-4} мин $^{-1}$.

Для гидроперекисей 2,4,4-триметилпентила-2, тетралина, изопропилбензола и *n*-октила были определены константы скорости разложения по первому порядку в интервале температур от 120 до 170°. Максимальная разность в константах скорости разложения различных гидроперекисей при наиболее высокой температуре определяется коэффициентом 2. Энергия активации равна $29,0 \pm 1$ ккал/моль для гидроперекисей тетралина и изопропилбензола и $26,9 \pm 1$ ккал/моль для гидроперекисей *n*-октила и 2,4,4-триметилпентила-2. Соответствующие коэффициенты частоты равны $1,3 \times 10^{11}$ и 1×10^{10} сек $^{-1}$. Энергия активации разложения гидроперекиси тетралина в *n*-октадекане равна 28,5 ккал/моль.

Получены также ориентировочные значения констант скорости разложения для гидроперекисей *трет*-бутила, *втор*-бутила и *n*-бутила (все при одной температуре). Скорости разложения этих веществ одинаковы в пределах коэффициента 2 и не отличаются от соответствующих значений для гидроперекиси тетралина в тех же условиях.

Обсуждение. Небольшое различие величин констант скорости распада указывает, что влияние строения на термическую стабильность алкильных гидроперекисей невелико. Недавно [7] при изучении термического разложения вторичных гидроперекисей, выделенных из окисленного декана, найдено, что в противоположность общему мнению между стабильностью вторичных и третичных гидроперекисей нет существенного различия. На основании исследования инициирования полимеризации различными гидроперекисями также недавно [8] было сделано предположение, что различие в их стабильности не может быть велико. Это подтверждается сопоставлением имеющихся

Таблица 1

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ПРИ 150°

Гидроперекись	$k \times 10^4$ мин $^{-1}$	$\Delta(E_{\text{акт.}})$ ккал/моль	Растворитель	Литература
Тетралина	81	0,0	Белое медицинское масло	Описанное исследование
Изопропилбензола	81	0,0	То же	То же
<i>n</i> -Октила	56	0,4	» »	» »
2,4,4-Триметилпентила-2	56	0,4	» »	» »
<i>трет</i> -Бутила	5	2,4	<i>n</i> -Октан	[10]
Циклогексана	19	1,2	Циклогексан	[11]
Декалина	54	0,4	Декалин	[12]
<i>втор</i> -Децила	24	1,1	<i>n</i> -Декан	[7]

констант скорости первого порядка для реакции разложения гидроперекисей при 150°, приведенных в табл. 1. Разности энергий активации, вычисленные в предположении, что факторы частоты для этой серии родственных соединений идентичны [9], дают отклонение в пределах не более 2,4 ккал/моль.

Сопоставление известных величин энергии активации разложения некоторых гидроперекисей, приведенное в табл. 2, показывает в данном случае большую разбросанность результатов, что особенно относится к *трет*-бутилгидроперекиси. Повидимому, это рассеяние отражает трудность получения надежных

Таблица 2

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ФАКТОРЫ ЧАСТОТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ

Гидроперекись	$E_{\text{акт.}}$ ккал/моль	k_0 , сек ⁻¹	Растворитель	Литература
Тетралина	29,0	$1,3 \times 10^{11}$	Белое медицинское масло	Описанное исследование
Изопропилбензола	29,0	$1,3 \times 10^{11}$	То же	То же
<i>n</i> -Октила	26,9	$1,0 \times 10^{10}$	» »	» »
2,4,4-Триметилпентила-2	26,9	$1,0 \times 10^{10}$	» »	» »
<i>трет</i> -Бутила	39,0	$1,2 \times 10^{15}$	<i>n</i> -Октан	[10]
Циклогексана	34,0	$1,2 \times 10^{13}$	Циклогексан	[11]
Декалина	32,1	$8,5 \times 10^{13}$	Декалин	[12]
<i>втор</i> -Децила	31,7	$1,0 \times 10^{12}$	<i>n</i> -Декан	[7]

данных по энергии активации, особенно для данной реакции, подверженной многим возможным осложнениям. Для веществ, исследованных в одинаковых условиях, влияние строения на энергию активации оказывается небольшим. Аналогичный вывод был получен при исследовании термического разложения органических нитритов [9].

Энергия диссоциации связи O—O. Если единственным направлением разложения гидроперекиси является мономолекулярный распад по уравнению (1), то измеренная энергия активации будет соответствовать действительной энергии диссоциации перекисной связи для применявшихся растворителя и условий. Если же значительная часть перекиси расходуется в результате других первичных реакций (например, гетеролитического расщепления, внутримолекулярного разложения или реакции переноса электронов с участием растворителя), то полученным энергиям активации следует дать иное истолкование. Хотя возможность подобных реакций и выдвигалась, однако автор полагает, что окончательные данные, делающие необходимым рассмотрение их в данных условиях, отсутствуют.

Принятие этих кинетических данных как меры энергии диссоциации алкильных гидроперекисей дает для последней величину 29 ккал/моль. Эта величина сопоставима со значениями 31,7 и 36,0 ккал/моль для диэтилперекиси и для ди-*трет*-бутилперекиси, которые были определены не вызывающими сомнения кинетическими методами [13, 14]. Однако энергия диссоциации перекиси водорода, определенная термодинамически [15], гораздо больше и равна 52 ккал/моль. На большое различие между энергиями диссоциации перекиси водорода и диалкильных перекисей указывают также другие исследователи [13]. Найдено [10], что энергии диссоциации *трет*-бутилгидроперекиси и ди-*трет*-бутилперекиси равны, и отмечена неожиданность такого совпадения, особенно если учесть величину энергии диссоциации для перекиси водорода. Совпадение энергий диссоциации алкильных гидроперекисей и диалкильных перекисей, если эти величины являются реальными, указывает, что алкильные заместители не оказывают явного влияния ни на перекисную связь, ни на

резонансную стабилизацию радикала $RO\cdot$, что требовалось бы для объяснения действия алкильного замещения при понижении энергии диссоциации перекиси водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cullis C. F., Hinshelwood C. N., *Discs. Faraday Soc.*, 2, 117, 1947.
2. Mulcahy M. F. R., *Discs. Faraday Soc.*, 10, 259, 1951.
3. Hock H., Susemihl W., *Chem. Ber.*, 66, 61, 1933.
4. Milas N. A., Surgenor D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 205, 1946.
5. Mosher H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2984, 1954.
6. Lindstrom E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5123, 1953.
7. Twigg G. H., *Discs. Faraday Soc.*, 14, 240, 1953.
8. Cooper W., *J. Chem. Soc.*, 1267, 1953.
9. Szwarc M., *Chem. Revs.*, 47, 75, 1950.
10. Bell E. R., Raley J. H., Rust F. F., Seubold F. H., Vaughan W. E., *Discs. Faraday Soc.*, 10, 242, 1951.
11. Farkas A., Passaglia E., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3333, 1950.
12. Tipper C. F. H., *J. Chem. Soc.*, 1675, 1953.
13. Rebbert R. E., Laidler K. J., *J. Chem. Phys.*, 20, 574, 1952.
14. Murawski J., Roberts J. S., Szwarc M., *J. Chem. Phys.*, 19, 698, 1951.
15. Giguere P. A., *Can. J. Res.*, 28 B, 17, 1950.

Перевод Б. Меркова.

КРАСИТЕЛИ И ПОЛУПРОДУКТЫ

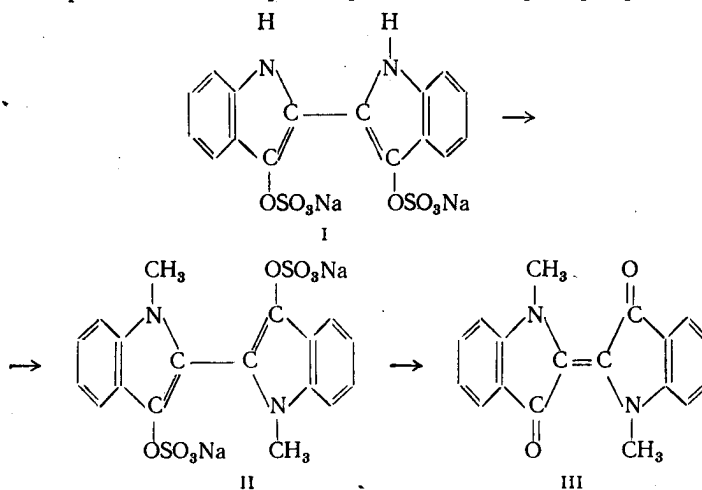
Под редакцией доктора хим. наук *В. Н. Уфимцева*

О новом методе получения N, N'-алкилированных индигоидных красителей из технических индигозолов. IV. Об индигоидных красителях. Pummerer R., Meiningen F., Lieb. Ann., 590, № 3, 173—194, 1954, библиограф. 19 назв.

Синтез N, N'-диалкилированных индигоидных красителей осуществляют исходя из N-метил- или N-этилантрапиновой кислоты [1, 2]. Один из этих способов использован для получения ряда алкил- и аралкилиндиго.

Байер [3] отметил одну из характерных особенностей индиго—неспособность алкилироваться. В подтверждение этого авторы настоящей статьи установили, что при действии диметилсульфата на индиго образуется смесь серусодержащих соединений невыясненного состава, и что индиго не вступает в реакцию с диазометаном [4]. Это кажется странным, так как следовало ожидать, что группа СО в *орто*-положении придает кислотный характер группе NH индиго. Такие свойства становятся понятными при рассмотрении полярной формы [5] индиго, в которой присутствует не третичный, а трудно алкилирующийся четвертичный атом азота. Дикетонная форма индиго [6] со связями в виде дополнительных валентностей между группами NH и СО также должна иметь меньшую реакционную способность группы NH. В настоящее время в таких случаях говорят о водородной связи, обладающей значительной стойкостью. После окончания этой работы появилось сообщение американских исследователей, в котором на основании инфракрасных спектров представлена структура индиго с водородными связями.

Авторы предположили, что группы NH индиго должны нормально алкилироваться, если влияние группы СО будет исключено. Это показано алкилированием дисернокислого эфира лейкоиндиго (I)—технического индигозоля или антразоля—в горячем 42%-ном растворе едкого натра при pH 14,5—15



С диметил-, соответственно с диэтилсульфатом или с хлористым бензилом образуется более 90% дисернокислого эфира лейкосоединения N, N'-диалкилиндиго (II), который очень стоек к действию горячих крепких щелочей. Превра-

щение этого эфира в N, N'-диалкилиндиго (III) гладко проходит в слабокислом растворе в присутствии соли Fe³⁺. Благодаря этому получение диалкилированных производных индиго стало вполне доступным.

Свойства диметил-, диэтил- и дибензилиндиго, а также их спектры поглощения описаны в литературе и подтверждены в настоящем исследовании. Эти данные имеют значение для изучения интересного явления—деалкилирования в моноалкилиндиго, происходящего при пропускании воздуха. Дибензилиндиго переходит в монобензилиндиго при кипячении в ледяной уксусной кислоте и пропускании воздуха в течение 1 часа. Аналогичная реакция протекает в открытой колбе при 60—65° в бензольном растворе в течение 5 час. В отсутствие воздуха деалкилирование не происходит. Способность к деалкилированию изменяется в следующем порядке: диметил- < диэтил- < дибензилпроизводные. Деалкилирование индигоидов с только одной способной алкилироваться группой NH происходит еще легче, что затрудняет получение чистого красителя из алкилированного индигозоля.

Окислительное деалкилирование, которое можно осуществить посредством хлора, перекиси бензоила или в данном случае кислородом воздуха, всегда приводит к отщеплению алкила в виде альдегида.

Прямое получение монометилиндиго по способу, разработанному авторами, возможно, но нецелесообразно. Реакция алкилирования зависит от величины рН. Метилирование индигозоля при рН 4—5 приводит к образованию лишь небольших количеств монометилиндиго, так как индигозоль разлагается в кислой среде. При рН 8—9 и умеренной температуре (60—65°) образуется при применении 30%-ной щелочи монометилиндиго вместе с диметилиндиго; их разделяют фракционной кристаллизацией из 10%-ного раствора поваренной соли, в котором монометилсоединение легко растворимо. Моно- и диметилпроизводные красителя можно разделить также хроматографированием. Однако более удобно деалкилирование только одной метильной группы диметилиндиго; другая метильная группа очень стойка. Установлено, что кипячением дибензилиндиго в ледяной уксусной кислоте в течение 10 час. в токе воздуха можно получить индиго.

Моноалкилиндигозоль, промежуточный продукт деалкилирования, часто определяют окислением пробы в краситель.

Возможность широкого применения этого метода показана при использовании других технических индигозольей. Таким образом получены неизвестные еще N, N'-диалкилпроизводные следующих галоидированных в ядро антразолей:

1. Индигозоль 04Б, или антразоль 04Б, дисерноокислый эфир лейкосоединения 5,7,5',7'-тетраброминдиго.
2. Антразоль 04Г, полученный из 4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго.
3. Антразоль 06Б из 4,5,7,4',5',7'-гексаброминдиго.

Галоидированные индигозоли легче алкилируются, чем исходные вещества; образование изатина окислением азотной кислотой происходит гораздо медленнее, чем у галоидопроизводных диалкилиндиго. Каждый из вышеуказанных трех антразолей можно успешно метилировать, этилировать и бензилировать. N, N'-Диалкилгалоидиндиго представляют собой зеленые красители, моноалкилсоединение—синий краситель (подобно индиго).

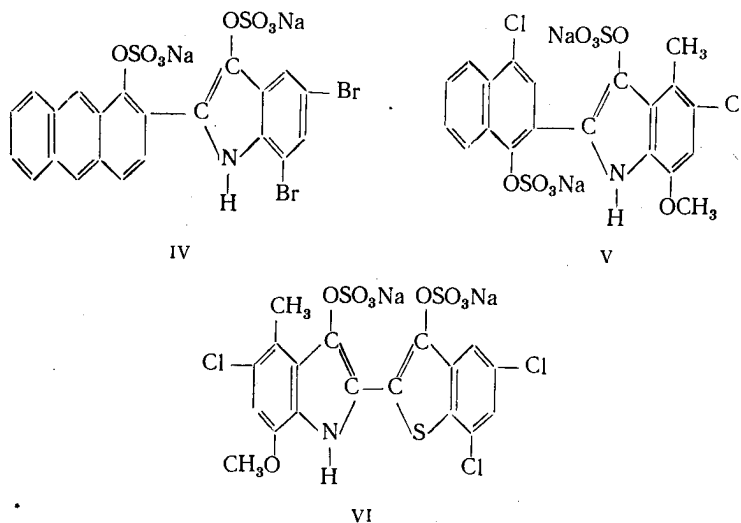
Несимметрично построенные индигоиды с одной группой NH можно получить алкилированием следующих антразолей.

4. Индигозоль АЗет Г, полученный из лейкосоединения ализарининдиго (формула IV).

5. Антразоль синий для печати ИГГ—один из лучших синих красителей для печати—динатриевая соль дисерноокислого эфира 4-хлорнафталин-2-(4'-метил-5'-хлор-7'-метоксииндол)-2'-лейкоиндиго (формула V). Полученный алкилированный индигозоль при окислительном проявлении легко деалкилируется с образованием соответствующего альдегида (зеленый краситель).

6. Антразол синий для печати ИБ—5,7-дихлортионафтен-2-(4'-метил-5'-хлор-7'-метоксииндол)-2'-индигозоль (формула VI). Это соединение также можно алкилировать по азоту, однако алкильная группа отщепляется при окислительном проявлении с образованием синего исходного продукта.

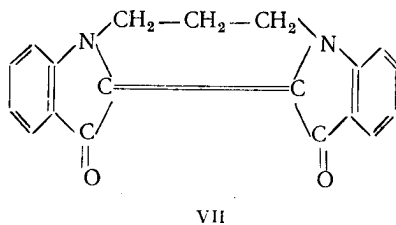
Индантрен-антразол (тетрасерноокислый эфир тетрагидроиндантрена) и дихлориндантрен-антразол по этому способу не метилируются и не этилируются. Однако в «Beilstein Handbuch», 24, стр. 524 упоминается N,N'-диметилиндантрен, строение которого не было доказано. Неспособность индантрен-антразоля алкилироваться можно объяснить азиновой структурой этого вещества (герм. пат. 808601, пример 10).



N,N'-Этилен- и N,N'-триметилениндиго

Метод, предложенный авторами, оказался особенно удобным для получения индигоидных красителей с вынужденной *цис*-структурой из индигозолей с галоидами в 1,2- или 1,3-положениях. Выходы в данном случае составляют не 90, а только около 30%, так как образуются побочные продукты, которые можно отделить от алкилированного индигозоля хроматографированием. Этот способ для получения N,N'-этилениндиго из бромистого этилена и индигозоля оказался много легче ранее известного метода синтеза из дегидроиндиго и эфира акриловой кислоты.

N,N'-Триметилениндиго (VII) образуется также из триметиленбромида и индигозоля:



Этот краситель, содержащий 1,4-ди-аза- Δ^2 -циклопентеновое кольцо, можно представить только в виде *цис*-изомера, который по цвету и кристаллической форме очень похож на N,N'-этилениндиго. Попытка получить CH_2 -мостик между обоими группами NH взаимодействием хлористого метилена с индигозолем привела к образованию только следов фиолетового красителя.

Окисление индигозоля в краситель

Окислительное расщепление N,N'-алкилированного индигозоля следует проводить, как и расщепление исходного индигозоля, в кислом растворе, однако в течение более продолжительного времени. Для этого применяют 5%-ный раствор FeCl₃, подкисленный соляной кислотой. Лучший выход получают со стандартным раствором Руггли (железоаммонийные квасцы в разбавленной серной кислоте), который расщепляет индигозоль в краситель при 20° менее чем с 2%-ным переокислением. В противоположность простейшему индигозолу, для индигозоля, замещенного у атома азота, не следует применять азотную кислоту, так как она приводит к образованию коричневых побочных продуктов.

N,N'-Диалкилиндигозоли, галоидированные в ядро, очень стойки и их можно расщеплять не только FeCl₃, но и азотной кислотой или даже бихроматом калия и кислотой. Эти индигозоли мало реакционноспособны и требуют проведения реакции при 50—70° в течение 15—30 мин.

Несимметричные N-алкилиндигозоли с одним индоксильным остатком расщепляются при действии вышеуказанных окислителей, однако с исключительной легкостью теряют при этом алкильный остаток в виде соответствующего альдегида. При этом часто наблюдается образование промежуточных продуктов невясыщенного строения. При кислотном окислении 4-хлорнафталин-2-(N-метил-4'-метил-5'-хлор-7'-метоксииндол)-2'-индиго при 20° выпадает вначале бесцветная (до слабозеленого) лейкокислота, превращающаяся при 30—35° в красно-фиолетовый хлопьевидный осадок, который при 55° окрашивается в темнозеленый цвет и образует N-алкилированный краситель. При 70° осадок окрашивается в синий цвет в результате деалкилирования и отщепления формальдегида. Деалкилирование по выходу красителя протекает на 94,3%, а по количеству выделенного формальдегид-динитрофенилгидразона—на 80,5%.

Из N,N'-диалкилиндигоидных красителей только диметилпроизводные можно очистить хроматографированием в отсутствие света; при этом незначительные количества монометилиндиго легко удаляются. Диэтил- и дибензилиндиго плохо хроматографируются вследствие превращений, особенно быстро протекающих при освещении. Эти красители очищаются кристаллизацией из бензола или петролейного эфира в отсутствие воздуха и влаги; соприкосновение с воздухом приводит к частичному деалкилированию. Лучше сначала очищать алкилированный индигозоль кристаллизацией из воды или из смеси спирта с эфиром и затем расщеплением его получать чистый краситель. Индигозоль или его гидрат (см. ниже) удобно хранить в вакуум-эксикаторе из коричневого стекла. При окислении N-алкилированных индигоидов азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте образуется ряд N-алкилированных изатинов, что является удобным способом их получения.

N-Алкилированные индигоиды в качестве красителей

Вновь полученные N-замещенные индигоидные красители испытаны в отношении пригодности для крашения. Оказалось, что их нельзя применять для печати по хлопку или для крашения хлопка. Несколько лучшие результаты получают при крашении шерсти; однако для такого крашения стоимость продукта слишком высока.

Крашение хлопка. Все рассмотренные здесь представители ряда индигозоль образуют слабозеленые тона при применении обычных методов крашения хлопка индигозолями. Введение N-алкильных групп в индигоидные красители, а также содержащие в 4- и 6-положениях атомы брома, значительно ослабляет выбираемость индигозоль, а также лейкосоединений. Из уксуснокислой ванны выбираемость индигозоля волокном несколько лучше. Выкраски имеют низкую прочность к действию света, к стирке, к перекрашиванию.

Низкая субстантивность N-алкилированных лейко соединений аналогична другим случаям понижения субстантивности при алкилировании группы NH (например, нафтол АС). Субстантивность объясняют часто наличием водородной связи между группами NH и CO. Трудность алкилирования по атому азота высокобромированных индигонидных красителей заслуживает внимания.

Крашение шерсти. Изученные индигозоли имеют очень хорошую выбираемость шерстью, однако с технической точки зрения плохо омыляются и окисляются. Нитритный способ, особенно для алкилированных 4,4'-дихлор-5,5'-дибром- и гексаброминдигозолей, приводит к образованию ярких зеленых окрасок. Почти во всех случаях окраски имеют хорошую стойкость к стирке и свету. Метод проявления $K_2Cr_2O_7$ неудобен, так как при этом шерсть делается жесткой и вследствие этого сильно уменьшается прочность на разрыв.

Диметил- и дибензилтетраброминдигозоли обладают хорошей прочностью к стирке; при валке окраска становится несколько светлее и желтее. Эти красители мало выцветают и имеют хорошую прочность к карбонизации.

Свойства алкилированных индигозолей

Очищенные N-алкилированные индигозоли образуются в виде бесцветного или светложелтого кристаллического порошка, который обычно трудно растворим в сильнощелочной реакционной жидкости и из нее выкристаллизовывается. Перекристаллизованный из воды препарат часто имеет слабо щелочную реакцию, в то время как перекристаллизованный из метилового спирта или из смеси спирта с эфиром—нейтральную реакцию. Однако это соединение спустя несколько дней под действием воздуха и света покрывается темнозеленой пленкой. Разложение, начавшееся в одной точке, может распространиться на весь кристалл. В вакуум-эксикаторе из коричневого стекла вещество сохраняется в течение нескольких недель или месяца; температура плавления при быстром нагревании 100—150° (разл.).

Проведен анализ диметил-, диэтил- и дибензилиндигозолей—производных индиго и 5,5', 7, 7'-тетраброминдиго, остальные испытаны на чистоту лишь по содержанию красителя путем окисления.

N,N'-алкилированные индигозоли в виде натриевых солей образуют красивые кристаллические гидраты, обычно с четырьмя молекулами воды (иногда с двумя молекулами). Кристаллизационную воду удаляют в отсутствие света в атмосфере азота и в высоком вакууме над пятиокисью фосфора при 100°. Обезвоженные индигозоли исключительно гигроскопичны. Кроме натриевой соли, получены два индигозоля в виде анилиновой и пиридиновой солей (с двумя молекулами основания).

Часто возникает необходимость в хроматографическом разделении на Al_2O_3 индигозолей, особенно для этилен- и триметилениндиго; неалкилированные индигозоли быстро вымываются, однако эффективность разделения незначительна. Разделение безводных солей индигозолей лучше проходит в пиридиновом растворе.

Экспериментальная часть

А. Алкилирование дисернокислых эфиров лейкоиндиго

Определение содержания антразоля О. Технический препарат антразоля О (индигозоль О) содержал около 10% неорганической соли и при окислительном расщеплении образовывал 27,5% индиго, что соответствует содержанию безводного индигозоля $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2Na_2$ около 48%. Определение содержания методом окисления проводят по способу Руггли [7].

1. Метилирование

Для проведения реакции применяют пятигорлую колбу со шлифами (емкость 1 л) с мешалкой, двумя капельными воронками и обратным холодильником. Одно горло служит для взятия пробы. 20 г антразола О (27,5%) растворяют в 70 мл горячей воды, фильтруют и наливают в колбу. Добавляют по каплям 70 мл 42%-ного раствора едкого натра (600 г едкого натра на 1 л), затем при 45—50° и перемешивании приливают 200 мл диметилсульфата и 170 мл 42%-ного раствора едкого натра. Скорость приливания диметилсульфата — 1—2 капли в 1 сек., щелочи—2—3 капли в 1 сек. Ход реакции и конец метилирования определяют пробой, которую приливают в пробирку, содержащую соляную кислоту (1:1) и 5%-ный раствор FeCl₃. Метилирование считают законченным, когда выпавшие хлопья красителя растворяются в органическом растворителе с сине-зеленым окрашиванием, а при хроматографировании 10—20 мл бензольного раствора в трубке, заполненной Al₂O₃, обнаруживается только темнозеленая зона адсорбированного диметилиндиго или еще одна синяя зона—монометилиндиго.

Уже в первые 30 мин. из реакционной жидкости выделяется много желтого кристаллического N,N'-диметилиндигозоля. По окончании метилирования, продолжающегося 2—3 часа, продукт перемешивают 1 час при 50—60°. Затем оставляют стоять несколько часов, выпавшие кристаллы отфильтровывают и дважды кристаллизуют из небольших количеств горячей воды.

2. Окислительное расщепление N,N'-диметилиндигозоля

5 г N,N'-диметилиндигозоля растворяют в 300 мл дистиллированной воды и окисляют 250 мл стандартного раствора Руггли. При 20° появляется только зеленое окрашивание; для осаждения красителя нагревают 20 мин. до 50—60° и затем выдерживают 1 час при 20°. Темный сине-фиолетовый микрокристаллический осадок (иглы) отфильтровывают и промывают 500 мл воды до бесцветного фильтрата. Из 20 г антразола О получают 5,82 г чистого N,N'-диметилиндиго (95% от теоретического), который на глиняном черепке дает зеленую черту и в индифферентном растворителе растворяется с малахитово-зеленой окраской, в ацетонитриле—с синим окрашиванием, в холодной концентрированной серной кислоте—с фиолетовым. Смешением и встряхиванием бензольного раствора диметилиндиго с концентрированной соляной кислотой получают синий хлоргидрат. Диметилиндиго размягчается при 171° и плавится при 182—183°. Перекристаллизованная из бензола и высушенная при 100° проба имела состав C₁₈H₁₄N₂O₂; смешанная проба с продуктом, полученным по методу Браакмана, плавилась при 182—183°.

При окислении азотной кислотой на холоду в ледяной уксусной кислоте (1:15) краситель образует N-метилизатин, т. пл. 131°.

3. Дисернокислый эфир лейкосоединения N,N'-диметилиндиго

Динариевая соль. 2 г продукта, три раза перекристаллизованного из воды, растворяют в 20 мл метилового спирта, нагревают 30 мин. при 50° и отфильтровывают от нерастворившегося вещества (0,01 г). Если после добавления 10 мл эфира примеси больше не выпадают, то добавляют 30 мл эфира (6 порций) в течение 15 мин. и оставляют для полноты кристаллизации в холодильном шкафу на 2 часа. Бесцветный кристаллический осадок отфильтровывают, отжимают и сушат при 50° в течение 20 мин. до исчезновения запаха эфира и метилового спирта. Метанольно-эфирная очистка служит прежде всего для удаления неорганических солей.

Тетрагидрат. 1 г выделенного продукта растворяют в 5 мл воды и раствор сгущают испарением при 20° в темноте до выделения кристаллов. Длинные широкие иглы после высушивания на воздухе содержат 4 молекулы кристалли-

зационной воды ($C_{18}H_{14}O_8N_2S_2Na_2 \cdot 4H_2O$). Эта соль имеет светложелтую окраску и очень горький вкус. При нагревании на воздухе или в трубке разлагается при 135° с сине-черным окрашиванием.

Безводную соль можно получить только трехкратным продуванием азота при $100^\circ/0,3$ мм и высушиванием при 100° в течение 3 час. над пятиокисью фосфора в эксикаторе, закрытом черным материалом. Безводная соль исключительно гигроскопична и для анализа должна быть еще раз высушена, как описано выше, в течение 1 часа при $100^\circ/0,3$ мм в атмосфере азота и в отсутствие света. Состав продукта соответствует формуле $C_{18}H_{14}O_8N_2S_2Na_2$.

Количество полученного индигозоля определяют стандартным раствором Руггли. В темноте проба диметилиндигозоля сохраняется в течение недели без изменения.

Анилиновая соль. 1 г тетрагидрата растворяют в 60 мл воды и обрабатывают раствором 1 г солянокислого анилина в 6 мл воды. Спустя 14 час. выпадают бесцветные широкие пластинки, которые промывают в темноте небольшим количеством воды, затем эфиром и сушат в вакууме над хлористым кальцием. Состав продукта $C_{18}H_{16}O_8N_2S_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$.

При микроаналитическом определении углерода продукт смешивают с пятиокисью ванадия; для определения водорода этого не требуется.

Пиридиновая соль. 1 г тетрагидрата, растворенного в 30 мл воды, смешивают со свежеприготовленным раствором 1 г солянокислого пиридина в 4 мл воды и выдерживают в течение ночи. Осадок кристаллизуют из небольшого количества воды при 55° и сушат над едким натром. Поверхность бесцветных кристаллов быстро приобретает светлозеленый цвет. Состав продукта $C_{18}H_{16}O_8N_2S_2 \cdot 2C_5H_5N$.

4. Зависимость реакции метилирования от величины рН

Метилирование при рН 4—5. 5 г антразоля О растворяют в 50 мл воды, отфильтровывают от нерастворившейся части и метилируют при $50—60^\circ$ 80 мл диметилсульфата и 100 мл 30%-ного едкого натра; при этом поддерживают рН 4—5, установленное добавлением разбавленной серной кислоты. Испытывают при помощи лифановской бумаги или капельным индикатором, нанесенным на фильтровальную бумагу. При окислении выделяют из реакционной смеси 3 г темнозеленого порошка, который растворяется в ацетоне с зеленым и красно-зеленым дихроизмом. Окислением фильтрата 5%-ным раствором $FeCl_3$ и соляной кислотой (1:1) получают 50 мг N-монометилиндиго и 25 мг индиго; диметилиндиго отсутствует.

Метилирование при рН 8—10. 10 г антразоля Ос 27,50%-ным содержанием красителя растворяют в 50 мл воды и метилируют при $60—65^\circ$ 100 мл диметилсульфата и 130 мл 30%-ного едкого натра, приливая через каждые 2 сек. 1 каплю диметилсульфата. Добавление (по каплям) щелочи регулируют так, чтобы рН все время соответствовало 8—10. В первый час скорость подачи щелочи 2—3 капли в 1 сек., в следующие 30 мин.—1 капля в 1 сек. и еще в течение 30 мин.—1 капля в 3 сек. В течение 2 час. прибавляют весь диметилсульфат, затем спустя 10 мин. прекращают добавление щелочи и перемешивают 1 час при 70° .

Реакционную смесь обрабатывают $FeCl_3$ и соляной кислотой и получают 3 г синего аморфного порошка, который представляет собой смесь моно- и диметилиндиго. Для хроматографического разделения полученный порошок растворяют в 300 мл бензола и отфильтровывают примесь 0,6 г индиго. Адсорбционную трубку длиной в 20 см и диаметром 5 см наполняют Al_2O_3 и устанавливают в темную камеру. До проявления получают следующие полосы: черно-зеленого цвета ($1/2$ см), темнозеленого (7 см) и темносинего цвета (10 см); после проявления 200 мл бензола—коричнево-черная ($1/2$ см), желто-зеленая (4,4 см), темнозеленая (10 см) и темносиняя (8 см) полосы и темносиний фильтрат.

Зеленую и синюю зоны отделяют и каждую в отдельности растворяют в 200 мл ацетона. После упаривания в токе азота кристаллизуются чистые моно- и соответственно диметилиндиго. N-Монометилиндиго, окрашенный в чистый синий цвет, растворяется в органических растворителях много легче, чем индиго, и кристаллизуется из петролейного эфира в виде сине-фиолетовых игл, при 254° плавится, при 258° снова затвердевает и затем до 300° не плавится, при 200° начинает медленно сублимироваться, при 233—234°—быстро. Результаты анализа соответствуют составу $C_{17}H_{12}N_2O_2$.

Для определения стойкости к свету моно- и диметилиндиго адсорбционную колонку, проявленную и еще заполненную бензолом, выдерживают при 30° на солнечном свете. Спустя 1 час темнозеленая зона желтеет и затем обесцвечивается, в то время как монометилиндиго изменяется в течение 3 дней—темно-синий цвет превращается в красно-фиолетовый, темнокрасный и, наконец, вновь в красно-фиолетовый; образовавшееся соединение плавится при 284° и начинает сублимироваться при 210—220°.

5. Дальнейшее метилирование N-монометилиндигозоля

N-Монометилиндигозоль растворяется легче N,N'-диметилиндигозоля. Из метилированной жидкости выделяются вначале четырехгранные блестящие пластинки диметилсоединения. После выдерживания в течение 3 суток в маточном растворе образуются кристаллы монометилиндигозоля в виде призм, которые при окислении дают чистый синий краситель; монометилиндигозоль перекристаллизовывают из 10%-ного раствора поваренной соли.

3,4 г N-монометилиндигозоля растворяют в 30 мл воды, метилируют при 40° в течение 15 мин. 45 мл диметилсульфата и 100 мл 42%-ного раствора едкого натра и затем перемешивают 1 час при 45—50°. Окислительное расщепление приводит к образованию 1,8 г зеленого аморфного порошка, который перекристаллизовывают из бензола; т. пл. 182—183°, результаты анализа соответствуют диметилиндиго.

II. N,N'-Д и э т и л и н д и г о

1. Реакция этилирования

20 г антразоля O (27,5%) растворяют в 70 мл воды при умеренном нагревании и обрабатывают, как при метилировании, 100—130 мл диэтилсульфата и 150 мл 42%-ного раствора едкого натра при 70—80° и сильном перемешивании; после добавления растворов перемешивание продолжают еще 3 часа при 80°. Начавшееся выпадение кристаллов диэтилиндигозоля усиливается при охлаждении. Окислительным расщеплением получают 6 г N,N'-диэтилиндиго (92% от теоретического).

В органических растворителях диэтилиндиго растворяется с зеленым окрашиванием; с концентрированной серной, хлорной и соляной кислотами образует интенсивные темносиние растворы, сохраняющие цвет, как и диметилиндиго, непродолжительное время. Краситель размягчается при 150° и плавится при 161°; состав $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

Для крашения целесообразно применять не свободный краситель, а стабилизированный небольшим количеством $NaHCO_3$ N,N'-диэтилиндигозоль, который всегда можно перевести в аналитически чистый краситель. N,N'-Диэтилиндиго окисляется в N-этилизатин на холоду концентрированной азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте в течение 2—3 час.; т. пл. 94,5°.

2. Натриевая соль дисернокислого эфира лейкосоединения N, N'-диэтилиндиго

Образующийся при этилировании продукт содержит только 70% безводного индигозоля; после трехкратной кристаллизации из воды получают

блестящие, содержащие воду призмы, не обладающие в противоположность диметилпроизводному горьким вкусом. При 110—115° вещество начинает разлагаться, при этом вначале появляется несколько темноокрашенных точек; разложение распространяется дальше и образуется сине-черный порошок. Водный раствор имеет очень слабую желтую окраску; в ацетоне, спирте и пиридине вещество хорошо растворяется; в ледяной уксусной кислоте образующийся вначале бесцветный раствор окрашивается при нагревании в глубокий темнозеленый цвет; такая же окраска наблюдается и в отсутствие воздуха. Окисление при помощи FeCl_3 и соляной кислоты проходит медленнее, чем диметилпроизводного; окисление стандартным раствором Руггли—в течение около 10 мин. при 60°. Образуется диэтилиндиго в виде фиолетово-синих игл, которые на глиняном черепке дают зеленую черту. При окислительном расщеплении азотной кислотой сразу образуется коричневый продукт, который еще мало исследован.

Описанный ниже метод очистки приводит к образованию определенного гидрата диэтилиндигозоля. 1,5 г технического продукта, кристаллизованного 3 раза из воды, растворяют в 35 мл метилового спирта при нагревании, взбалтывают около 20 мин. при 50° и отфильтровывают нерастворившуюся неорганическую соль (0,05 г). Если по охлаждению и добавлении 50 мл эфира осадок больше не выпадает, то добавляют в течение 15 мин. 3×10 мл эфира и после начала кристаллизации—еще 50 мл эфира, после чего выдерживают 2 часа в холодильном шкафу. Кристаллизуют из воды, сушат 2 часа. при 40° и получают тетрагидрат ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Для удаления кристаллизационной воды (как и для диметилпроизводного) тетрагидрат сушат при полном отсутствии воздуха в высоком вакууме при 110° в течение 5 час. Для точного определения содержания водорода навеску сжигают без пятиокиси ванадия. Состав продукта $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$.

3. N-Моноэтилиндиго

20 г антразоля O растворяют в 100 мл воды и этилируют при 70° (pH 10) и энергичном перемешивании 60 мл диэтилсульфата и 100 мл 35%-ного раствора едкого натра, затем перемешивают еще 1 час при 90°. По охлаждении отфильтровывают выпавшие кристаллы N,N'-диэтилиндигозоля, фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой (1 : 1) и при 20° смешивают с 5%-ным раствором FeCl_3 . Выделившиеся синие хлопья промывают 500 мл горячей воды, сушат при 100°, растворяют в бензоле, фильтруют, и раствор хроматографируют на Al_2O_3 . Очищенный N-моноэтилиндиго (3г) плавится при 245°; при 200° начинает сублимироваться в виде толстых призм или игл.

III. N,N'-Дибензилиндиго

1. Реакция бензилирования

20 г антразоля O растворяют при нагревании в 70 мл воды, отфильтровывают от нерастворившейся части и бензилируют при сильном перемешивании и 90—95° в течение 30 мин. 30 мл хлористого бензила и 200 мл 42%-ного раствора едкого натра, затем перемешивают еще 2 часа на кипящей водяной бане. На дно колбы выпадает только небольшое количество ромбических кристаллов; маслянистый коричневый слой, плавающий на поверхности щелочи, состоит преимущественно из бензилового спирта, содержащего частично кристаллизующийся дибензилиндигозоль. Этот слой отделяют и встряхивают в круглодонной колбе со 150 мл эфира. При этом осаждается вязкая коричневая масса, которую растирают на глиняном черепке, несколько раз промывают эфиром или петролейным эфиром и сушат в течение недели над парафином в вакууме. После этого получают твердый желтый кристаллический

порошок, который кристаллизуют из воды. Эти кристаллы соединяют с отфильтрованными из щелочного слоя.

2. *N,N'*-Дибензилиндиго

10 г перекристаллизованного *N,N'*-дибензилиндигозоля растворяют в 300 мл воды, смешивают с 400 мл стандартного раствора Руггли, нагревают 20 мин. при 60° и после выдерживания в течение 1 часа отфильтровывают краситель; выход 6 г или 61% в пересчете на 20 г антразоля.

В органических растворителях краситель растворяется с чистым зеленым окрашиванием. Дибензилиндиго—более реакционноспособное соединение, чем диметил- и диэтилиндиго. При упаривании его бензольного раствора на водяной бане на воздухе частично образуется монобензилиндиго. Дибензилиндиго сильнее адсорбируется на Al_2O_3 , чем монобензилпроизводное, поэтому Al_2O_3 не применяют для разделения. Результаты анализа соответствуют формуле $C_{30}H_{22}N_2O_2$; т. пл. 165°.

Окислением *N,N'*-дибензилиндиго азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте получают *N*-бензилизатин—оранжево-красные иглы, т. пл. 129° (исправл. 131°).

3. Динатриевая соль дисернокислого эфира лейкосоединения *N,N'*-дибензилиндиго

После трехкратной кристаллизации продукта из горячей воды получают блестящие ромбические пластинки, слабо окрашенные в желтый цвет, в холодной воде плохо растворяются, в горячей—хорошо. Холодные растворы обладают слабым горьким вкусом. Высушенное на воздухе вещество по составу соответствует тетрагидрату $C_{30}H_{22}N_2O_2S_2Na_2 \cdot 4H_2O$.

Дальнейшую сушку и анализ проводят так же, как диметилпроизводного, результаты анализа после сушки соответствуют формуле $C_{30}H_{22}N_2O_2S_2Na_2$.

4. *N*-Монобензилиндиго

Дибензилиндиго при продувании воздуха в течение 1 часа в кипящей ледяной уксусной кислоте переходит в монобензилиндиго. Это превращение в бензольном растворе при 60—65° в открытой колбе проходит в течение 5 час. В отсутствие воздуха никаких изменений не происходит. Дибензилирование можно наблюдать по возникновению синей окраски раствора; после испарения растворителя остается монобензилиндиго, плавящийся при 210° (с предварительным размягчением).

Если вышеописанное бензилирование проводить только с 8 мл хлористого бензила в течение 30 мин., то образуется смесь индигозольей, из которой выделяют монобензилпроизводное в виде синей зоны на Al_2O_3 . Из 20 г антразоля *O* получают 3 г *N*-монобензилиндиго.

Б. *N,N'*-Этилен- и *N,N'*-триметилендиго. I. *N,N'*-Этилендиго

20 г индигозоля *O* (27,50%) растворяют в 80 мл воды в пятигорлой круглодонной колбе и добавляют в течение 1 часа при 70° и энергичном перемешивании 40 мл бромистого этилена и 200 мл 42%-ного раствора едкого натра. В жидкость продувают азот, не содержащий кислорода, и затем нагревают еще 3 часа. После выдерживания в течение суток выпавший красно-желтый или коричневый осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в вакууме над хлористым кальцием и парафином; вес осадка 4,3 г. В спиртовом растворе едкого кали раствор имеет желто-зеленую флуоресценцию, а не коричневатую,

как у чистого этилениндиго. Поэтому N,N' -этилениндигозоль очищают хроматографированием. После растворения в 50 мл воды адсорбируют на колонке с Al_2O_3 ($50 \times 2,5$ см); Al_2O_3 активируют 3 раза водопроводной водой и раствор пропускают со скоростью 1 капля в 1 сек. Вымывают 300 мл дистиллированной воды и получают 5 фракций, пробы которых проявляют раствором $FeCl_3$ соляной кислотой. Первые 3 фракции содержат синий краситель, а 4- и 5-я дают коричневые (до зелено-коричневых) осадки примесей. Фракции 1—3 окисляют стандартным раствором Руггли, краситель отфильтровывают и промывают горячей водой; выход 2,5 г (40%).

Краситель для очистки от индиго растворяют в 200 мл пиридина, фильтруют, еще раз адсорбируют на Al_2O_3 и проявляют 300 мл пиридина. Основное количество раствора (200 мл), имеющего интенсивный фиолетово-синий цвет, фильтруют на фильтре Шотта, затем смешивают в течение 2 час. с 450 мл эфира (порциями по 110 мл); при этом выделяются коричнево-фиолетовые пластинки и призмы. После выдерживания в течение суток в холодильном шкафу отфильтровывают краситель, свойства которого полностью соответствуют описанному; выход около 30%. Состав продукта (по данным анализа): $C_{18}H_{12}O_2N_2$. В качестве промежуточного вещества образуется фиолетово-красный краситель, который почти не исследован.

Спектр N,N' -этилениндиго очень близок по характеру и величине поглощения к индиго. По образованию солей этилениндиго подобен N,N' -диметил-индиго.

II. N,N' -Триметилениндиго

20 г индигозоля О растворяют в 70 мл воды в пятигорлой колбе емкостью 1 л. К полученному раствору добавляют по каплям при $85-90^\circ$ 10 мл бромистого триметилена (1 капля в 1 сек.) и 100 мл 42%-ного раствора едкого натра (2—3 капли в 1 сек.). Бромистый триметилен приливают в течение 10 мин. и щелочь—15—20 мин. Спустя 10 мин. начинает выпадать коричневая маслянистая масса, и через 1 час реакция заканчивается. Жидкость, слабо окрашенную в желтый цвет, сливают, смолу растирают на глиняном черепке, промывают несколько раз бензолом и сушат над хлористым кальцием и парафином; получают 15 г желто-коричневого порошка, содержащего N,N' -триметилениндиго вместе с неорганическими солями и загрязнениями.

Продукт растворяют в 400 мл воды, кипятят 15 мин. с активированным углем и фильтруют через складчатый фильтр. Раствор слабо подкисляют соляной кислотой (1 : 1) и смешивают с раствором $FeCl_3$ (небольшой избыток) при 35° . Сильным встряхиванием выделяют краситель в хорошо фильтрующейся форме. Отфильтровывают и сушат при 40° в вакууме. При этом зеленая компонента в коричнево-зеленом порошке красителя разлагается и окраска раствора в пиридине приближается к правильной; выход продукта 4,1 г (64,7%).

Для дальнейшей очистки вещество растворяют на холоду в 140 мл пиридина и хроматографируют на Al_2O_3 (40×4 см). После проявления образуются следующие полосы: интенсивного зелено-черного цвета (3,5 см), интенсивного красновато-синего (30 см) и светлого грязно-желто-зеленого цвета (4 см). Вымывают пиридином (300 мл) и получают следующие растворы: фракция 1—40 мл, коричнево-желтого цвета; фракция 2—25 мл, фиолетового цвета (смесь 1 и 2); фракция 3—180 мл, сине-фиолетового цвета; и фракция 4—30 мл, синего цвета. Фракция 4 содержит чистый, а фракция 3—почти чистый триметилениндиго. Эти растворы испаряют до небольшого объема в эксикаторе при небольшом разрежении в токе азота и остаток смешивают с эфиром. Триметилениндиго кристаллизуется из пиридина в виде призм или пластинок с металлическим блеском, которые, как и этилениндиго, в проходящем свете имеют коричнево-фиолетовую окраску. В концентрированной соляной кислоте растворяется с синим окрашиванием, в концентрированной серной кислоте на холоду—с сине-зеленым и при нагревании—с синим окрашиванием; в последнем

случае происходит сульфирование. В петролейном эфире краситель нерастворим, в эфире, в отличие от этилениндиго, слабо растворяется с фиолетовым окрашиванием (вообще растворимость по сравнению с этилениндиго несколько лучше). В бензоле, диоксане, хлорбензоле и амиловом спирте на холоду растворяется умеренно с синим окрашиванием, которое при нагревании приобретает интенсивный красноватый оттенок. Ледяная уксусная кислота сравнительно легко растворяет вещество с чистым синим окрашиванием. При действии щелочей происходит разложение, однако без характерной флуоресценции, появляющейся при разложении этилен- и стирилиндиго. К действию кислоты триметилендиго более стоек, чем этилениндиго; т. пл. 214° (исправленная т. пл. $220,5^{\circ}$). Плавление сопровождается разложением, окрашиванием в коричневый цвет и образованием сублимата в виде синих кристаллов. Состав продукта (по данным анализа) $C_{19}H_{14}O_2N_2$.

При окислении азотной кислотой на холоду в ледяной уксусной кислоте образуется красно-коричневый раствор, из которого при охлаждении выделяются красно-оранжевые кристаллы триметилендиизатина (140 мг из 150 мг, 84,4% от теоретического). Вещество ($C_{19}H_{14}O_4N_2$) после двух кристаллизаций из ледяной уксусной кислоты имеет т. пл. 239° . Этот продукт также получают синтезом из изатин-натрия и бромистого триметилена.

В. Алкилирование галогидрированных дисернокислых эфиров лейкоиндиго. I. Антразол 04Б

1. Метилирование

20 г индигозоля 5,7,5',7'-тетраброминдиго (содержащего 66,99%, по расчету 73,71% красителя, 90,88% чистого антразоля 04Б) растворяют в 100 мл горячей воды и метилируют 30 мл 42%-ного раствора едкого натра и 230 мл диметилсульфата (1 капля в 1 сек.) при $50-55^{\circ}$. Спустя 1,5 часа метилирование заканчивается, однако перемешивание продолжают еще 2 часа при $60-65^{\circ}$. В процессе реакции выпадает почти бесцветный или желтоватый порошок, который очищают выделением из метилового спирта эфиром. 5 г диметилтетраброминдигозоля для получения красителя растворяют в 200 мл воды и окисляют при 70° 10 мл $FeCl_3$ и 10 мл соляной кислоты (1 : 1); почти количественно выделившийся краситель фильтруют, промывают водой и спиртом и сушат.

N,N' -Диметил-5,7,5',7'-тетраброминдиго растворяется в обычных растворителях немного легче, чем исходное вещество, лучше всего растворяется в горячем пиридине, умеренно—в бензоле и диоксане, мало—в ледяной уксусной кислоте. Все растворы окрашены от светло- и до интенсивнозеленого цвета; в концентрированной серной кислоте на холоду и при нагревании растворяется с синим окрашиванием; в хлорной кислоте (60%-ная) в отличие от диметилиндиго не растворяется. Из пиридина кристаллизуется в виде пластинок, начинающих плавиться при 220° с зеленой окраской; основная часть вещества, разлагаясь, переходя в нерасплавленное состояние с синей окраской; при 230° цвет плава становится коричневым, выделяются синие кристаллы. Куб мало пригоден для крашения хлопка. Состав продукта (по данным анализа): $C_{18}H_{10}O_2N_2Br_4$.

Окислением азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте получают N -метил-5,7-дибромизатин (т. пл. $182-183^{\circ}$), который образует 3-анил—красные кристаллы, т. пл. 158° (разл.). Анализ соответствует формуле $C_{15}H_{10}ON_2Br_2$.

Диметилтетраброминдигозоль хроматографируют на Al_2O_3 ; из третьей фракции раствора медленным испарением в темноте выделяют кристаллы дигидрата ($C_{18}H_{10}O_8N_2Br_4S_2Na_2 \cdot 2H_2O$).

Окисление с образованием красителя проходит в данном случае хорошо с азотистой кислотой при умеренной температуре. В темноте индигозоль сохраняется в течение месяца, на дневном свете быстро зеленеет. В ультрафиолетовом свете показывает коричнево-черную флуоресценцию, в то время как диметил-

индигозоль—светлофиолетовую. Безводное вещество ($C_{18}H_{10}O_8N_2Br_4S_2Na_2$) получают высушиванием в высоком вакууме при 100° над пятиокисью фосфора в течение 6 час.

N-Монометил-5,7,5',7'-тетраброминдиго. Для изучения деметилирования 1,3652 г диметилпроизводного в 100 мл ледяной уксусной кислоты кипятят на масляной бане в течение 4 час. при пропускании воздуха. Увлекаемый воздухом формальдегид пропускают через две промывалки, охлаждаемые льдом и содержащие по 50 мл воды, а затем через третью, содержащую 20 мл раствора динитрофенилгидразина в 2 н. соляной кислоте. В последней промывалке осадок не выпадает, в первой и второй при обработке динитрофенилгидразином образуется 0,1412 г динитрофенилгидразона, что соответствует 29,82% (от теоретического), считая на образовавшийся формальдегид. Из реакционного раствора выделяют 0,4085 г монометилтетраброминдиго (30,63%), который кристаллизуется в виде игл из синего раствора в нитробензоле. При 300° разлагается с окрашиванием в коричневый цвет. Состав продукта (по данным анализа): $C_{17}H_8O_2N_2Br_4$.

2. Этилирование антразоля 04Б

Этилируют диэтилсульфатом аналогично описанному в пункте 1 и получают тетрагидрат N,N' -диэтил-5,7,5',7'-тетраброминдигозоля, который кристаллизуется из водного спирта в виде бесцветных пластинок, разлагающихся при 121° ($C_{20}H_{14}O_8N_2Br_4S_2Na_2 \cdot 4H_2O$). Получена безводная динатриевая, а также анилиновая и пиридиновая соли индигозоля, содержащие 2 моля основания.

Хроматографическое разделение диэтилтетраброминдигозоля и тетраброминдигозоля. 0,1%-ный раствор обоих индигозольей пропускают по 20 мл вместе с 50 мл воды через колонку с Al_2O_3 (размер колонки 180×25 см); после просачивания раствора через столбик Al_2O_3 проявляют водой порциями по 5 мл. В 6-й фракции появляется индигозоль 04Б, в 7—12-й фракциях—оба вещества, в 13-й фракции—только диэтилтетраброминдиго. Хроматографирование водного раствора дает незначительный эффект разделения, лучшие результаты получают с безводным индигозольем в порудине.

N,N' -Диэтил-5,7,5',7'-тетраброминдиго получают из индигозоля и 5%-ного $FeCl_3$ в виде темнозеленых хлопьев, которые кристаллизуют из пиридина. При кипячении пиридинового раствора начинается деалкилирование, которое можно наблюдать по увеличению синей окраски. Поэтому кристаллизацию необходимо проводить быстро или в отсутствие воздуха. Состав продукта (по данным анализа): $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_4$.

При деалкилировании образуются ацетальдегид и моноэтилтетраброминдиго в эквивалентных количествах. Последний из раствора в ледяной уксусной кислоте образует блестящие, бронзирующие иглы, которые растворяются во всех растворителях с синим окрашиванием; легко растворяются в горячем нитробензоле или пиридине. Т. пл. 225° (в блоке). Анализ красителя соответствует формуле $C_{18}H_{10}O_2N_2Br_4$.

N-Этил-5,7-дибромизатин получают окислением азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте, т. пл. 128 — 129° .

При прямом получении моноэтилкрасителя антразоля 04Б этилируют калиевой солью этилсульфата. 10 г индигозоля, 60 мл воды и 15 мл 42%-ного раствора едкого натра добавляют по каплям в течение 2 час. к 150 г калиевой соли этилсульфата в 200 мл воды и 200 мл 42%-ного раствора едкого натра при 70 — 75° , затем прибавляют еще 50 г твердой калиевой соли этилсульфата небольшими порциями в течение 30 мин. и после этого перемешивают 3 часа при 80° . Фракционной кристаллизацией индигозоля (как и полученного из третьей фракции красителя) выделяют 400 мг моноэтилтетраброминдиго ($5,7\%$) (т. пл. 225°), и 30 мг диэтилтетраброминдиго ($0,41\%$). В содовом растворе алкилирование антразоля 04Б не проходит.

3. Бензилирование антразоля 04Б

В аналогичных условиях (как при небромированном продукте) выпадает вначале в виде смолы дибензилиндигозоль, окислением которого FeCl_3 получают N,N' -дибензил-5,7,5',7'-тетраброминдиго (зеленого цвета) с выходом 87,6%. Из зеленого раствора в CCl_4 краситель кристаллизуется после осторожного добавления эфира в виде пластинок, которые в атмосфере азота спекаются при 157—160° и плавятся при 163—164°. Растворяется в бензоле и пиридине (умеренно), лучше в хлороформе, диоксане и CCl_4 . Состав: $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$.

Кристаллы гидрата N,N' -диэтилтетраброминдигозоля растворяются в воде без окрашивания; раствор обладает слабым горьким вкусом.

Из дибензилированного красителя при действии азотной кислоты в ледяной уксусной кислоте получают N -бензил-5,7-дибромизатин кирпично-красного цвета, желтеющий при нагревании, т. пл. 149—150°. Состав: $(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}_2)$.

II. Антразоль 04Г

Антразоль 04Г—производное 4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго—при окислении образует 28,40% красителя. Раствор 20 г антразоля в 100 мл воды метилируют, как описано выше, 150 мл диметилсульфата и 180 мл 42%-ного раствора едкого натра при 60° в течение 1,5 часа и затем 1 час при 70°. Отфильтрованную натриевую соль растворяют в 0,5 л горячей воды, кипятят короткое время с активированным углем и затем окисляют небольшим избытком раствора FeCl_3 в N,N' -диметил-4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго; выход зеленого красителя 5,71 г (95% от теоретического). Из нитробензола выделяется петролевым эфиром в виде зеленых с синеватым оттенком микроскопических игл; при нагревании в высококипящих растворителях (например, в нитробензоле) растворяется с зеленым окрашиванием, переходящим затем в синее при деметилировании. При 200° спекается, превращаясь в темную массу; т. пл. 209°. Состав: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Хлопчатобумажное волокно не извлекает этого красителя из желтого куба.

Полное деалкилирование красителя происходит при продувании воздуха в течение 8 час. в раствор 2 г красителя в 150 мл кипящей ледяной уксусной кислоты. Образовавшийся формальдегид выделяют в виде динитрофенилгидразона; краситель, полученный из реакционного раствора, не содержит метильных групп. Состав: $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$.

Окислением деметилированного красителя азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте получают N -метил-4-хлор-5-бромизатин красного цвета, т. пл. 256° (из ледяной уксусной кислоты). При окислении на холоду вначале выпадает изатин коричневого цвета, не отличающийся по температуре плавления. Если продолжать окисление еще 20 мин. после добавления ледяной уксусной кислоты при кипячении, то образуется изатин кирпично-красного цвета, в ультрафиолетовом свете—черного цвета.

Аналогично проводят этилирование антразоля 04Г; N,N' -диэтил-4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго образует из пиридина с эфиром осадок в виде зеленых призм; т. пл. 169°, размягчение при 165°. Деэтилированием в кипящем нитробензоле при продувании воздуха в течение 45 мин. до синего окрашивания получают моноэтилированный краситель. 35%-ный выход (от теоретического) ацетальдегида в виде динитрофенилгидразона и 43,54%-ный выход (от теоретического) моноэтил-4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго; в растворителях довольно трудно растворим, не плавится до 300°.

Окислением диэтилпроизводного красителя получают N -этил-4-хлор-5-бромизатин, красные иглы, т. пл. 179—180°.

Бензилированием антразоля 04Г получают дибензилпроизводное дихлор-диброминдиго (зеленые призмы, т. пл. 130°), который растворяется в органи-

ческих растворителях легче, чем диметилпроизводное. Состав продукта: $C_{30}H_{18}O_2N_2Cl_2Br_2$.

Окислением получают N-бензил-4-хлор-5-бромизатин, т. пл. 211—212°.

Г. Алкилирование сернокислых эфиров лейко-соединений несимметричных индигоидов с одной группой NH. I. Дисернокислый эфир 5,7-дихлортионафтен-2-(4'-метил-5'-хлор-7'-метоксииндол)-2'-лейкоиндиго, или антразол синий ИБ для печати

20 г индигозоля, содержащего 23,6% красителя, растворяют в 100 мл воды и метилируют при 50—60° 200 мл диметилсульфата и 250 мл 42%-ного раствора едкого натра в течение 3 час. По охлаждению отфильтровывают выпавший индигозоль и высушивают в вакууме. Под действием стандартного раствора Руггли при 50° образуется сине-зеленый краситель, который при окислении теряет метильную группу уже при 20°, что обнаруживается по появлению запаха альдегида. Бензилированный индигозоль также образует деалкилированный краситель.

II. Дисернокислый эфир 4-хлорнафталин-2-(4'-метил-5'-хлор-7'-метоксииндол)-2'-лейкоиндиго, или антразол синий ИГГ для печати

20 г индигозоля, содержащего 24,8% красителя, растворяют в 100 мл воды и метилируют при 55—60° и энергичном размешивании 100 мл диметилсульфата (1 капля в 1 сек.) и 150 мл 42%-ного раствора едкого натра (3—4 капли в 1 сек.) при сильнощелочной реакции. Спустя 1,5 часа реакция заканчивается; после перемешивания в течение 3 час. охлаждают, отфильтровывают смесь алкилированного индигозоля и большого количества сульфата натрия и высушивают при 40° в вакууме. Соль (а) и фильтрат (б) обрабатывают отдельно.

Смесь солей (а) растворяют в 350 мл воды, слабо подкисляют соляной кислотой (1 : 1) и смешивают с 10 мл холодного насыщенного раствора бихромата калия. Выпавшая вначале зеленая лейкокислота быстро превращается в фиолетовый хлопьевидный краситель. При непродолжительном нагревании (55°) в колбе с обратным холодильником хлопьевидный осадок окрашивается в темнозеленый цвет, но запах формальдегида не появляется. Только после нагревания в течение 15 мин. при 60—70° возникает запах формальдегида и усиливается синяя окраска, что обусловливается деалкилированием. Смесь выдерживают 30 мин. при 90° и еще 10 мин. при кипении, после чего выделяют 2,90 г темносинего красителя и 1,10 г формальдегид-2,4-динитрофенилгидразона. Анализ красителя соответствует деметилированному продукту $C_{20}H_{15}O_3NCl_2$.

Фильтрат (б) окисляют $FeCl_3$ в слабом солянокислом растворе при 90° и получают деметилированный краситель. Образуется 4,68 г индиго ИГГ (94,36% от теоретического) и 2,05 г формальдегид-динитрофенилгидразона (80,50% от теоретического). При отделении красителя фильтрованием образовавшийся формальдегид переходит в фильтрат. Выделенный краситель не растворяется в щелочи; метоксильная группа не деметилируется.

5 г полученного N-метилиндигозоля, содержащего соль, очищают осаждением из спиртово-эфирного раствора, после высушивания растворяют в 80 мл воды, слабо подкисляют соляной кислотой и добавляют по каплям 5 мл 10%-ного раствора бихромата калия. Образовавшийся коричневый осадок вскоре становится красно-коричневым и затем фиолетовым. Раствор осторожно нагревают на водяной бане до 80°, пока осадок не приобретет чистую зеленую окраску, после чего быстро охлаждают до 15°, отфильтровывают и высушивают в вакууме при 20°. Метилиндиго растворяется в бензоле, хлороформе, диоксане, пиридине, анилине и нитробензоле с чистым зеленым окрашиванием, при непродол-

жительном нагревании происходит dealкилирование и появление синей окраски. Перекристаллизовать и получить вещество в чистом для анализа виде не удастся, несмотря на то, что оно является главным образом метилированным красителем.

Этилирование антразоля синего ИГГ для печати проводят вышеописанным способом. 10 г вещества, 50 мл диэтилсульфата и 100 мл 42%-ного раствора едкого натра перемешивают 3 часа при 70°, затем разбавляют 200 мл воды и фильтруют. Индигозоль, содержащийся в фильтрате, образует при действии FeCl_3 (30°) фиолетовый краситель, который при 60° имеет зеленый цвет и при 90°—синий; при этом выделяется ацетальдегид. В результате выделяют 2,7 г индиго ИГГ и 1,2 г ацетальдегид-динитрофенилгидразона. Краситель при 230—240° начинает сублимироваться (сине-фиолетовые иглы) и плавится при 314—315° (исправленная); в щелочи не растворяется.

III. Алкилирование индигозоля АЗетГ, дисернокислого эфира лейко соединения антрацен-2-(5',7'-диброминдол)-2'-индиго (лейкоализарининдиго Г)

Препарат индигозоля содержит 64,0% красителя; в отличие от первых двух продуктов (в разделе Г I и II) он образует хорошо кристаллизующиеся и устойчивые алкилированные соединения, что дает возможность анализировать их.

Метилирование. 20 г индигозоля АЗетГ растворяют в 100 мл воды и алкилируют при 60° и энергичном перемешивании 150 мл диметилсульфата и 200 мл 42%-ного раствора едкого натра. В течение 1,5 часа добавляют оба раствора, 1 час перемешивают при 60—70°, а затем охлаждают. Спустя несколько часов отфильтровывают выпавшие кристаллы, растворяют 0,5 л горячей воды, кипятят 15 мин. с активированным углем и окисляют небольшим избытком 5%-ного раствора FeCl_3 в слабокислом растворе до образования красителя.

Продукт кристаллизуется из пиридиново-эфирного раствора в виде темнозеленых призм, которые довольно легко растворяются в пиридине, хлороформе, анилине и нитробензоле. При длительном нагревании также наблюдается появление синей окраски. В бензоле, ацетоне и CCl_4 краситель растворяется плохо. Растворы в концентрированной серной кислоте имеют оливково-зеленую окраску. До 210° краситель в капилляре сохраняет зеленый цвет, затем становится темносиним и при 271° плавится (с разложением и возгонкой). Анализ красителя соответствует $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}_2$.

Для выделения индигозоля полученный раствор не окисляют, а упаривают до 150—200 мл; выделившуюся смолообразную массу растирают на глиняном черепке и сушат в вакууме. Полученный желтый порошок кипятят со спиртом и осаждают эфиром в виде светложелтых толстых игл, которые представляют собой гидрат N-метилиндигозоля; для определения содержания красителя сушат при 100° в атмосфере азота в высоком вакууме. Состав продукта (по данным анализа): $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{NBr}_2\text{S}_2\text{Na}_2$.

Этилирование. 20 г индигозоля АЗетГ этилируют аналогично метилированию при 70—80° в течение 30 мин. и перемешивают еще 1 час; выход этилированного зеленого красителя $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NBr}_2$ составляет 84,9%, т. пл. 258° (при 215° сублимируется в виде синих игл). Этилированный индигозоль можно так же, как и метилированное соединение, получить в виде желтоватых игл, которые в этиловом и метиловом спиртах и пиридине образуют почти бесцветные растворы.

Бензилирование. Бензилированный краситель, полученный аналогично действием хлористого бензила, растворяется в органических растворителях несколько лучше, чем метилированное соединение. При 205° плавится с синечерной окраской, кристаллизуется из смеси CCl_4 и эфира. Анализ красителя соответствует $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NBr}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ettinger L., Friedländer P., Ber., 45, 2067, 1912; Friedländer P., Kunz F., Ber., 55, 1597, 1922.
2. van Alphen J., Recueil, 61, 201, 1941.
3. Baeyer, Ber., 16, 2202, 1883.
4. Pummerer R., Meininger F., Schrott G., Wagner H., Lieb. Ann., 590, № 3, 195, 1954.
5. Kuhn R., Naturwissenschaft, 20, 618, 1932.
6. Madelung W., Wilhelmi O., Ber., 57, 237, 1929.
7. Ruggli P., Helv. chim. Acta, 23, 706, 1940.

Перевод А. Евдокимова.

Диенофильные реакции ароматических двойных связей в синтезе β-замещенных нафталина. Danish A. A., Silverman M., Tajama J. A., J. Am. Chem. Soc., 76, № 23, 6144—6150, 1954, библиограф. 31 назв.

В результате исследований диенового синтеза Дильса и Альдера продолжают находить системы, способные реагировать в качестве 1,3-конъюгированных диенов, в то время как возможности обнаружения новых диенофилов считаются в значительной мере исчерпанными.

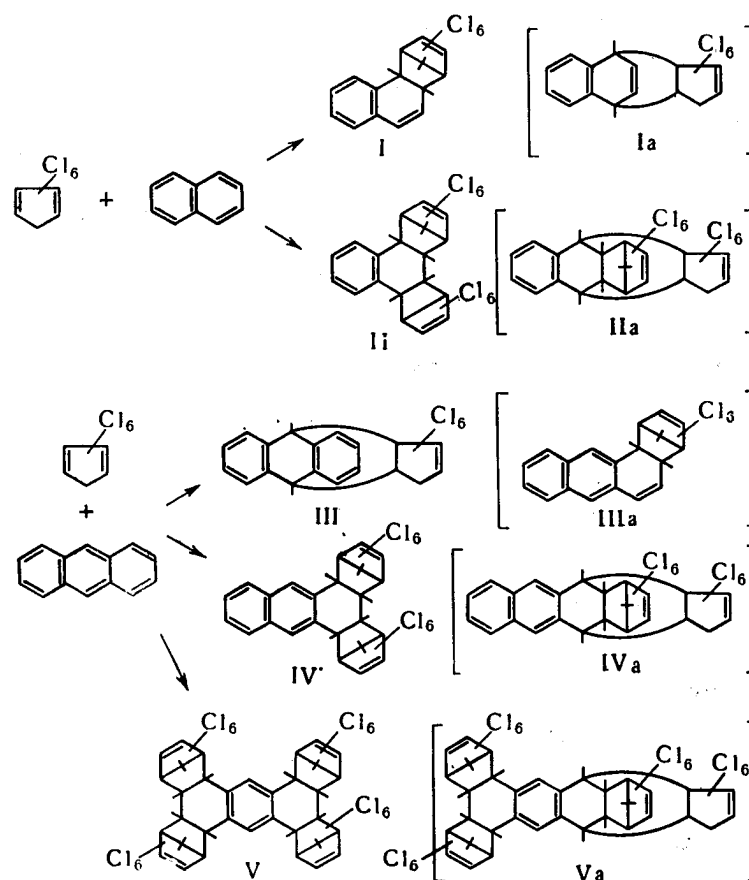
В химической литературе по диеновому синтезу нет реакции, в которой ароматическая двойная связь участвовала бы в качестве диенофила. Однако это не дает оснований утверждать, что такие реакции не пытались проводить вследствие современных интерпретаций квантово-механических теорий ароматических структур, не учитывающих олефинового характера ароматической двойной связи, или что такие реакции пытались проводить, но они оказались неудачными вследствие склонности используемых диенов к полимеризации или способности образовавшихся продуктов присоединения распадаться на исходные компоненты при применявшихся температурах.

Гексахлорциклопентадиен исключительно термостоек и в отсутствие катализаторов не изменяется; активность его как диена также хорошо известна. Эти свойства позволяют применять гексахлорциклопентадиен при таких температурах и продолжительностях реакции, которые для большинства диенов непригодны.

В статье описаны диеновые реакции гексахлорциклопентадиена, примененного в качестве диена, с полициклическими ароматическими углеводородами—нафталином и антраценом, и использование полученных продуктов для дальнейших синтезов замещенных полициклических ароматических соединений.

Длительное нагревание гексахлорциклопентадиена с нафталином и с антраценом при 160° дает полихлорированные продукты присоединения—1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-додекалор-1,4,4а,4б,5,8,8а,12b-октагидро-1,4—5,8-диметанотрифенилен (II) и 1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-додекалор-1,4,4а,4б,5,8,8а,14b-октагидро-1,4—5,8-диметаноидибенз[а,с]антрацен (IV), а также небольшие количества 9,10-эндо-(гексахлорциклопентадиен)-дигидроантрацен (III) и 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14,15,16,17,19,19,20,20,21,21,22,22-икозитетралор-1,4,4а,4б,5,8,8а,9b,10,13,13а,13b,14,17,17а,18b-гексадекагидро-1,4,5,8—10,13—14,17-тетраметанотетрабенз[а,с,е,г]антрацена (V). Кроме того, получается немного 1,2,3,4,11,11-гексахлор-1,4,4а,10а-тетрагидро-1,4-метанофенантрена (I). Следует отметить, что при образовании основных продуктов реакции—II и IV—ароматическая двойная связь ведет себя как диенофил.

Эта новая реакция интересна тем, что она открывает путь относительно легкого синтеза а) монозамещенных в β-положении нафталинов, б) дизамещенных в 2,3-положениях нафталинов, в) полизамещенных нафталинов, у которых все заместители сосредоточены в одном ядре, и г) замещенных антраценов.



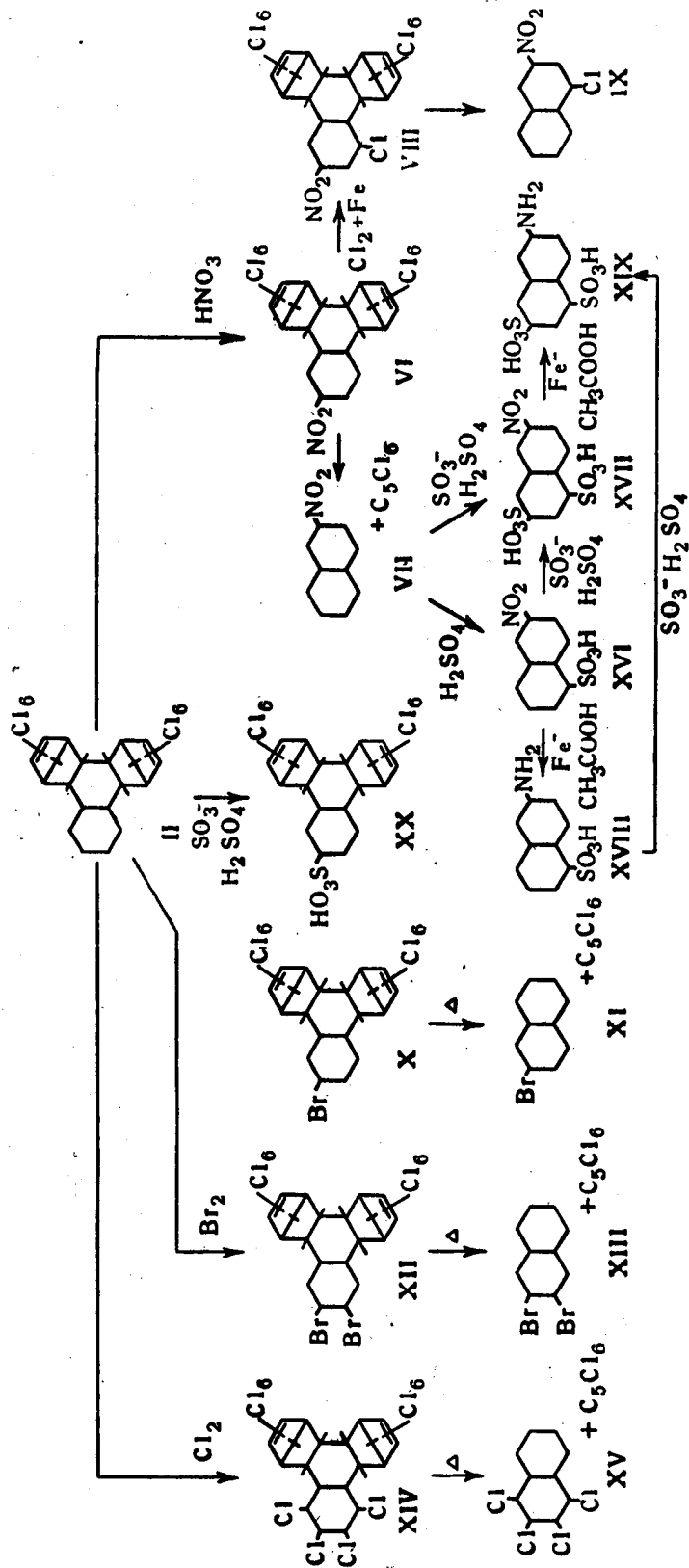
По описанному способу получены с очень хорошим выходом (80—95%) такие трудно доступные замещенные нафталины, как 2-нитронафталин (VII), 2-бромнафталин (XI), 2,3-дибромнафталин (XIII) и 1,2,3,4-тетрахлорнафталин (XV). Легкость образования 2-нитронафталина делает возможным синтез 2-нафтиламин-5-сульфоукислоты (XVIII) и 2-нафтиламин-5,7-дисульфоукислоты (XIX) в чистом виде и с хорошим выходом и ведет к экономичным процессам получения других промежуточных продуктов для синтеза красителей.

Синтезы, показанные на схеме, состоят в основном из трех стадий: 1) присоединения 2 молекул гексахлорциклопентадиена к нафталину с образованием хлорированного полигидродиметанотрифенилена (II), 2) введения заместителей в ароматическое ядро продукта присоединения и 3) термической диссоциации продукта присоединения на гексахлорциклопентадиен и замещенный нафталин.

Образовавшийся продукт I очень быстро присоединяет вторую молекулу гексахлорциклопентадиена и дает II.

Присоединение 2 молекул гексахлорциклопентадиена к нафталину протекает с относительно небольшой скоростью до наступления равновесия. Взаимодействие стехиометрических количеств исходных реагентов при 155—165° проходит в течение 100 час. на 40%, а за 350 час.—на 75%. Температура выше 165° способствует обратной реакции, хотя равновесие достигается быстрее.

Скорость диссоциации продуктов присоединения зависит от температуры: диссоциируют довольно медленно при 200°, но почти мгновенно выше 300°.



Для предотвращения полимеризации или разложения образующихся веществ пиролиз продуктов присоединения лучше всего осуществлять в аппарате с максимальной теплопередачей при низком перепаде температур и при небольшой продолжительности.

Присутствие бензольного кольца в продукте присоединения II, а также нафталиновой системы в соединении IV определено изучением спектров поглощения в ультрафиолетовой области.

Обнаружение способности гексахлорциклопентадиена реагировать в качестве диенофила, а также наблюдение Клетцеля, Дейтона и Герцога о склонности нафталина реагировать в качестве диена увеличивает возможность существования соединений типа Ia, IIa, III, IVa и Va. Соединение IIIa должно было бы находиться в ряду I, II, IV и V, в то время как III принадлежит к другому параллельному ряду.

Вопрос об окончательном выборе между некоторыми из этих структурных форм еще не решен, но следующие факты позволяют предпочесть ряд из них:

1. а) Структура II—правильная, а IIa—неправильная, так как при помощи структуры IIa нельзя объяснить затруднений в α -положениях кольца A, в то время как структура II объясняет это легко. б) Соединение не содержит атомов хлора у аллильных связей, так как эти атомы хлора легко обнаруживались бы благодаря их подвижности. в) Получение значительных выходов диаддукта (продукта двухстороннего присоединения) резко противоречит низким выходам (Клетцель и др.) при длительной обработке нафталина малеиновым ангидридом. г) IIa может образоваться через соединение Ia, которое должно быть сравнительно стойким вследствие весьма затрудненного состояния оставшейся олефиновой связи. Кроме того, при спектроскопическом исследовании маточных растворов, полученных при реакции нафталина с гексахлорциклопентадиеном, не удалось обнаружить никакого другого продукта реакции, кроме диаддукта. Таким образом, поскольку в реакции отсутствует Ia, существование IIa является сомнительным.

2. Авторы считают, что в проведенных ими опытах I образуется при пиролитическом разложении II, так как I обладает незатрудненной олефиновой связью и должен поэтому при реакции быстро превращаться в II.

3. Антрацен—очень активный диен. Соединение IIIa могло бы, вероятно, образоваться при осторожном пиролизе IV, но заметные выходы моноаддукта, получаемого непосредственно при реакции антрацена с гексахлорциклопентадиеном доказывают существование структуры III. Спектры поглощения этого соединения в ультрафиолетовой области позволят сделать окончательные выводы.

4. Формула II является, повидимому, правильным выражением структуры 1,2-продукта присоединения нафталина и гексахлорциклопентадиена, поэтому 1,2-продукт присоединения антрацена и гексахлорциклопентадиена должен иметь структуру IV. Антрацен не может обладать диеновой активностью, кроме его нормальной мезо-активности; в литературе не было каких-либо указаний на возможность использования антрацена в качестве диена.

5. Нет достаточных оснований для выбора между структурами V и Va, так как это соединение мало изучено. Оно образуется с очень небольшим выходом при длительном протекании реакций. Формула V более соответствует структуре молекулы, построенной с учетом фактов, установленных для продуктов двухстороннего присоединения II и IV. Однако неожиданная растворимость этого тетрааддукта в таком плохом растворителе, как гептан, может указать на существование структуры менее симметричной, чем V.

Спектр поглощения в ультрафиолетовой области продуктов присоединения II и IV содержит первичные полосы, типичные соответственно для бензола и нафталина. Кольцо A продукта присоединения II обнаруживает харак-

терные, хотя и затрудненные, реакции замещения ароматических соединений; его можно галогенировать, нитровать и сульфировать. С другой стороны, алициклическое кольцо В, повидимому, инертно к реакциям замещения.

Находящиеся в соединении II у углеродных атомов 1 и 8 атомы хлора тормозят, повидимому, замещение в положение, которое было бы аналогично α -положению нафталина. В противоположность преобладающему α -замещению, происходящему с нафталином, в аналогичные положения II невозможно ввести ни бром, ни нитрогруппу. Несмотря на повторные опыты с избыточными количествами брома или азотной кислоты при большей продолжительности реакции, замещение неизменно проходило только в β -положение. Однако этих атомов хлора, очевидно, недостаточно, чтобы затруднить дальнейшее вступление других атомов хлора в α -положения.

Присоединение гексахлорциклопентадиена к антрацену проходит в таких же условиях, как и для нафталина. Основным из выделенных продуктов присоединения является IV. Присутствие нафталиновой группы, обнаруживаемое при изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, доказывает, что структура IV соответствует показанной на схеме. Хотя строение побочного продукта присоединения III еще окончательно не выяснено, все же маловероятно, чтобы гексахлорциклопентадиен взаимодействовал в этой реакции как диен. Предполагают, что III является первым конкретным примером вещества, полученного по реакции, в которой гексахлорциклопентадиен реагирует, как диенофил. Этот вывод подтверждается спектром поглощения в инфракрасной области продукта присоединения III, который не обладает структурными особенностями, характерными для 1,2-продуктов присоединения нафталина и антрацена с гексахлорциклопентадиеном. Продукт присоединения V выделен в небольших количествах (менее 1% от теоретического) из гексахлорциклопентадиен-антраценовой реакционной смеси. Исключительно простой спектр поглощения в инфракрасной области продукта присоединения V указывает, что он должен обладать предложенной высокосимметричной структурой.

Присоединение гексахлорциклопентадиена к нафталину протекает медленно, поэтому проведены опыты для определения скорости присоединения 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена-1,3. Однако оказалось, что последний при 100° довольно быстро полимеризуется и, следовательно, не имеет практического значения для реакций присоединения с нафталином.

1,2,3,4-Тетрахлорциклопентадиен-1,3 легко получен восстановлением гексахлорциклопентадиена цинковой пылью и уксусной кислотой; при этом образуется кристаллический продукт, плавящийся при 60° и содержащий хлор в количестве, точно соответствующем $C_5H_2Cl_4$. Структура, приписываемая тетрачлорциклопентадиену, основана на том, что атомы хлора, находящиеся у аллильных связей гексахлорциклопентадиена, наиболее реакционноспособны и поэтому именно такие атомы хлора должны легко подвергаться восстановительному замещению водородом.

Легкость получения по описанным реакциям 2-нитронафталина побудила изучить его поведение при сульфировании. По сообщению Капелера, сульфирование 2-нитронафталина дымящей серной кислотой при 0° дает смесь 2-нитронафталин-5- и 8-сульфо кислот. Авторы установили, что сульфирование 2-нитронафталина до моно- и дисульфокислот можно проводить в широком интервале температур и концентраций серной кислоты. Оба фактора определяют, очевидно, соотношение образующихся изомеров. Первая сульфогруппа вступает, повидимому, в положение 5 или 8, но никогда—в занятое нитрогруппой кольцо. Можно ожидать образования четырех изомерных моносульфокислот: 2-нитронафталин-5-, 6-, 7- и 8-сульфокислот. В некоторых опытах обнаружены следы 6- и 7-изомеров, но выход их всегда незначителен. Вторая кислотная группа вступает затем в *мета*-положение к первой и в то же кольцо; это соответствует правилу Армстронга—Вина.

2-Нитронафталин-5-сульфоокислота (XVI), которую можно получить с высоким выходом при 60° действием концентрированной серной кислоты, легко восстанавливается в 2-нафтиламин-5-сульфоокислоту (XVIII). Эту кислоту затем можно количественно сульфировать для получения 2-нафтил-амин-5,7-дисульфоокислоты (XIX), имеющей большое значение. XVI сульфировается в 2-нитронафталин-5,7-дисульфоокислоту (XVII) и затем восстанавливается до XIX. По данным Беретта, нитрование XVI в безводной среде может привести к образованию 2,7-динитронафталин-5-сульфоокислоты.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Применяемый гексахлорциклопентадиен имеет чистоту $94 \pm 2\%$. Нафталин—чешуйчатый, повторно сублимированный. Остальные реактивы—обычные, продажные.

Получение II. Метод А. Смесь 128 г (1,0 моля) нафталина и 595 г (2 моля) 92%-ного гексахлорциклопентадиена нагревают в круглодонной колбе 120 час. при 155—160°. При нагревании содержимое колбы образует прозрачный раствор, который темнеет по мере прохождения реакции. По окончании нагревания реакционную смесь охлаждают льдом, после чего из раствора постепенно выделяется большое количество кристаллического вещества. Кристаллы отделяют отсасыванием и промывают на фильтре небольшими порциями холодного ацетона. Полученный бесцветный кристаллический II плавится при 211,5—213,5°. Выход 166 г (29,6%). Повторная кристаллизация из гептана повышает температуру плавления до 214—215°.

Метод Б. Смесь 296 г (1 моль) 92%-ного гексахлорциклопентадиена и 512 г (4 моля) нафталина нагревают в стеклянной колбе 200 час. при 150—160°. При нагревании содержимое колбы образует прозрачный раствор, который темнеет по мере прохождения реакции. К концу нагревания непрореагировавшие гексахлорциклопентадиен и нафталин удаляют перегонкой в вакууме. При отгонке поддерживают температуру бани не выше 175°. Погон непрореагировавших веществ собирают в две фракции. Первую из них перегоняют с водоструйным насосом при 80—110°/11 мм, вторую—с масляным насосом при 60—80°/1мм.

Оставшееся в перегонной колбе вязкое красное масло охлаждают до 40°, перемешивают со 100 мл холодного ацетона и отделяют выпавшее кристаллическое вещество отсасыванием. Ацетоновый фильтрат используют для последующего выделения I. Твердое вещество, находящееся на фильтре, промывают (при отсасывании) небольшими порциями холодного ацетона до получения бесцветной промывной жидкости. Выделенное таким образом твердое вещество перекристаллизовывают из гептана и получают бесцветный кристаллический продукт с т. пл. 210—211°, повторная кристаллизация повышает температуру плавления до 214—215°. Выход 295 г (44%).

Для выделения II теплую (около 80—90°) неочищенную смесь разбавляют равным объемом изопропилового спирта, охлаждают до 20°, фильтруют и перекристаллизовывают из гептана.

Выделение I. Ацетоновый фильтрат, полученный после отделения II по методу Б, нагревают для удаления ацетона. Маслообразный остаток перегоняют в вакууме и получают вязкое красное масло, кипящее при 90—160°/0,5 мм. Это масло не используют, так как оно состоит в основном из продуктов, образовавшихся в результате длительного нагревания продажного гексахлорциклопентадиена. Кубовый остаток перегоняют в вакууме в укороченном приборе. При этом отгоняется 1,3 г красного липкого вещества, кипящего при 170—210°/0,5 мм. Кристаллизация его из гексана дает 0,7 г бесцветного вещества, т. пл. 163—164°.

Получение 10-нитро-1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-додексахлор-1,4-4а,4b,5,8,8а,12b-октагидро-1,4-5,8-диметанотрифени-

л е н а (VI). В цилиндрический стеклянный сосуд с сильной многолопастной мешалкой вносят смесь 425 г 66%-ной азотной кислоты (уд. вес 1,395), 625 г 30%-ного олеума и 300 г II, предварительно измельченного для прохождения через сито 125 меш. Суспензию энергично перемешивают 3 часа при 90—97°. Во время нагревания суспензия белого вещества постепенно приобретает бледножелтый цвет. Отмечено, что степень измельчения II влияет на скорость нитрования. Конец нитрования определяют при помощи инфракрасной спектрофотометрии. После нагревания (3 часа) и перемешивания смесь охлаждают и отсасывают через стеклянную воронку с пористой решеткой. Светложелтое кристаллическое вещество промывают водой и сушат при 110°; т. пл. 209—211°, выход 317 г (99%); перекристаллизация из гептана повышает температуру плавления до 222—223°.

Динитросоединение выделить не удастся. Однако при применении дымящей 95%-ной азотной кислоты и нагревании в течение суток при 120° происходит, вероятно, и динитрация (около 15%). Возможность полинитрации изучается.

П о л у ч е н и е 1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-додека х л о р-1,4,4а,4б,5—8,8а,12b-окта гидро-1,4—5,8-диметанотрифенилен-10-сульфокислоты (XX). 25 г II перемешивают с 250 г 30%-ного олеума до образования тонкой суспензии, которую энергично перемешивают 16 час. при 60°. Затем реакционную массу охлаждают и медленно выливают на 300 г льда. Беловатый аморфный желатинообразный осадок отфильтровывают и сушат при 100°. Неочищенный сульфированный продукт при быстром нагревании имеет т. пл. 220—225°. Перекристаллизацией из смеси бензола и петролейного эфира (т. кип. 40—50°) получают розетки кристаллов, т. пл. 245—248°. XX образует «гели» с водой и с 10%-ным раствором едкого натра. Свойства этого вещества изучаются.

Т е р м и ч е с к а я д и с с о ц и а ц и я п р о д у к т о в п р и с о е д и н е н и я. *Периодический метод А.* В трехгорлую круглодонную колбу (емкость 500 мл) с термометром, доходящим до дна, вносят около 300 г продукта присоединения. Колбу соединяют через насадку Кляйзена и далее через воздушный холодильник для отгонки, приемник и ловушку, содержащую едкий натр, с вакуум-насосом. При помощи электрической муфты содержащее колбы нагревают при 220—290°/0,5—15 мм. Продукты диссоциации, состоящие из гексахлорциклопентадиена и нафталиновых соединений, разделяют последующей фракционированной перегонкой, экстракцией растворителем и (или) кристаллизацией.

Длительное нагревание VI вызывает заметное осмоление и в одном случае привело к бурному разложению в перегонной колбе. Другие из описанных здесь продуктов присоединения при периодическом методе термической диссоциации немного осмолются.

Непрерывный метод Б. Установлено, что пропускание растворов продуктов присоединения в толуоле, ксилоле или CCl₄ через трубку, предварительно нагретую до 360—400° со скоростью, при которой время соприкосновения с нагретой поверхностью ограничивается несколькими секундами, позволяет избежать осмоления и гладко проводить процесс диссоциации. Конденсируют летучие пары и отделяют растворитель. Аппарат непрерывного действия для полужаводской установки описан в подготавливаемой к печати статье Чиртеля и сотрудников. Для лабораторного получения периодический процесс более удобен, чем непрерывный.

П о л у ч е н и е VII. *Метод А.* В вышеописанный аппарат периодического действия помещают 300 г (0,42 моля) VI, создают вакуум (1 мм) и содержимое колбы нагревают до 220—270°; перегоняется вещество, кипящее при 60—110°/1 мм. Выход 274,0 г (91,4% от загрузки). В колбе остается 26 г смолистого остатка, который становится рыхлым при нагревании до 290—300°. Анализ дистиллата методом инфракрасной спектроскопии указывает на при-

сутствие 24,7% 2-нитронафталина и 73,5% гексахлорциклопентадиена (теоретически должно быть соответственно 24,1 и 75,9%). Метод анализа при помощи инфракрасной спектроскопии описан в другой статье. Дестиллат тщательно фракционируют в вакууме (1,0 мм) для отделения гексахлорциклопентадиена и нафталина от VII; C_6Cl_6 собирают при 79—84°. Остаток в перегонной колбе кристаллизуется при охлаждении; его экстрагируют спиртом и обесцвечивают углем. После фильтрования спиртовый раствор разбавляют водой и медленно охлаждают для выделения желтых кристаллов 2-нитронафталина. Дополнительная кристаллизация из водного спирта дает продукт с т. пл. 78—79°; смешанная проба с 2-нитронафталином не дает понижения температуры плавления.

Продукт, полученный вышеуказанным методом, восстанавливают в соответствующий амин и получают ацетильное и бензоильное производные последнего, которые сравнивают с соответствующими производными аутентичного 2-нафтиламина определением температуры плавления и спектров поглощения в инфракрасной области; установлена их полная идентичность. Таким способом доказано, что полученный продукт является 2-нитронафталином.

Метод Б. Раствор 200 г VI в 500 мл ксилола пропускают со скоростью 48 мл в 1 мин. через никелевую трубку (диаметр 12 мм), нагретую на расстоянии 20 см до 325—375°. Летучие пары из трубки конденсируются, и ксилол отделяется. Анализ жидкости, оставшейся после удаления ксилола, методом инфракрасной спектроскопии показывает, что жидкость содержит 23,0% 2-нитронафталина (теоретически 24,1%). 2-Нитронафталин выделен по описанному выше методу А. При использовании аппарата непрерывного действия степень превращения достигает 98%.

Получение IV. Смесь 50 г (0,28 моля) антрацена (т. пл. 213—214°) и 155 г (0,57 моля) гексахлорциклопентадиена нагревают в колбе 20 час. при 150—160°. Спустя 2 часа смесь превращается в прозрачный раствор. К концу нагревания содержимое колбы охлаждают до 100° и выливают при быстром перемешивании в тройной объем изопропилового спирта. Образующийся сероватый кристаллический осадок продукта присоединения IV отсасывают и сушат, т. пл. 230—235°. Выход 70 г (35%). Перекристаллизация из гептана повышает температуру плавления до 241—242°. В качестве побочного продукта образуется некоторое количество 9,10-дихлорантрацена.

Получение III. От полученного в предыдущем синтезе фильтрата отгоняют водоструйным насосом (11 мм) изопропиловый спирт, а при 0,5 мм — большую часть гексахлорциклопентадиена; во время удаления растворителя и гексахлорциклопентадиена температура в колбе не должна превышать 150°. Остаток растворяют в гептане и обесцвечивают углем. Фракционированная кристаллизация из раствора гептана дает 10 г бесцветного кристаллического продукта присоединения III, т. пл. 147—148°.

При соотношении гексахлорциклопентадиена и антрацена 1 : 2 получают более высокий выход продукта присоединения III.

Получение V. Смесь 50 г (0,28 моля) антрацена и 100 г (0,38 моля) гексахлорциклопентадиена нагревают в колбе при 150—160° в течение 1 недели. Смесь темного цвета охлаждают до 80° и потом осторожно при перемешивании прибавляют равный объем ацетона, большая часть содержимого колбы растворяется. Ацетоновую суспензию отсасывают и получают влажный зеленоватый осадок (10 г). Осадок промывают спиртом, в котором вещество, повидимому, нерастворимо, а затем растворяют в кипящем толуоле; толуольный раствор очищают углем, фильтруют и упаривают до 30 мл. По охлаждению отделяют 7,5 г горчично-желтого осадка 9,10-дихлорантрацена. Толуольный фильтрат, оставшийся после отделения дихлорантрацена, разбавляют равным объемом спирта и отделяют выпавший золотисто-желтый осадок, который весит во влажном состоянии 1,5 г. Перекристаллизация из гептана дает 0,43 г золотисто-желтых хлопьев (V), плавящихся выше 295°.

Получение 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,13,14,14-гексадекахло-р-1,4,4а,4b,5,8,8а,12b-октагидро-1,4—5,8-диметанотрифенилена (XIV). Хлорирование II проводят в трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником, мешалкой, термометром и трубкой (диаметр 5 мм) для подвода газа, проходящей через пробку в горле колбы. Эта трубка доходит до дна колбы и имеет на конце шарик с маленькими отверстиями для разбивания струи газа на мелкие пузырьки; трубка соединена с баллоном для хлора. Между трубкой и баллоном имеется счетчик пузырьков, состоящий из промывной склянки емкостью 500 мл, в которую налито 200 мл концентрированной серной кислоты. Образующийся хлористый водород поступает в холодильник, к верхнему концу которого для предохранения от влаги воздуха присоединена хлоркальциевая трубка. В реакционную колбу помещают смесь 100 г II, 0,5 г железного порошка, 0,5 г безводного FeCl_3 и 175 мл симм-тетрахлорэтана. Содержимое колбы перемешивают и нагревают до 100° , причем соединение II полностью растворяется. При $95\text{—}105^\circ$ в раствор пропускают хлор. К концу хлорирования образуется значительное количество осадка XIV. Содержимое колбы охлаждают и фильтруют; горячий раствор полученного осадка в толуоле обрабатывают углем, фильтруют и фильтрат разбавляют равным объемом метилового спирта; выпавший бесцветный осадок плавится при $232\text{—}234^\circ$. Выход 103 г (85%).

Получение XV. 50 г XIV подвергают пиролизу в вакуум-перегонном аппарате (1 мм). Пиролиз проходит без осмоления. Тетрахлорнафталин возгоняется и конденсируется в холодильнике, в то время как большая часть перегоняющегося гексахлорциклопентадиена собирается в приемнике. Сублимет тетрачлорнафталина дважды перекристаллизовывают из смеси бензола с метиловым спиртом и получают бесцветное кристаллическое вещество. Выход 16 г (97%, считая на XIV); т. пл. $199\text{—}200^\circ$.

Получение 10,11-дибром-1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-додекахло-р-1,4,4а,4b,5,8,8а,12b-октагидро-1,4—5,8-диметанотрифенилена (XII). В колбу с обратным холодильником и капельной воронкой помещают 100 г II, 200 мл тетрачлорэтана и 0,5 г железного порошка (восстановленного водородом). Смесь нагревают до кипения (при этом II растворяется в тетрачлорэтаноле) и по каплям в течение часа прибавляют 30 мл брома (вдвое больше теоретического количества для компенсации потерь вследствие улетучивания брома), растворенного в 30 мл тетрачлорэтана. Кипячение продолжают еще 2 часа. Бром и образующийся FeBr_3 удаляют взбалтыванием с теплым водным раствором бисульфата натрия и последующим промыванием водой. Затем раствор сушат и обрабатывают углем. Теплый раствор, полученный после фильтрования, разбавляют приблизительно 400 мл метилового спирта. Выделяется кристаллическое вещество, которое плавится при $220\text{—}222^\circ$. Выход 100 г (81%).

Получение XIII. В колбу емкостью 200 мл с насадкой Кляйзена, холодильником и приемником вносят 220 г XII, расплавляют, создают вакуум ($70\text{—}100$ мм) и нагревают до 220° ; при этом перегоняется гексахлорциклопентадиен. Перегонку продолжают до очень медленной отгонки гексахлорциклопентадиена и появления в перегоняющемся веществе небольшого количества осадка. Темный остаток в колбе (пока он еще горячий и жидкий) выливают в бензол и нагревают с углем; после фильтрования раствор разбавляют метиловым спиртом. Выпавший коричневый осадок перекристаллизовывают из гептана и получают хлопьевидный светлокоричневый продукт с т. пл. $139\text{—}140^\circ$.

Получение 10-бром-1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-додекахло-р-1,4,4а,4b,5,8,8а,12b-октагидро-1,4,5,8-диметанотрифенилена (X). В колбу емкостью 5 л с мешалкой, капельной воронкой и вертикальным холодильником помещают 1 кг II (1,48 моля), 2 л CCl_4 , 5 г иода и 2,5 г железного порошка. В капельную воронку наливают раствор 240 г (1,5 моля) брома в 150 мл CCl_4 .

Раствор брома прибавляют к перемешиваемому кипящему раствору порциями по 5 мл в течение 2 час. После добавления всего количества брома перемешивание и кипячение продолжают еще 20 час.

Полученный в результате реакции раствор фильтруют и последовательно промывают 5%-ным раствором NaHSO_3 (1 л) и водой 2×500 мл. Затем полностью отгоняют CCl_4 , а маслообразный остаток дважды кристаллизуют из обработанного углем раствора в толуоле. Получают 1030 г (93%) бесцветного кристаллического продукта, т. пл. $181-183^\circ$. При пиролизе этот продукт дает 2-бромнафталин и гексахлорциклопентадиен.

Маточный раствор содержит вязкий маслообразный побочный продукт, который не кристаллизуется.

Получение XI. 100 г X подвергают термической диссоциации в вакуум-перегонной установке (1 мм). Содержимое кубы плавят и непрерывно нагревают так, чтобы температура постепенно повышалась в пределах $230-270^\circ$. При этом получают 95 г желтого жидкого дистиллата, который при фракционированной перегонке дает гексахлорциклопентадиен (т. кип. $70-90^\circ/1$ мм) и 23 г 2-бромнафталина (т. кип. $100-110^\circ/1$ мм). Выход 23 г (84%).

При перекристаллизации 2-бромнафталина из 90%-ного спирта образуются пластинки, т. пл. $59-60^\circ$. Идентифицирован сравнением с аутентичной очищенной пробой 2-бромнафталина при помощи инфракрасной спектроскопии.

Получение 1-хлор-3-нитронафталина (IX). Кипящий раствор 20 г VI в 150 мл *симм*-тетрахлорэтана хлорируют в течение 8 час. В качестве катализатора применяют около 0,5 г безводного FeCl_3 . Необходимо принимать меры во избежание доступа влаги во время хлорирования.

По окончании хлорирования содержимое колбы фильтруют, фильтрат промывают разбавленным раствором едкого натра, затем водой и сушат сульфатом натрия. Растворитель удаляют в вакууме (водоструйный насос). Образовавшийся продукт присоединения является, повидимому, 10-нитро-1,2,3,4,5,6,7,8,12,13,14,14-тридекалор-1,4,4а,4б,5,8,8а,12б-октагидро-1,4 — 5-8-диметанотрифениленом (VII). Остаток термически разлагают в вакууме (менее 1 мм). Для получения высококипящей фракции необходима укороченная перегонная установка, так как 1-хлор-3-нафталин перегоняется с трудом.

Фракционированной отгонкой в вакууме C_5Cl_8 получают 5,8 г вязкого масла, кипящего при $160-180^\circ/1$ мм, очищают его кристаллизацией из 20 мл спирта с применением угля. Выход 4,3 г (74%, считая на VI), лимонно-желтые иглы, т. пл. $123-125^\circ$.

После двух кристаллизаций из спирта температура плавления повышается до $128-129^\circ$. По литературным данным 2-нитро-3-хлорнафталин имеет т. пл. $129,5^\circ$. Вследствие *мета*-ориентирующего влияния нитрогруппы продукт является, вероятно, 1-хлор-3-нитронафталином.

Получение 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена-1,3. В круглодонную колбу с мешалкой и термометром помещают 273 г (1 моль) гексахлорциклопентадиена и 450 мл ледяной уксусной кислоты. Включают мешалку и по частям, в течение 30 мин., прибавляют 150 г (2,3 моля) цинковой пыли. Реакция с цинком исключительно экзотермична. Температуру реакционной смеси поддерживают ниже 75° внешним охлаждением смесью твердой углекислоты с ацетоном. После прибавления цинковой пыли перемешивают еще 15 мин. Избыток цинковой пыли отфильтровывают и фильтрат выливают в 1,5 л воды; образовавшийся маслянистый слой затвердевает в течение 2 час. Верхний слой жидкости декантируют, а твердое вещество растворяют при 20° в 500 мл пентана. Раствор в пентане сушат безводным хлористым кальцием, фильтруют, упаривают до объема 90 мл и охлаждают до -20° ; образуются бесцветные кристаллы тетрахлорциклопентадиена, т. пл. 60° .

Установлено, что обычная примесь в продажном гексахлорциклопентадиене—октахлорциклопентен—тоже легко восстанавливается вышеописанным методом в 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиен-1,3.

Получение 2-нитронафталинмоносульфокислот. К 100 г 10%-ного олеума в круглодонной колбе с мешалкой при нагревании на масляной бане (60°) прибавляют 20 г 2-нитронафталина. После перемешивания в течение 15 час. моносульфирование заканчивается (при применении вместо 10%-ного олеума концентрированной серной кислоты реакция продолжается около суток). Конец сульфирования определяют разбавлением пробы 5-кратным количеством воды и доведением реакции раствора до щелочной при помощи едкого натра; отсутствие мути указывает на окончание сульфирования. После этого смесь при перемешивании выливают на 185 г льда. Полученную смесь со льдом обрабатывают газообразным аммиаком до слабо щелочной реакции; для поддержания низкой температуры охлаждают льдом снаружи. Периодическое перемешивание способствует поддержанию массы в жидком виде и облегчает поглощение аммиака. Густую в результате образования осадка смесь фильтруют через большой фильтр для отделения аммонийных солей 2-нитронафталинмоносульфокислот. В случаях, когда после обработки аммиаком получают трудно фильтрующуюся смесь, кипячение и повторное охлаждение до 20° дает быстро фильтрующиеся кристаллы. Осадок на фильтре содержит 29,15 г моносульфокислот (теоретически 29,22 г). Анализ 2-нитронафталинмоносульфокислот проводят определением содержания углерода или титрованием нитрогруппы $TiCl_3$. Осадок с фильтра, содержащий в зависимости от эффективности фильтрования разные количества сульфата аммония, можно непосредственно применять для превращения в XVIII.

Получение 2-нафтиламинмоносульфокислот. Влажный или сухой осадок 2-нитронафталинмоносульфокислоты восстанавливают железом по методу, описанному Фирц-Давидом. Продукты восстановления анализируют на содержание XVIII методом диазотирования — бромирования, описанным Фирц-Давидом для XIX, или весовым методом Грина и Вакила. Восстановление в нафтиламинсульфокислоту легко проходит на 94—96%, причем полученный продукт содержит 90% 2-нафтиламин-5-сульфокислоты и 10% 2-нафтиламин-8-сульфокислоты.

Получение 2-нитронафталин-5,7-дисульфокислоты (XVII). К 100 г 30%-ного олеума, нагретого до 60° и находящегося в двухгорлой круглодонной колбе, прибавляют 20 г 2-нитронафталина. Колбу с мешалкой помещают в масляную баню и после прибавления всего 2-нитронафталина перемешивают. Сульфирование продолжается 24 часа. Смесь выливают на 200 г льда и разбавляют водой до объема 1 л. Затем к кипящему раствору при перемешивании прибавляют карбонат или гидроокись бария до прекращения выделения сульфата бария и слабощелочной реакции раствора. Горячий раствор отфильтровывают, осадок промывают 4 раза кипячением с 750 мл воды и фильтрованием после каждого кипячения. Такое промывание следует проводить тщательно во избежание потерь продукта с осадком. Фильтрат и промывные воды титруют разбавленной серной кислотой до прекращения выделения сульфата бария. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Вновь полученные фильтрат и промывные воды упаривают до образования вязкого концентрированного раствора, в котором при охлаждении до 20° выделяется влажный осадок; сушат в вакуум-сушилке при 120°. Выход 37,6 г (97,7%). Продукт содержит 95,1% XVII. Примесь — 2-нитронафталин-6,8-дисульфокислота. Продукт очень гигроскопичен.

Степень сульфирования и число сульфогрупп или нитрогрупп в расчете на нафталиновое ядро можно определить методом Калькота. Содержание XVII в полученном продукте определяют восстановлением в 2-нафтиламиндисульфокислоту, количественное определение XIX проводят по методу, описанному Фирц-Давидом и др.

Перевод К. Хайкиной.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИСКУССТВЕННОЕ ВОЛОКНО

Под редакцией действ. члена АН БССР С. М. Липатова

Синтетические волокна из сополимеров с преобладанием акрилонитрила.
Hunyar A., Reichert H., Fark H., Faserforsch. Textiltechn.,
6, № 4, 145—152, 1955.

Вскоре после появления волокон из полиакрилонитрила были проведены исследования с целью получения сополимеров акрилонитрила, содержащих небольшие количества различных ненасыщенных соединений. Эти сополимеры должны обладать лучшими текстильными свойствами и способностью легко окрашиваться; кроме того, упрощается процесс формования волокон. В качестве второго компонента при сополимеризации можно использовать винилацетат, эфирные группы которого в сополимере путем алкоголиза можно превратить в гидрофильные группы ОН. Большой интерес представляет сополимеризация с винилхлорацетатом, так как замещающий атом хлора в сополимере или в волокне превращается в аминогруппу, что приводит к увеличению сродства полимера к кислотным красителям [1]. Аналогичными свойствами при крашении обладает сополимер акрилонитрила и винилпиридина. Американское волокно «акрилан» представляет собой модификацию полиакрильного волокна, оно содержит небольшие количества винилацетата и винилпиридина. Кроме того, большое значение в качестве второго компонента приобрел акриламид. Волокно из сополимера акрилонитрила и акриламида более гидрофильно, чем волокно из чистого полиакрилонитрила, легче окрашивается и обладает стойкостью к стиранию [2].

В настоящее время большой интерес представляет изучение кинетики реакции сополимеризации. При исследовании влияния заместителей на двойную углерод—углеродную связь следует учитывать структурные закономерности, на основании которых можно сделать заключение о способности отдельных компонентов к реакции сополимеризации. Систематического изучения зависимости между условиями сополимеризации, структурой и волокнообразованием еще не проводилось.

В настоящей работе авторы попытались выяснить, как влияют небольшие добавки второго компонента при сополимеризации с акрилонитрилом на свойства волокна. В качестве второго компонента использованы акриламид и акриловая кислота, введение которых должно привести к образованию побочных связей между полимерными цепями, а также винилацетат, метакрилонитрил и метиловый эфир метакриловой кислоты. Последние три сополимера представляют ряд с возрастающим эффектом экранирования, объясняющимся присутствием метильных групп.

Реакционная способность компонентов

Каждая пара мономеров имеет определенную склонность к сополимеризации. Критерием протекания реакции сополимеризации для каждой комбинации мономеров является различие в соотношении скоростей реакции обоих компонентов при полимеризации каждого мономера в отдельности и в сочетании с другим мономером. Параметры r_1 и r_2 определяют относительные константы скорости реакции. Константы e и Q не зависят от выбора комбинации. Первая константа связана с влиянием заместителя на общий заряд углерод—угле-

родной двойной связи, значение второй константы определяется влиянием стабилизации радикалов (вследствие резонанса) на их реакционную способность. В табл. 1 представлены значения постоянных для компонентов, использованных при сополимеризации. Различие между некоторыми компонентами указано на рис. 31 и 32.

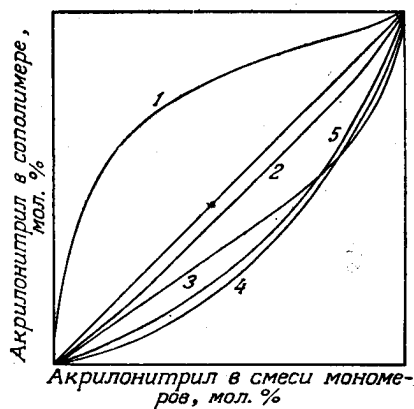
Таблица 1

Второй компонент	r_1	r_2 (акрилонитрил)	$r_1 r_2$	e	Q	Литература
Винилацетат	$0,061 \pm 0,013$	$4,05 \pm 0,3$	0,25	-0,5	0,01	[5] и [6]
Акриламид	$1,3 \pm 0,2$	$0,88 \pm 0,08$	1,14	+1,073	0,605	[3]
Метилметакрилат	$1,35 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,10$	0,24	+0,4	0,74	[7] и [8]
Метакрилонитрил	2,776	0,346	0,96	+1,0	1,0	[9] ^{a)}
Акриловая кислота	4,009	0,327	1,3	+1,012	1,564	[10] ^{b)}
Акрилонитрил	—	—	—	+1,2	0,44	[11]

a) Величины r_1 и r_2 рассчитаны на основании значений констант e и Q .

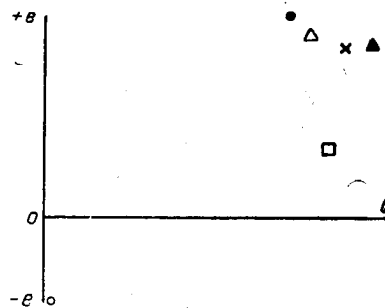
b) Из соотношения со стиролом рассчитаны значения e и Q и отсюда r_1 и r_2 .

На рис. 31 приведена зависимость между количеством (мол.%) мономера в реакционной смеси и определенным аналитическим путем количеством (мол.%) этого мономера в сополимере на первой стадии полимеризации. Если



Р и с. 31. Кривые сополимеризации акрилонитрила с другими мономерами.

1—винилацетат; 2—акриламид; 3—метилметакрилат; 4—акриловая кислота; 5—метакрилонитрил.



Р и с. 32. Диаграмма $Q-e$ мономеров, использованных для сополимеризации с акрилонитрилом.

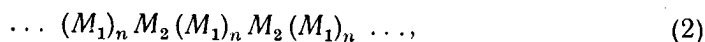
○—винилацетат; ●—акрилонитрил; △—акриламид; ▲—акриловая кислота; ×—метакрилонитрил; □—метилметакрилат.

различные молярные концентрации мономеров в реакционной смеси $[M_1]$ и $[M_2]$ и в сополимере $d[M_1]$ и $d[M_2]$ подставить в уравнение Алфрея и Гольдфингера

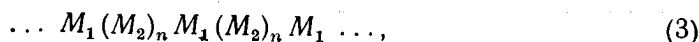
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \cdot r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] \cdot [M_1] + r_2 [M_2]}, \quad (1)$$

то графическим путем можно определить значение параметров r_1 и r_2 [3]. При значении $r < 1$ склонность к совместной полимеризации превосходит склонность к раздельной полимеризации, при $r > 1$ имеет место обратное явление.

На основании кривых сополимеризации (рис. 31), а также по значениям r_1 и r_2 (табл. 1) можно заключить, что сополимеризация акрилонитрила с винилацетатом резко отличается от сополимеризации с другими компонентами. Акрилонитрил более склонен к отдельной полимеризации, чем к сополимеризации с винилацетатом, в то же время винилацетат легче образует сополимер с акрилонитрилом, чем поливинилацетат. Отсюда вытекает следующая схема образования сополимера:



где M_1 —молекула акрилонитрила и M_2 —молекула винилацетата. При сочетании с другими компонентами склонность акрилонитрила к сополимеризации больше, чем к отдельной полимеризации. В этом случае применима следующая схема:



где M_1 —молекула акрилонитрила, а M_2 —второй компонент.

Во всех рассмотренных системах наблюдается односторонняя тенденция к сополимеризации. Регулярность присоединения компонентов при сополимеризации количественно определяется произведением $r_1 r_2$ [4]. Чем ближе это произведение к нулю, тем выше склонность к сополимеризации. Благодаря этому винилацетат и метиловый эфир метакриловой кислоты будут легче вступать в реакцию сополимеризации, чем акриламид и акриловая кислота, для которых произведение $r_1 r_2 > 1$. Сополимеры акрилонитрила с винилацетатом или с метиловым эфиром метакриловой кислоты имеют регулярное строение.

Указанные явления подтверждаются при рассмотрении констант e и Q (рис. 32). С увеличением различия между значениями e (т. е. отличие в полярности) обоих компонентов возрастает их взаимное притяжение. В случае винилацетата и акрилонитрила их функциональные группы противостоят как донор электронов и акцептор. С другой стороны, чем ближе значения Q сополимеризующихся компонентов, тем более равнозначной становится стабильность радикалов и их реакционная способность и тем легче и равномернее происходит сополимеризация. Выводы относительно сополимеризации, вытекающие из сопоставления произведений $r_1 r_2$ и значений e и Q для соответствующих компонентов, совпадают.

Получение сополимеров

Для получения сополимера с определенным соотношением обоих компонентов необходимо с самого начала проведения процесса дозировать подачу компонента, обладающего большей скоростью полимеризации. Для определения соотношения компонентов в реакционной смеси с целью получения сополимера определенного состава можно использовать кривые сополимеризации (рис. 33). Кроме того, необходимое соотношение мономеров в реакционной смеси можно рассчитать, если в уравнение сополимеризации Алфрея и Гольдфингера подставить известные значения r .

В процессе полимеризации это соотношение смещается лишь в сторону уменьшения в смеси количества компонента, обладающего большей скоростью превращения. Поэтому при проведении сополимеризации этот компонент нужно все время вводить в таком количестве, чтобы поддерживать первоначальное соотношение компонентов.

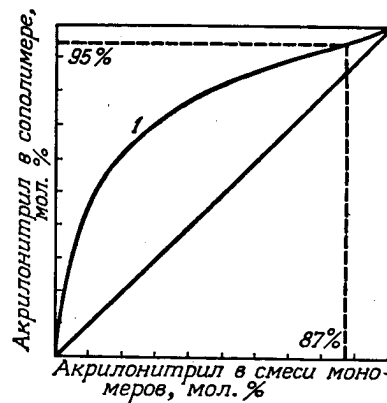


Рис. 33. Определение соотношения мономеров в реакционной смеси к началу реакции сополимеризации для получения сополимеров определенного состава.
1—винилацетат.

Процесс сополимеризации можно контролировать путем анализа проб, взятых во время полимеризации. Общее количество компонента с большей скоростью сополимеризации [т. е. сумма первоначального (a_1) и добавленного во время проведения процесса (a_2)] относится к количеству другого компонента, как их весовые количества в готовом полимере ($A : B$):

$$\frac{a_1 + a_2}{b} = \frac{A}{B}. \quad (4)$$

В табл. 1 приведены параметры реакции сополимеризации акрилонитрила с различными компонентами.

Таблица 2

СОСТАВ СОПОЛИМЕРИЗАТОВ

№	Второй компонент (2) при сополимеризации с акрилонитрилом (1)	Начальный состав смеси, вес. %		Добавление во время реакции		Превращение, вес. %	Азот по Кьельдалю, %	Акрилонитрил, мол. %	
		(1)	(2)	компонент	вес. %			мономер	полимер
1	Винилацетат	40	10	(1)	50	90	23,78	94	95
2a	Акриламид	95	5	—	—	90	25,70	96	94
2б	Акриламид	90	10	—	—	90	25,36	92	92
2в	Акриламид	90	10	—	—	80	25,04	92	90
3a	Метилметакрилат	89	3	(2)	8	65	22,79	94	93
3б	Метилметакрилат	89	5	(2)	6	60	23,22	94	94
4a	Метакрилонитрил	90	5	(2)	5	80	24,88	92	90
4б	Метакрилонитрил	80	10	(2)	10	60	24,04	83	71
5a	Акриловая кислота	81	5	(2)	14	48	23,92	86	94
5б	Акриловая кислота	87	4	(2)	9	65	23,07	91	92

В табл. 2 указаны количества компонентов (вес. %), использованные для сополимеризации. В систему акрилонитрил—акриламид до начала полимеризации вводили все необходимое количество компонентов, так как кривая полимеризации для этой системы лишь незначительно отклоняется от диагонали, отвечающей состоянию идеальной сополимеризации. В других случаях компонент, обладающий большей скоростью реакции, добавляли через определенные промежутки времени в реакционный сосуд, где производилось перемешивание. Полимеризацию проводили или в водной среде, или в растворе метанол—вода (при сополимеризации с метакрилонитрилом) в восстановительно-окислительных системах, состоящих из персульфата калия, метабисульфата калия и железоаммонийных квасцов, при рН 2 и постепенно повышающейся температуре. После достижения максимальной температуры полимеризации раствор выдерживали при этой температуре около часа, а затем фильтровали, осадок промывали, сушили и измельчали.

Соотношение компонентов в сополимерах определяли по содержанию азота (метод Кьельдаля) (табл. 2). Сопоставление соотношения мономеров в реакционной смеси и в сополимере позволило установить, что компоненты с большим значением r обычно несколько лучше сополимеризуются. Лишь для акриловой кислоты наблюдается обратное явление. В этом случае нельзя получить сополимер регулярного строения, так как $r_1 r_2 = 1,3$. Отклонение в молярном соотношении других компонентов в сополимерах объясняется главным образом тем, что при расчете количества мономеров исходили из условия полного протекания реакции, т. е. 100%-ного выхода. Для сополимеров, получаемых с выходом значительно ниже 100%, эти отклонения могут быть существенными. Кроме системы акрилонитрил—метакрилонитрил во всех случаях молярные соотно-

шения в сополимерах находятся в пределах 92—95% акрилонитрила и 8—5% другого мономера. В системе, содержащей метакрилонитрил, большая часть мономеров участвует в реакции сополимеризации, так как сравнительно с другими компонентами он очень близок по строению к акрилонитрилу, отличаясь лишь тем, что α -водород замещен на метильную группу.

Получение прядильного раствора

При получении волокон из сополимеров используют растворы сополимеров в диметилформамиде. Для получения сопоставимых результатов условия сополимеризации подбирали таким образом, чтобы значения относительной вязкости 0,5%-ного раствора в диметилформамиде (20°, вискозиметр Оствальда) находились в интервале 2,2—3,1 (табл. 3 и 4).

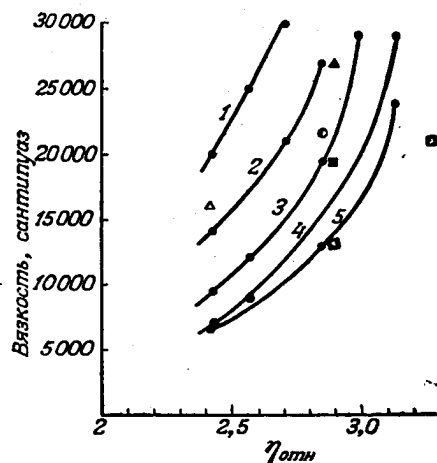
До сих пор еще не изучены текстильные свойства волокон, полученных из этих сополимеров. Те же условия полимеризации пригодны для получения полиакрилонитрила, который приведен для сопоставления с сополимерами. Следует отметить, что растворы, пригодные для прядения, можно получать в более широком интервале значений вязкости. Определение вязкости разбавленных растворов необходимо лишь для подбора концентрации прядильного раствора. В качестве контроля проводили также измерения высоковязких растворов в вискозиметре Гепплера при 80°. Обнаружено, что растворы сополимеров дают волокна с высокой прочностью в более широком интервале вязкости (от 7000 до 30 000 *сантингуаз*), чем растворы чистого полиакрилонитрила, для которого те же результаты можно получить лишь в интервале 12 000—20 000 *сантингуаз*.

Приведенные значения вязкости следует рассматривать как относительные. Результаты исследований Эдельмана [12] показывают, что растворы полиакрилонитрила сильно структурированы. Следовательно, полученные значения существенно зависят от скорости истечения раствора.

Зависимость вязкости (*сантингуаз*) при различных концентрациях раствора от относительной вязкости 0,5%-ного раствора (рис. 34) показывает, что для сополимеров значения обычно ниже, чем для полиакрилонитрила. Следовательно, концентрация прядильного раствора для сополимеров может быть выше, чем для чистого полиакрилонитрила. Для получения гомогенных концентрированных растворов полиакрилонитрила (без частичек геля) требуется очень тщательное и интенсивное перемешивание; растворение сополимеров происходит значительно легче и быстрее.

Формование и вытяжка волокна

Сополимеры, указанные в табл. 2, получены из прядильных растворов по мокрому методу формования на малой установке (1 л раствора); при этом стремились поддерживать постоянные условия формования и вытягивания волокна.



Р и с. 34. Зависимость вязкости (*сантингуаз*) концентрированных растворов от относительной вязкости $\eta_{отн}$ разбавленных растворов (0,5%).

1—полиакрилонитрил (20%); 2—полвакрилонитрил (19%); 3—полиакрилонитрил (18%); 4—сополимер винилацетата с акрилонитрилом (19%); 5—полиакрилонитрил (17%).
 Δ —сополимер метилметакрилата (20%);
 \blacktriangle —сополимер метилметакрилата (19%);
 \circ —сополимер акриловой кислоты (19%);
 \blacksquare —сополимер акриламида (18%);
 \square —сополимер акриламида (17%).

Таблица 3

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ И ТЕКСТИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН

Тотн.	Раствор, %	Вязкость, сантипуаз	Разрывная прочность		Разрывное удлинение, %
			г/день	км	
<i>а) Сополимер акрилонитрила и винилацетата (молярное соотношение 95 : 5)</i>					
2,45	20	10 700	5,32	47,4	31
2,56	20	9 000	5,44	48,9	31
2,72	19	18 900	5,33	48,0	28
2,80	19	9 000	5,34	48,1	31
2,87	19	15 400	5,32	47,4	33
3,13	19	21 800	5,45	49,1	30
<i>б) Полиакрилонитрил</i>					
2,18	19	21 000	4,33	39,0	22
4,29	13,5	21 000	4,60	41,5	21

Таблица 4

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ СОПОЛИМЕРОВ

№	Второй компонент	Акрилонитрил, мол. %	Тотн.	Раствор, %	Вытяжка, %	Усадка при 100°, %	Титр волокна, денье	Разрывная прочность		
								Разрывное удлинение, %	Разрывная прочность	
								км	г/день	
								в сухом состоянии		
<i>а) На малой аппаратуре</i>										
1	Винилацетат	95	2,61	19	1330	21,9	3,25	19,3	32,3	3,58
2а	Акриламид	94	2,83	17	1430	20,9	1,91	19,6	41,2	4,58
2б	Акриламид	92	2,98	18	1140	23,7	3,47	24,2	36,7	4,08
2в	Акриламид	90	3,01	16	1000	30,0	4,10	42,0	39,5	4,39
3а	Метилметакрилат	93	2,69	18	1020	20,0	3,01	23,0	29,5	3,27
3в	Метилметакрилат	94	2,38	20	1270	21,9	2,81	19,3	28,4	3,15
4а	Метакрилонитрил	90	2,23	18	1430	20,0	2,00	19,4	33,5	3,72
4в	Метакрилонитрил	71	2,62	18	1430	18,2	1,93	18,4	31,7	3,52
5а	Акриловая кислота	94	2,24	18	1310	26,3	3,82	37,0	39,8	4,42
5в	Акриловая кислота	92	2,90	18	1230	31,9	5,37	50,0	35,0	3,89
	Полиакрилонитрил	100	2,70	16	1200	20,0	3,01	26,0	38,3	4,26
<i>б) На большой аппаратуре</i>										
а	Винилацетат	95	2,70	19	1100	22,0	2,43	31,1	47,3	5,27
б	Метилметакрилат	94	2,40	20	1000	22,0	2,33	30,0	42,6	4,71
в	Акриламид	92	2,80	18	1000	25,0	2,09	33,0	44,8	4,98
	Полиакрилонитрил	100	2,60	19	1200	20,0	2,16	25,0	47,1	5,23

Для сравнения на той же установке и по этому же методу получали волокно из чистого полиакрилонитрила. Чтобы избежать случайные отклонения в процессе и получить более однородные волокна для трех сополимеров, проводили формование на 10-литровой установке. Средний состав сополимеров: 95 мол.% акрилонитрила и 5 мол.% винилацетата, 94 мол.% акрилонитрила и 6 мол.% метилметакрилата, 92 мол.% акрилонитрила и 8 мол.% акриламида.

Различие между малой и большой аппаратурой для формования волокон состоит главным образом в том, что на большой установке между осадительной ванной и ванной, в которой проводится вытяжка, устанавливают ванну для промывки волокна.

Промытое волокно с обеих установок наматывали на шпули (в вытянутом состоянии), ссучивали, проводили усадку при 100° в мотках, затем сушили и определяли текстильные свойства волокна.

Текстильные свойства

а) *Свойства волокон, полученных на большой и малой установках.* При сопоставлении значений, приведенных в табл. 4, прежде всего необходимо отметить существенное различие между образцами, полученными на большой и малой установках. Благодаря наличию на большой установке промывной ванны перед вытяжкой происходит более полное удаление растворителя из волокон, и вследствие этого вытягивание волокна приводит к большим изменениям в структуре, хотя в общем степень вытягивания ниже. Указанные в табл. 4 значения степени вытягивания являются верхней границей вытяжки. Соответственно возрастанию вытяжки увеличивается разрывная прочность. Однако в данном случае отмечается, кроме того, значительное возрастание разрывного удлинения волокна. Следовательно, лишь в условиях большой установки образуются волокна, обладающие благодаря значительной ориентации более высоким разрывным удлинением, свойственным сополимерным волокнам. Для волокон, полученных на большой установке, в табл. 4 приведены среднестатистические значения.

б) *Влияние молярной доли второго компонента на текстильные свойства волокна.* Во всех случаях сополимерное волокно следует получать из продуктов, содержащих преобладающую часть акрилонитрила, так как с увеличением количества второго компонента способность волокна к вытягиванию и тем самым прочность на разрыв уменьшаются. Это снижение объясняется главным образом тем, что акрилонитрил обладает наиболее полярными функциональными группами [13]. Вследствие этого введение в качестве второго компонента до 30 мол.% метакрилонитрила заметно не изменяет свойства волокна. Разрывная прочность волокна из такого сополимера выше разрывной прочности сополимеров с меньшим содержанием метилметакрилата. Волокна из сополимеров, содержащих небольшое количество акриламида и акриловой кислоты, отличаются более значительной усадкой и разрывным удлинением. Однако едва ли можно объяснить такие особенности лишь с точки зрения структуры этих компонентов.

в) *Сравнение свойств волокон, полученных из различных сополимеров.* Волокна, полученные из сополимеров, обладают следующими характерными особенностями. Волокна, содержащие в качестве второго компонента акриламид и акриловую кислоту, отличаются высокой прочностью на разрыв благодаря полярному характеру их функциональных групп. Кроме того, волокна, содержащие акриловую кислоту, и, в меньшей степени, волокна из акриламида имеют большую усадку при кипячении в воде, а также соответственно более высокие разрывные удлинения. При нагревании в воде волокон, содержащих акриловую кислоту, до температуры 100—200° (в автоклаве) дальнейшая усадка не наблюдается. В то же время волокна, содержащие в качестве второго компонента акриламид, при нагревании выше 170° подвергаются дальнейшей

усадке. Также относительно большую прочность на разрыв имеют волокна, вторым компонентом которых является винилацетат. Этот компонент в отличие от других обладает способностью вступать в реакцию сополимеризации с акрилонитрилом (табл. 1). Небольшая величина константы r указывает на регулярное распределение винилацетата в молекуле сополимера (схема 5). Для других компонентов, у которых $r > 1$, следует принять схему 6.

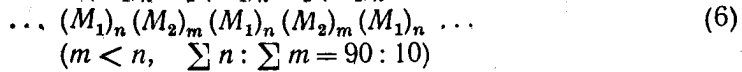
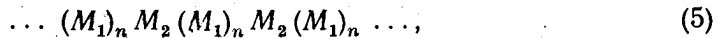
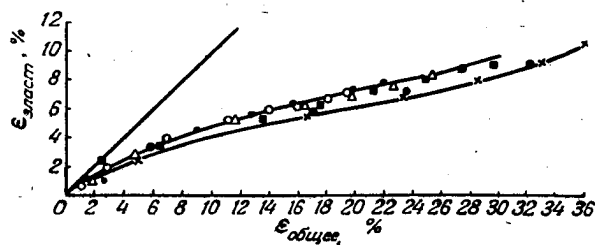


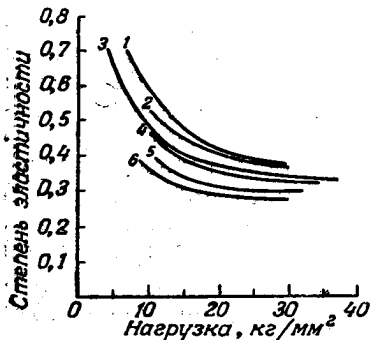
Схема (6) соответствует строению полимеров, называемых сейчас «блок-полимерами» [14]. Чем больше m , тем труднее образуются кристаллические



Р и с. 35. Эластические свойства волокон, полученных из сополимеров (табл. 4). Эластическая часть общего удлинения.

● — полиакрилонитрил; ○ — сополимер метакрилонитрила (4а);
■ — сополимер винилацетата (1); △ — сополимер метилметакрилата (3а); ● — сополимер акриловой кислоты (5б); × — сополимер акриламида (2б).

участки внутри акрилонитрильной «части» сополимера вследствие введения второго компонента, обладающего менее полярными функциональными группами, а также в результате пространственных затруднений. Это влияние особенно заметно для акриловой кислоты, которая имеет значение $r = 4,009$ (табл. 1). Для сополимера акрилонитрила с акриламидом (значение r приближается к единице) также можно допустить нерегулярное, случайное чередование различных областей. Значительная усадка и удлинение волокон из этих сополимеров, вероятно, объясняется именно этим.



Р и с. 36. Снижение степени эластичности сополимерных волокон при возрастании нагрузки.

1 — сополимер метакрилонитрила (4а);
2 — полиакрилонитрил; 3 — сополимер винилацетата (1); 4 — сополимер метилметакрилата (3а); 5 — сополимер акриловой кислоты (5б); 6 — сополимер акриламида (2б).

о поведении отдельных волокон (рис. 35 и 36). При нагрузке, равной 30 кг/мм^2 , сополимеры можно расположить по убыванию степени эластичности в следующем порядке: сополимер, содержащий метакрилонитрил, поли-

Вследствие пространственных затруднений и экранирующего эффекта, вызванного наличием метильных групп, волокна, содержащие метилметакрилат, хуже вытягиваются и, следовательно, имеют меньшую разрывную прочность. В то же время волокна, содержащие даже большие количества метакрилонитрила благодаря очень полярным группам CN хорошо вытягиваются и обладают большой прочностью.

Результаты исследований эластических свойств волокон из сополимеров, особенно в области небольших нагрузок, еще не позволяют сделать определенных выводов

акрилонитрил, сополимер акрилонитрила с винилацетатом, метилметакрилатом, акриловой кислотой и акриламидом. Повидимому, можно считать, что сополимеры, имеющие строение «блокполимеров», обладают не только более высоким удлинением, но и меньшей эластичностью. Метакрилонитрил—компонент, наиболее близкий по структуре к акрилонитрилу,—менее всего снижает степень эластичности волокон. Винилацетат—компонент с наибольшей тенденцией к сополимеризации—и метилметакрилат благодаря экранированию полярных групп несколько снижают степень эластичности волокон.

Для более полной характеристики влияния второго компонента будут проведены исследования образцов, являющихся предельным случаем «плохой» сополимеризации, т. е. блок- и графтсополимеров, а также смесей полимеров (полимеризация компонентов, не способных к совместной полимеризации). Из этих продуктов будут получены волокна и изучены их свойства, особенно влияние небольших количеств второго компонента на термическую утойчивость.

В ы в о д ы

Сделана попытка установить зависимость между механизмом сополимеризации, структурой функциональных групп и текстильными свойствами волокон из сополимеров с преобладанием акрилонитрила. Для сравнения приведены соответствующие средние значения для полиакрилонитрила, полученного по тому же методу и на той же установке. Метакрилонитрил благодаря большому сходству в строении можно вводить в сополимер в большем количестве (до 30 мол.%) без существенных изменений текстильных свойств акрилонитрила. Винилацетат, имеющий наибольшую тенденцию к сополимеризации с акрилонитрилом, образует при содержании 5 мол.% волокна с той же прочностью, как и чистые акрилонитрильные волокна. Способность функциональных групп акриламида и акриловой кислоты образовывать побочные связи обуславливает относительно высокую разрывную прочность волокон, содержащих до 10 мол.% этих компонентов. Введение 6 мол.% метилметакрилата приводит к снижению прочности волокон. Усадка и удлинение волокон из всех сополимеров, исключая метакрилонитрильный, выше, чем волокон из чистого полиакрилонитрила; особенно увеличиваются эти значения для волокон, вторым компонентом которых является акриламид и акриловая кислота. Для этих сополимеров произведение $r_1 r_2 > 1$. Структурные особенности и способность к полимеризации можно характеризовать также степенью эластичности волокон при высоких нагрузках. По эластическим свойствам ближе всех к полиакрильному волокну находится сополимер с метакрилонитрилом, наибольшее отклонение показывают сополимеры, вторым компонентом которых является акриламид и акриловая кислота.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ham G. E., Gann P. W., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, № 10, 2320, 1953.
2. BASF, Ludwigshafen, FP 1040336, 1943.
3. Reichert H., *Faserforsch. Textiltech.*, **5**, № 5, 204, 1954.
4. Alfrey T., Goldfinger G., *J. Chem. Phys.*, **14**, 115, 1946.
5. Mayo F. R., Walling C., Lewis F. M., Hulse W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1523, 1948.
6. Agron P., Alfrey T., Bohrer J., Haas H., Wecksler H., *J. Polym. Sci.*, **3**, 157, 1948.
7. Lewis F. M., Mayo F. R., Hulse W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1701, 1945.
8. Lewis F. M., Walling C., Cummings W., Briggs E. R., Mayo F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1519, 1948.
9. Lewis F. M., Walling C., Cummings W., Briggs E. R., Wenisch W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1527, 1948.
10. Chapin E. C., Ham G. E., Mills C. L., *J. Polym. Sci.*, **4**, 597, 1949.

11. Mayo F. R., Lewis F. M., Hulse W. F., J. Am. Chem. Soc., 67, 1703, 1945.
12. Edelmann K., Faserforsch. Textiltech., 3, № 10, 412, 1952.
13. Carpenter A. S., J. Soc. Dyers Col., 65, № 10, 469, 1949.
14. Goodman J., Research, 6, № 11, 428, 1953.

Перевод С. Зеликман.

Изучение кинетики образования щелочной целлюлозы. Philipp B., Faserforsch. Textiltech., 6, № 4, 180—181, 1955.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению системы целлюлоза—NaOH—H₂O, до сих пор существуют расхождения как по вопросу о стехиометрическом составе щелочной целлюлозы, так и о кинетике реакции. Относительно состояния равновесия реакции попрежнему имеются две точки зрения: предположение, выдвигаемое главным образом Лизером, о мицеллярной поверхностной реакции с образованием соединения 2 целл.: 1 NaOH и мнение Шварцкопфа о пермитоидном протекании реакции с образованием соединения 1 целл.: 1 NaOH; о кинетике этой реакции имеются лишь указания, что реакция проходит «очень быстро». В данной работе для выяснения этих вопросов проведены кинетические исследования поглощения щелочи целлюлозой из водных растворов (в интервале концентрации едкого натра 2—30%). Для всех измерений использована обычная сосновая целлюлоза сульфитной варки с 89%-ным содержанием α-целлюлозы (более подробные данные анализа см. Schwabe K., Philipp B., Holzfor sch., 8, 1, 1954). Рассмотрено также влияние температуры сушки (20° в вакууме и 105° при атмосферном давлении) на кинетику образования щелочной целлюлозы, так как этот вопрос имеет большое практическое значение при получении вискозного волокна.

Методика эксперимента

Для определения поглощения щелочи целлюлозой использована несколько видоизмененная методика, описанная Шварцкопфом (Z. Elektrochemie, 38, 353, 1932). Этот метод связан с определенными экспериментальными трудностями, однако благодаря возможности определения истинного и кажущегося поглощения щелочи и воды он имеет преимущества по сравнению с дифференциальным способом титрования по Фивегу (Ver. chem., 40, 3876, 1907), по которому определяется лишь кажущееся поглощение щелочи.

Измерения проводили следующим образом. Предварительно просушенные в определенных условиях пластинки целлюлозы весом около 0,5 г и поперечным сечением 25 мм переносили в бюкс, содержащий 50 мл щелочи (с добавкой электролита—2% бромида натрия). Бюксы помещали в термостат. Целлюлозу отжимали в течение 20 сек., затем пробу переносили в эрленмейеровскую колбу, снабженную шлифованной пробкой (емкость 100 мл), в которой находилось определенное количество 0,1 или 0,5 н. серной кислоты. Колбу взвешивали до и после помещения отжатой целлюлозы и по разности определяли вес целлюлозы. После разрыхления целлюлозы стеклянной палочкой и нагревания до температуры кипения раствор оттитровывали щелочью в присутствии метилового красного до перехода окраски в желтый цвет. Содержание карбонатов при этом не учитывается, так как их количество невелико (в пределах ошибки титрования). После добавления разбавленной уксусной кислоты фильтровали через фритта G2, осадок промывали уксусной кислотой, затем горячей и холодной водой. Целлюлозу сушили при 105° в течение 12 час. и взвешивали. В фильтрате (около 1 л) потенциметрическим методом определяли концентрацию бромида. Вес спрессованной массы, а также количество едкого натра и бромистого натрия пересчитывали на 1 г целлюлозы. Количество воды, поглощенной 1 г целлюлозы, определяли по разности: $g \text{ H}_2\text{O} = \text{вес спрессованной массы} - (1 \text{ г целлюлозы} + g \text{ NaOH} + g \text{ NaBr})$. Если по оси ординат нанести содержание NaOH и NaBr, а по оси абсцисс—содержание H₂O, то по экспериментальным

кривым можно рассчитать истинное и кажущееся поглощение щелочи и воды целлюлозой. Для построения кривых проводили анализ 6 проб при различной степени отжима щелочной целлюлозы.

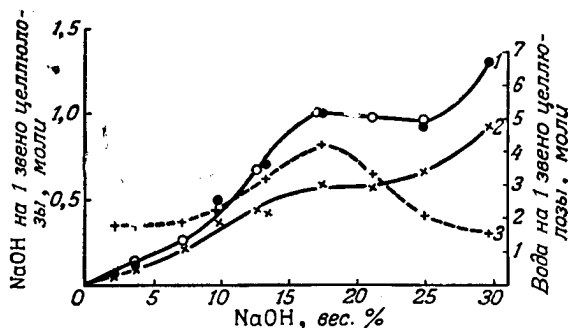
Результаты измерений и расчет

Прежде чем приступить к изучению кинетики реакции, необходимо рассмотреть состояние равновесия, причем главным образом представляет интерес исследование влияния концентрации щелочи, температуры реакции и температуры сушки целлюлозы. На рис. 37 показаны равновесные значения истинного и кажущегося поглощения едкого натра и воды для растворов с концентрацией едкого натра от 2 до 30 вес. % при температуре 20° и времени погружения 24 часа. Во всем интервале концентраций не было обнаружено влияния температуры сушки на величину равновесных концентраций. Характер кривых близок к результатам, полученным Шварцкопфом для волокна рами. В интервале концентраций едкого натра ниже 8% наблюдается пологий подъем кривой истинного поглощения едкого натра (связывание щелочи плохо упорядоченными участками целлюлозы), затем более крутой участок (постепенно протекающая реакция в кристаллитах), и, наконец, в интервале 17—25% едкого натра происходит образование определенного химического соединения — Na-целлюлозы I, состав которой (1 NaOH : 1 C₆) остается постоянным в широком интервале концентраций щелочи; автор считает, что это соединение представляет собой ионный диполь, гидратированный 3—4 молекулами воды. По кривой кажущегося поглощения NaOH область образования Na-целлюлозы I соответствует соотношению 0,58 моля NaOH : 1 C₆, что хорошо согласуется с составом, указанным Фивегом (1 NaOH : 2 целл.). Таким образом, результаты, полученные по обоим методам, не противоречат один другому, если учитывать, что метод Фивега дает значения кажущегося поглощения щелочи.

Предварительные опыты, проведенные при 0 и —20°, показали, что состав Na-целлюлозы I не зависит от температуры и соответствует соотношению 1 NaOH : 1 C₆, в то же время поглощение едкого натра на адсорбционном участке кривой заметно возрастает при снижении температуры; это легко объяснить, если учесть экзотермический эффект реакции и гидролиз ионного диполя целл.—O_НNa⁺.

При проведении кинетических исследований изменяли концентрацию едкого натра и температуру сушки целлюлозы; кроме того, изучена температурная зависимость реакции при технически важной концентрации щелочи 17,5%.

Приведены результаты одной серии измерений (рис. 38)—поглощение щелочи из 3,8%-ного раствора едкого натра. Для протекания реакции во всей исследованной области концентраций характерно следующее: в начале реакции происходит чрезвычайно быстрое поглощение едкого натра; спустя 1 час целлюлоза связывает 90% или более от равновесного количества поглощенного едкого натра. Кроме того, заметно значительное влияние температуры сушки на скорость поглощения щелочи; поглощение щелочи и набухание в воде проте-

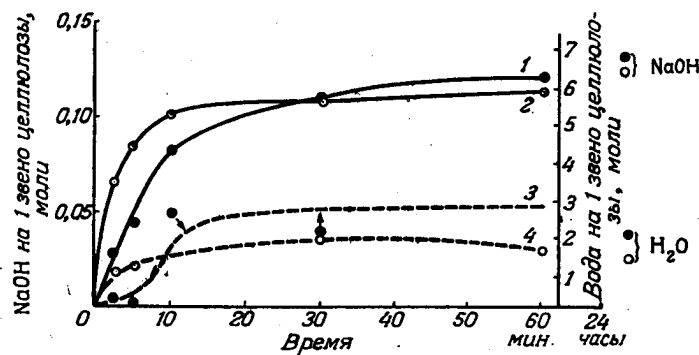


Р и с. 37. Равновесные значения поглощения едкого натра и воды.

●—сушка при 105°; ○—сушка при 20°;
1—истинное поглощение едкого натра; 2—кажущееся поглощение едкого натра; 3—поглощение воды.

кают значительно медленнее для образцов, сушка которых происходила при 105°, по сравнению с образцами, высушенными при 20°.

Поглощение едкого натра в зависимости от времени для сушки при 20° можно выразить уравнением набухания целлюлозы в чистых жидкостях $Q = \frac{at}{1+bt}$, однако для образцов, высушенных при 105°, это уравнение неприменимо. Зависимость скорости реакций от температуры (для характеристики скорости использовано как мера начальной скорости количество едкого натра, поглощенного спустя 2,5 мин.) более заметна для целлюлозы, высушенной при 105°, чем в случае сушки при 20°. Действительно, повышение температуры раствора едкого натра на 20° в первом случае приводит к более



Р и с. 38. Кинетика поглощения едкого натра и воды из 1 н. раствора едкого натра при 20°.

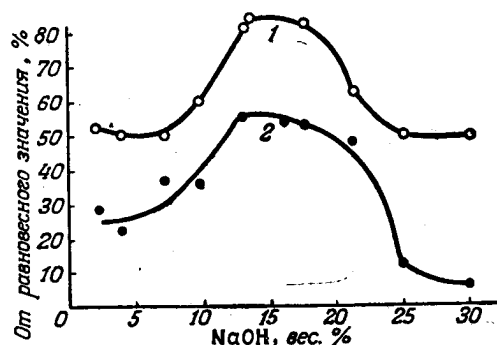
1—едкий натр (105°); 2—едкий натр (20°); 3—вода (105°); 4—вода (20°).

чем четырехкратному (~ 320%) возрастанию скорости, а для образцов, высушенных при 20°, — лишь к двукратному (80%). Автор предполагает, что для образцов, высушенных при 20°, скорость реакции определяется не собственно химическим замещением целлюлозы едким натром, которое как ионная реакция протекает исключительно быстро, а в большей степени процессами диффузии и набухания. На основании имеющегося материала нельзя дать надежного объяснения высокому температурному коэффициенту реакции для образцов, высушенных при 105°. Результаты измерений инфракрасных спектров поглощения показывают, что целлюлоза, высушенная при 105°, не имеет свободных гидроксильных групп. Можно предположить образование своеобразной сетки, в которой все группы OH связаны водородными мостиками (Chedin J., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 1952). При сушке целлюлозы при температуре ниже 50° в вакууме в образцах сохраняются свободные гидроксильные группы. Собственно химической реакции должно предшествовать разрушение водородных связей между цепями, причем для образцов, высушенных при 105°, это проявляется в значительно большей степени, чем для образцов, высушенных при 20° в вакууме. Возможно, что при взаимодействии щелочи с целлюлозой, высушенной при 20°, с самого начала имеется достаточное количество свободных гидроксильных групп, благодаря чему скорость реакции определяется протеканием процессов диффузии или набухания с обычно небольшим температурным коэффициентом.

Для целлюлозы, высушенной при 105°, роль доминирующего фактора приобретает скорость реакции разрушения водородных связей, которая имеет температурный коэффициент, присущий химической реакции. Интересно проверить эту гипотезу на других аналогично протекающих реакциях целлюлозы (например, нитрации).

Влияние концентрации едкого натра на кинетику замещения можно показать при сравнении начальных скоростей реакции (истинное поглощение ед-

кого натра спустя 2,5 мин. после погружения, отнесенное к равновесному значению и выраженное в процентах) (рис. 39). Как и следовало ожидать, кривая, полученная для образца, высушенного при 20°, лежит значительно выше кривой для образца, высушенного при 105°. Обе кривые имеют приблизительно идентичную форму: в интервале концентраций едкого натра 12—20% наблюдается плоский максимум, который напоминает максимум поглощения воды для равновесного состояния (рис. 37). Следовательно, в этом интервале концентраций реакция протекает наиболее быстро, причем происходит значительная гидратация. Неожиданным является сильное снижение скорости реакции для



Р и с. 39. Начальная скорость истинного поглощения едкого натра в зависимости от его концентрации.

1—сушка при 20° в вакууме; 2—сушка при 105°.

образцов, высушенных при 105°, в интервале концентраций едкого натра 20—25%, т. е. в том же интервале, в котором, по данным Бартукеа (P a r i e g, 7, 153, 1953), замедляется как взаимодействие сероуглерода с едким натром, так и реакция ксантогенирования целлюлозы. Полученный авторами результат полностью подтверждает объяснение Бартукеа, который указывал, что в растворах, содержащих свыше 23% едкого натра, практически вся вода принимает участие в образовании гидратных оболочек вокруг диполей едкого натра, поэтому для гидратации CS_2 или сольватации щелочной целлюлозы воды недостаточно.

Перевод С. Зеликман

ЦЕЛЛЮЛОЗА И БУМАГА

Под редакцией канд. техн. наук *Б. Г. Милога*

Размещение целлюлозы и гемицеллюлоз в клеточной стенке ели, березы и хлопка. Asunmaa S., Lange P. W., Svensk Pär., 57, № 14, 501—516, 1954, библиограф. 12 назв.

Задача данной работы—выяснение относительного распределения целлюлозы и гемицеллюлоз в поперечном сечении клеточной стенки древесины ели (*Picea excelsa*), березы (*Betula verrucosa*) и хлопкового волокна (*Gossypium herbaceum*).

Под термином гемицеллюлоза авторы понимают углеводные вещества, растворяющиеся при щелочной или кислотной обработке волокон, и не согласны с определением их как комплексной смеси полисахаридов с мало известными свойствами. Норман [1, 2] ограничивал это определение растворимыми в щелочах полисахаридами, гидролизующимися в разбавленных кислотах до сахаров и сахарных кислот.

Поскольку точность микроспектрографического метода ниже общепринятых аналитических способов определения компонентов клеточной стенки, проводили предварительное грубое разделение целлюлозы и гемицеллюлоз обычной щелочной обработкой и кислотным гидролизом. Возможность количественного определения углеводов растительной клетки посредством ее этерификации в хлористом *n*-фенилазобензоиле уже была доказана авторами ранее [3]. Было получено неповрежденное волокно, окрашенное в оранжево-красный цвет. Степень поглощения света в поперечных срезах этерифицированного волокна можно определить микроспектрографическим методом; однако следует учитывать, что одновременно с поглощением света исследуемым веществом наблюдается дополнительное падение интенсивности света вследствие гетерогенной структуры этерифицированного волокна. Для уменьшения влияния этих потерь света на показатели затухания его при микроспектрографических исследованиях необходимо, чтобы срезы волокна были полностью смочены в пиридине. Поперечные срезы волокна в пиридине сильно набухают, и следует принимать во внимание поправки на изменение размеров препарата. Определения степени поглощения света поперек набухшей клеточной стенки в то же время служат показателями распределения углеводов в клетке. Детальное описание микроспектрографического метода и применяемого при этом оборудования было сообщено Ланге в предыдущих его статьях [4].

Для уменьшения неточностей показателей при подготовке препаратов была принята следующая методика. Поперечные срезы волокон, полученные ручным микротомом Харди, сначала рассматривали при увеличении (X30), косые и поврежденные срезы выбрасывали, остальные вторично проверяли при увеличении (X650). С целью получения характерной для исследуемого волокнистого материала кривой среднего распределения вещества в поперечном сечении среза строили ряд кривых по показателям затухания света в различных направлениях поперек одного и того же среза клеточной стенки. При этом расстояние от полости до наружного слоя во всех срезах допускали одинаковым и максимальное содержание вещества, поглощающего свет внутри клеточной стенки, условно принимали за 100.

Такие кривые (рис. 40) дают надежное представление о среднем относительном содержании вещества, поглощающего свет в различных слоях клеточной

стенки. Для многих видов волокон средняя кривая распределенного вещества в клетке может быть представлена прямой линией.

Истинное содержание веществ в различных слоях стенки волокон не может быть определено без точного измерения толщины исследуемого поперечного среза и степени его набухания; такая задача в данной работе не ставилась.

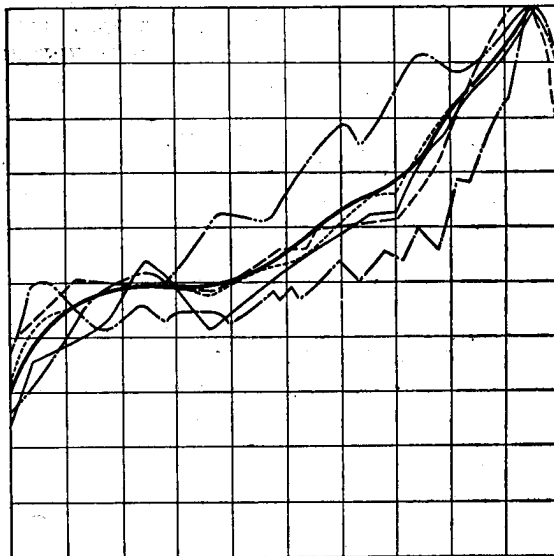
В волокнах, из которых удалено небольшое количество углеводов, т. е. в холоцеллюлозе, было определено, что вещество, поглощающее свет, распределено равномерно поперек клеточной стенки и наблюдаются лишь незначительные отклонения от средней концентрации веществ по обе стороны клеточной стенки.

В волокне вискозного шелка распределение веществ по всей поверхности среза совершенно однородно. Гемичеселлюлоза в большей или меньшей степени оказывается удаленной после обработки волокон холоцеллюлозы 2%-ными горячими или 11%-ными холодными щелочами, а также после гидролиза их кислотами с последующим воздействием холодных щелочей. Большая часть остающихся веществ представляет собой целлюлозу.

Кривые относительного распределения веществ в клеточной стенке дают приблизительную картину того, как размещена в ней целлюлоза.

Во всех рассмотренных образцах холоцеллюлозы максимальная плотность упаковки целлюлозы определена в зоне полости, причем эта плотность равномерно уменьшается к внешним слоям клеточной стенки, а вещества, поддающиеся воздействию щелочной или кислотной обработки, наоборот, расположены во внешних слоях стенки. Удаление легко гидролизующихся веществ преимущественно из наружных слоев клеточной стенки можно объяснить условиями диффузии химических веществ из наружных слоев клетки во внутренние. Для проверки этого предположения были взяты два препарата: волокна холоцеллюлозы и срезы холоцеллюлозного волокна и обработаны 2%-ным горячим раствором едкого натра. Сравнение кривых распределения углеводов в стенке клетки показало, что нет принципиальной разницы в поведении этих двух образцов, хотя в первом случае щелочь должна сначала пропитать внешние слои прежде, чем проникнет во внутренние, а во втором случае вся поверхность поперечного сечения подвергалась воздействию щелочи одновременно. Следовательно, вещества, растворимые в щелочи, удаляются одинаково и независимо от метода обработки, т. е. подвергаются ли воздействию целые волокна или поперечные срезы.

В препаратах холоцеллюлозы ели и березы, обработанных горячей щелочью, наблюдалась периодичность уплотнения вещества поперек клеточной стенки. Колебания плотности перекрывали прямолинейное увеличение средней концентрации вещества по направлению от внешних слоев к полости. Эти волнообразные колебания могут быть объяснены циклом роста клеточной стенки, в которой наблюдают 5—6 волн. Гребни волн представляют рост клетки за период дня, а падение волн—период ночи.



Р и с. 40. Относительное распределение вещества, поглощающего свет в клеточной стенке.

Относительное количество веществ в разных участках клеточной стенки может быть подсчитано с большой степенью точности, однако, имея кривые только относительного распределения веществ, невозможно получить представление об абсолютных их количествах в клетке. Для определения этих количеств необходимо иметь точные данные о толщине срезов и степени набухания их в пиридине. Эти измерения требуют много времени. Без этих определений можно получить кривые количественного распределения веществ в различных образцах, если только они взяты из одного и того же исходного волокна. Кроме того, должны быть известны количества удаляемых веществ при различных обработках волокон. Таким образом, кривые относительного распределения веществ в клеточной стенке холоцеллюлозы и других волокон из ели могут быть сравниваемы, если только известны количества углеводов в волокнах (рис. 41).

Поясним это на примере.

Допустим, что линия AB (рис. 41) представляет относительное распределение углеводов в холоцеллюлозном волокне, а линия $BГ$ представляет ширину

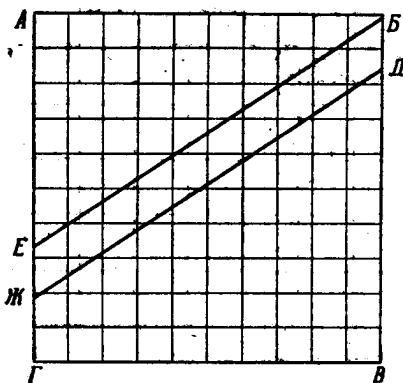


Рис. 41. Кривая распределения абсолютных количеств веществ в клеточной стенке, вычисленная по кривой относительного их распределения.

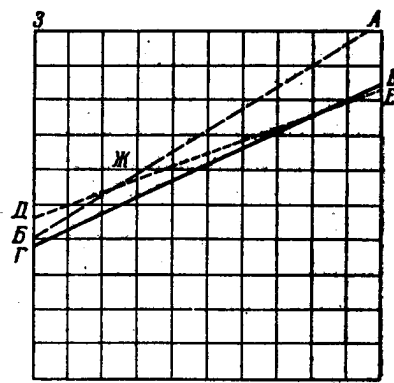


Рис. 42. Кривые истинного распределения веществ в клетках волокон исходной и химически обработанной холоцеллюлозы.

клеточной стенки от полости до внешнего слоя. На ординате отложены значения относительных концентраций веществ. Площадь ниже линии AB определяет относительное содержание углеводов в холоцеллюлозе. Если теперь холоцеллюлозу подвергнуть дальнейшей химической обработке, получится новый вид углеводного волокна с определенным содержанием углеводов. Кривая относительного распределения веществ в клеточной стенке может быть представлена линией BE .

Если растворившиеся вещества находились главным образом во внешних слоях клеточной стенки, это не значит, что концентрация вещества в области полости остается одинаковой для всех видов углеводных волокон, полученных при химической обработке холоцеллюлозы.

Площадь ниже линии BE будет представлять содержание углеводов в этих обработанных волокнах, а так как выход этих волокон из холоцеллюлозы известен, то можно построить кривую $ДЖ$ относительного распределения вещества в клеточной стенке; тогда по площади $ABДЖ$ можно судить о количестве вещества, растворившегося при обработке холоцеллюлозы. Кривая $ДЖ$ показывает, что из холоцеллюлозного волокна удалено около 16% вещества в зоне полости, ~ 50% из середины и ~ 80% из наружного слоя.

На рис. 42 приведены кривые истинного распределения веществ в исходном волокне холоцеллюлозы ели и после обработки ее холодной и горячей

щелочами, а также предгидролиза с последующим воздействием холодной щелочи.

Распределение вещества в клетке холоцеллюлозы показано линией *A3*, после обработки горячей щелочью—линией *AB*, холодной щелочью—линией *ED*. Линия *AB* показывает, что растворившееся вещество было сосредоточено в наружных слоях клеточной стенки, а в зоне, непосредственно примыкающей к полости, это вещество осталось нерастворенным. Линия *ED* показывает, что при холодной щелочной обработке растворение веществ идет равномерно поперек всей стенки клетки. По этим же кривым можно сделать заключение, что вещество, остающееся после горячей и холодной щелочной обработок, сосредоточено главным образом в зоне клеточной полости и представляет собой целлюлозу. Воздействию горячей щелочной обработки поддаются не только наиболее легко доступные части стенок, но также поверхности целлюлозных нитей. Поскольку целлюлозные нити менее плотно упакованы в наружных участках клеточных стенок, можно ожидать, что целлюлозная часть клетки подвергается воздействию реагентов именно в этих областях. Горячая щелочная обработка растворяет преимущественно вещества наружных участков клеточной стенки, что представлено на рис. 42 площадью *БДЖ*. Слабое набухание волокна при горячей обработке оказывается недостаточным для раскрытия плотной структуры зоны клеточной полости, поэтому нецеллюлозное вещество, размещенное в этой зоне, не может быть растворено. Распределение веществ, удаляемых только после сильного набухания при холодной щелочной обработке, представлено площадью *ЖЕА*.

Распределение веществ в клеточной стенке еловой холоцеллюлозы, подвергнутой предгидролизу с последующей холодной щелочной обработкой, подобно рассмотренному варианту холодной щелочной обработки. Короткий предгидролиз разрушает небольшую часть веществ, размещенных главным образом в наружных слоях стенки.

Следует иметь в виду, что вышезложенные выводы относятся исключительно к волокнам еловой холоцеллюлозы.

При оценке результатов измерений поглощения света углеводами клеточной стенки следует учитывать, что хлористым *n*-фенилазобензоилом этерифицируются три группы *ОН* на каждую гексозную единицу и только две группы—на пентозную; следовательно, затухание для эквивалентных количеств гексозанов и пентозанов равно отношению 3 : 2. Присутствие полиуроновых кислот в древесине может также оказать некоторое влияние на кривые распределения целлюлозы и гемицеллюлоз. В структуре полиуроновой кислоты могут быть две группы *ОН*, способные к этерификации хлористым *n*-фенилазобензоилом, но полиуроновые кислоты могут иметь разветвленные цепи или же быть соединенными с цепями ксилана. В этом случае число групп *ОН* уменьшается.

В клеточной стенке волокна вискозной целлюлозы удалена большая часть растворяющихся веществ, нерастворимые размещены главным образом в зоне полости клетки.

В волокнах целлюлозы для ацетилирования оказывается поврежденной часть целлюлозного вещества. В клетках этих волокон подвергают воздействию вещество, и в зоне полости поэтому волокна целлюлозы для ацетилирования имеют открытую пористую структуру, резко отличающуюся от волокон холоцеллюлозы.

В волокне беленой сульфатной целлюлозы наблюдается особое распределение веществ. В зоне полости клетки сконцентрировано максимальное содержание клеточного вещества. Если волокно сульфатной целлюлозы подвергнуть предгидролизу, то распределение веществ резко изменяется. Предгидролиз удаляет или способствует растворению последующей щелочной обработкой большей части веществ, находящихся в зоне полости клетки.

Исследования разных видов волокон методом микроспектрографических измерений приводят к следующим выводам:

1. Холоцеллюлоза более или менее равномерно распределена поперек стенки клетки в ели, а также в березе; в последней, возможно, имеется тенденция повышения содержания углеводов в направлении к наружным слоям клеточной стенки.

2. В волокнах ели и березы упаковка целлюлозы в зоне полости клетки значительно плотнее, чем в наружных слоях клеточной стенки, где содержание целлюлозы наполовину ниже.

3. В наружных слоях клеточной стенки волокон ели и березы более половины углеводов веществ представляют гемицеллюлозы, в зоне полости клетки гемицеллюлоз содержится 10—20%.

4. В хлопковых волокнах целлюлоза в поперечном сечении клеточной стенки распределена равномерно; незначительное количество растворяющихся веществ отложено преимущественно в наружных слоях клетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Norman A. G., Ott E., Cellulose and Cellulose Derivatives. New York, 1943, p. 429.
2. Norman A. G., Wise L. E., Wood Chemistry, New York, 1944, p. 252.
3. Asunmaa S.; Lange P. W., Svensk Papp., 56, 85, 1953.
4. Lange P. W., Svensk Papp., 53, 749, 1950.

Перевод А. Боброва

ЛАКИ, КРАСКИ И РАСТВОРИТЕЛИ

Под редакцией инж. Л. И. Баранова

Сажа для защитных покрытий. Vanuto L. J., Paint Manufact., 24, № 7, 227—235; № 8, 265—274, 1954.

II. Выбор материала и его диспергирование¹⁾

Выбор сажи и соответствующего связующего—важные факторы в производстве краски.

Выбор сорта сажи

Как указано ранее¹⁾, известно значительное количество разнообразных сортов сажи, отличающихся интенсивностью цвета.

На основании предъявляемых требований существуют следующие факторы, зависящие от сорта и формы сажи:

1. Интенсивность цвета окрашенного изделия.
2. Форма—порошок или гранулированный продукт.
3. Стоимость.
4. Совместимость с применяемым связующим.
5. Оттенок—синеватый или коричневатый.
6. Степень непрозрачности.

Для ряда покрытий (например, автомобильных) требуется высокая интенсивность цвета сажи. Сажа со средней интенсивностью цвета пригодна для покрытий телефонных аппаратов и изготовления высококачественных промышленных эмалей, наносимых окунанием. Сажа стандартного цвета применяется в черной краске для автошасси, в красках для судов и в красках для разного рода отделочных работ.

Большое значение имеет форма сажи: для наиболее эффективной работы шаровой или галечной мельницы следует употреблять гранулированную сажу; в случае валковой или дисковой мельницы предпочтительна порошковая или уплотненная сажа.

Стоимость сажи, как правило, определяется выбранным цветом.

Для комбинаций с алкидными, масляно-смоляными и другими активными связующими следует применять наиболее легко диспергирующиеся сорта сажи.

Если нужно оттенить белую или цветную окраску, следует выбирать сажу, которая сообщает желаемый оттенок. Канальные сажи дают коричневатые оттенки, печные—синеватые. В случае печных саж наилучшими являются сорта с большим размером частиц. Иногда требуется, чтобы однослойная тонкая пленка была непрозрачной. В этом случае заслуживает внимания сажа с низкой маслосемкостью, обеспечивающая низкую вязкость краски.

В тех случаях, когда требуется высокое содержание в черной краске сажи для обеспечения достаточной твердости пленки и способности шлифоваться, например в случае грунтовок, следует употреблять сажу с минимальной маслосемкостью.

¹⁾ См. Хим. и хим. техн., № 11, 239, 1955.—Прим. ред.

Специальные характеристики сажи

Сажа служит пигментом, непревзойденным в отношении светостойкости и атмосферостойкости, что объясняется ультравысокой дисперсностью и связанными с последней уплотняющими и экранирующими свойствами.

Сажи абсолютно не выцветают. Кажущееся выцветание может наблюдаться лишь в результате плохого подбора связующего. Сажи совершенно нерастворимы и их цвет не изменяется различными растворителями или какими-либо средами. Все сажи, как и вообще содержащие сажу пигменты, не отражают инфракрасных лучей и поэтому не применимы в специальных покрытиях, которые должны отражать инфракрасные лучи. Канальные сажи избирательно адсорбируют сиккативы из масляных лаков, а также растворимые тонеры и окрашенные вещества различных типов масляных красок и лаков. Однако вызываемый этой адсорбцией эффект легко устранить соответствующей добавкой сиккативов или тонеров.

На сажу не действуют щелочи и кислоты. Она стойка также и к тепловым воздействиям, пока не достигнута температура окисления—сгорания. При нормальных условиях сажа абсолютно термостойка.

Частицы сажи имеют в сущности отрицательный заряд. Поэтому сажа относится к классу органотфильных веществ. Но наличие оксидного комплекса (C_xO_y) модифицирует сажу: чем выше его содержание, тем больше гидрофильность.

Хранение и упаковка

Существенным является вопрос об условиях хранения сажи.

В производстве сажи применяются очень высокие температуры. В результате полученная сажа свободна от влажности. Однако по мере того как сажа охлаждается, она поглощает некоторое количество влаги вследствие огромной поверхности ее ультратонких частиц.

Наибольшее поглощение влаги наблюдается у сажи с высокой интенсивностью цвета вследствие малого диаметра частиц и большой поверхностной площади. Сорты канальной сажи с меньшей интенсивностью цвета заметно слабее поглощают влагу. Наименьшее поглощение наблюдается у печных саж.

В некоторых случаях чрезмерная влажность вредна, так как она может явиться причиной желатинизации в красках и ослабления цвета. Небольшая влажность не причиняет вреда. Рекомендуется производить упаковку сажи (как и других пигментов) в теплом сухом помещении.

Рекомендуется также, поскольку возможно, производить выдержку сажи и других пигментов при слегка повышенной температуре ($\sim 65^\circ$) в течение определенного времени в помещении с кондиционированием воздуха в таких условиях, чтобы получить пигменты с содержанием влаги не выше 4,0%.

Диспергирование сажи

Для лакокрасочной промышленности большое значение имеет диспергирование сажи наиболее эффективным способом. В этом процессе особое внимание следует уделять стабилизации полученного продукта.

Размер частиц сажи, обладающей высокой маслосемкостью и интенсивностью цвета, составляет 13 мк с удельной поверхностью $\sim 201 \text{ м}^2/\text{г}$. У стандартной сажи, обладающей более низкой маслосемкостью, размер частиц $\sim 21 \text{ мк}$, удельная поверхность 125 $\text{м}^2/\text{г}$. Эти цифры показывают, что сажа как пигмент требует не размола, а разделения и диспергирования.

При диспергировании 1 кг первой сажи (из вышеупомянутых) необходимо покрыть маслом, олифой или лаком приблизительно 201 000 м^2 поверхности. Во втором случае нужно покрыть связующим 125 000 м^2 .

Это показывает, насколько малы частицы и велика удельная поверхность сажи, и объясняет, почему небольшие количества сажи сообщают значительную кроющую и красящую способность краске или эмали.

Интенсивность сажи тесно связана с ее дисперсностью. Чтобы понять различие между исходной сухой сажей и сажей в конечном встречающемся на практике (в красках) состоянии коллоидальной дисперсности, следует представить себе сухую сажу, поступающую к потребителю, состоящей из агрегатов частиц в форме гроздьев винограда. Такие агрегаты получаются в процессе производства сажи в результате сцепления отдельных элементарных частиц благодаря действию сил сцепления. Эти агрегаты («гроздь») сохраняются до тех пор, пока они в той или иной степени не разрушаются в процессах растирания. Для полного диспергирования необходимо отделение одна от другой всех отдельных «ягод» грозди. Чем интенсивнее цвет сажи, тем мельче отдельные «ягоды» и тем труднее их разделить или диспергировать. Чем меньше интенсивность сажи, тем крупнее «ягоды» и тем легче их разделить. Гроздь может содержать тысячи элементарных частиц. При недостаточно хорошем размоле сажи получается продукт, содержащий еще в значительном количестве грозди, видимые невооруженным глазом; на практике они известны под терминами «зернистость», «сорность» и т. п. Такой продукт не следует смешивать с нестабильной дисперсией пигмента.

Чтобы провести процесс диспергирования—разрыва гроздей, необходимо, во-первых, обеспечить достаточное для проникновения между частицами количество связующего и достаточное время предварительного смешения, во-вторых, поместить тщательно смоченную смесь в мельницу; при этом силы сдвига легко разрушают хорошо пропитанные и смазанные «гроздь» сажи.

Значительный успех был достигнут в области повышения качества самой сажи в отношении диспергируемости. Улучшаются методы диспергирования и применяемых связующих. Появившиеся в настоящее время диспергирующие средства многообещающи.

Существует много факторов, влияющих на дисперсность сажи. К ним относятся: качество самой сажи, употребляемое связующее и процесс размолла. Влияние этих факторов описано ниже.

С а ж а

Цвет, величина эффективной удельной поверхности, маслосмекость, красящая способность, адсорбция, рН, диспергируемость, стабильность и ряд других характеристик сажи непосредственно зависят от трех основных ее свойств, а именно: размера частиц, химии поверхности (летучего слоя) и структуры. Автомобильная промышленность стимулирует возрастающие требования к саже в отношении интенсивности цвета. Возрастанию интенсивности цвета соответствует уменьшение диаметра частиц, увеличение маслосмекости, ухудшение диспергируемости, понижение стабильности. Сажи с интенсивным цветом труднее диспергировать. В 1930 г. были разработаны улучшенные методы диспергирования, основанные на повышении вязкости паст при перетире (на двухвалковой краскотерке) и использовании специальных диспергирующих агентов. Сажи, диспергированные по этому усовершенствованному методу, давали пленки с повышенной интенсивностью цвета, глянец и атмосферостойкостью. Однако этот метод оказался непригодным при размолла на одно-, трех- и пятивалковой мельницах, равно как и на шаровых и галечных мельницах.

В 1935 г. в результате лабораторных работ была значительно улучшена интенсивность цвета сажи в результате использования естественного диспергирующего агента (летучего компонента сажи) — комплекса окиси углерода.

Это повлекло за собой большой сдвиг в производстве сортов сажи с высокой интенсивностью цвета. В результате на обычных трехвалковых

краскотерках и шаровых мельницах была получена хорошо диспергированная паста сажи.

До этого времени высшие по интенсивности цвета сорта сажи характеризовались небольшим содержанием поверхностного углерод-кислородного комплекса и вследствие этого склонностью к образованию агломератов и ссажков, тиксотропностью и высокой вязкостью.

При новом способе получения сажи поверхностный оксидный комплекс служит существенной составной частью и каждая частичка сажи оказывается окруженной летучим слоем комплекса окиси углерода, действующим в качестве соединяющего звена между сажей и окружающим связующим, в котором она распределяется.

Сажа, полученная по новым методам, быстрее диспергировалась, давала более тонкие пасты, сообщала повышенный глянец покрытиям, повышенную стабильность вязкости при самостарении и лучший розлив эмалям, улучшала цвет и оттенок.

Эти результаты были получены с разнообразными связующими. Поэтому целесообразно применять, где только возможно, сажи с высоким содержанием летучих.

Основной углерод—не единственный фактор, влияющий на интенсивность цвета сажи. Связанный кислород летучего слоя, поскольку он влияет на дисперсность, оказывает значительное влияние на цвет сажи.

В случае менее интенсивных по цвету канальной и печной саж трудности, связанные с диспергированием, сводятся к минимуму ввиду большего диаметра частиц, меньшей удельной поверхности и меньшей маслоскости.

В и д ы с а ж и

Сажа получается в двух формах: порошкообразной (неуплотненной) и гранулированной.

Для порошкообразной сажи характерна малая степень деаэрации. Хорошим примером порошкообразной сажи может служить типичная, интенсивного цвета сажа. Готовая к упаковке, она имеет плотность $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$. Для сортов порошкообразной сажи средней интенсивности и стандартных сортов плотность при упаковке составляет $\sim 0,2 \text{ г/см}^3$. Плотность одного из новых уплотненных сортов стандартного качества составляет $\sim 0,32 \text{ г/см}^3$.

Приведенные цифры означают, что сажа содержит значительное количество воздуха, который должен быть удален при дальнейшей обработке. Это может быть успешно устранено потребителем при операции предварительного смешения.

Порошкообразные рыхлые формы сажи обычно перетираются на одно-, трех- и пятивалковых краскотерках. Они могут перетираться также и на дисковых, коллоидных, конусных и других подобных мельницах. При растирании на этих аппаратах гранулированной сажи встречаются значительные трудности. Гранулированная сажа может перетираться на мельницах, применяемых в резиновом производстве, двухвалковых или типа Бенбери, а также на шаровых и галечных.

Применение гранулированной сажи произвело переворот в способах обработки сажи в резиновой промышленности и в области покрытий. В настоящее время ей отдается предпочтение повсюду. Перетирается гранулированная сажа главным образом на шаровых мельницах. Заслуживающая внимания работа производится в области использования для этой цели новейших вращательно-ударных мельниц, работающих с высокими скоростями.

Метод производства гранулированной сажи состоит в прибавлении к саже воды в меньшем количестве, чем это требуется для образования свободного мениска. Непрерывная водная фаза отсутствует; сажа увлажняется только до такой степени, чтобы можно было формовать гранулы с минимумом механических

воздействий. В аппарат для гранулирования вводят одновременно сажу и чистую воду, которые перемешиваются посредством вала с шипами. В конце грануляционного цикла получаются идеально шарообразные зерна. Последние пропускаются через длинную вращающуюся сушилку, и вода удаляется слабым нагреванием. Зерна сажи получаются абсолютно сухими.

Следует отметить, что в этом процессе механическая работа затрачивается лишь на формирование сажи в виде зерен. Кроме того, при грануляционном процессе и смачивании сажи водой последняя вытесняет из сажи значительную часть воздуха. Результатом гранулирования является значительное уменьшение объема (плотность возрастает с 0,1 до $\sim 0,43$). Сохраняется способность хорошо диспергироваться на шаровых и галечных мельницах.

Гранулирование сажи ввиду деаэрации и изменения формы сильно влияет на скорость диспергирования, вязкость паст, блеск и другие свойства сажи. Большую часть поглощенного воздуха удаляют, поэтому связующее может быстро смачивать поверхность сажи. Замесы на гранулированной саже содержат мало пузырьков воздуха. Это предохраняет продукт от вспучивания в шаровой мельнице, значительно мешающего диспергированию.

Важно отметить, что с сажей даже при максимальном наполнении обычно трудно получить матовые покрытия. В случае гранулированной сажи это особенно резко выражено.

При перетире гранулированная сажа дает более жидкие пасты, чем порошкообразная, даже при более высоких концентрациях. Поэтому применение гранулированной сажи позволяет повысить концентрацию паст и производительность краскотерки.

Другая важная положительная черта гранулированной сажи по сравнению с порошкообразной — ее компактность, обуславливающая меньшие расходы на хранение и транспорт.

Эмульсионные краски с сажей

Следует упомянуть об эмульсионных покрытиях, содержащих сажу. Ввиду того что присутствует водная фаза, следует тщательно контролировать pH смеси. Во многих случаях реакция этих систем является щелочной или почти нейтральной. В качестве связующего в них можно применять щелочной раствор казеината натрия или подобных белковых веществ. Необходимо наличие достаточных количеств щелочи, чтобы казеин находился в растворе.

Если при этом используется сажа, особенно канальная, обладающая pH ниже 7, то будет происходить гидролитическая адсорбция, т. е. сажа будет адсорбировать на своей поверхности ионы натрия в виде NaOH, освобождая казеин в нерастворимой кислотной форме и вызывая падение pH системы. При этом произойдет желатинизация краски.

Чтобы предотвратить или устранить указанное, следует прибавить достаточное количество щелочи, компенсирующее щелочь, поглощенную сажей. Тогда казеин будет оставаться в растворе.

Явление гидролитической адсорбции может наблюдаться также и в водных системах типа дисперсий или латексов натурального и синтетического каучуков, виниловых и других смол, содержащих щелочные диспергирующие, эмульгирующие и стабилизирующие агенты.

В системах, содержащих в качестве эмульгатора натриевую соль арилалкилнафталинсульфокислсты, сажа адсорбирует ион натрия в виде NaOH, освобождая кислоту, результатом чего является падение pH, уменьшение дисперсности, рост вязкости и уменьшение устойчивости. В данном случае указанные явления можно предотвратить сбавлением щелочи.

Если эмульсия или водная система содержит в качестве случайных примесей NaCl или Na₂SO₄, сажа адсорбирует их в виде NaOH и освобождает Cl

в виде HCl и SO_4 в виде H_2SO_4 , вызывая нежелательное уменьшение рН. Если щелочи недостаточно, эта примесь кислот разрушает коллоидную систему, вызывая флоккуляцию.

III. Влияние условий перетира на дисперсность

Перетир высоковязких паст со специальными диспергирующими агентами дает истинно коллоидную дисперсию наивысшего качества и, как результат, замечательный глянец и глубину цвета покрытий.

Факторы растворимости

Устойчивость раствора смолы — основы масляного, нитроцеллюлозного или винилового лака — определяется выбором растворителя или комбинации из растворителя и разбавителя. Выбор растворителя и разбавителя зависит, с одной стороны, от предъявляемых требований, а с другой — от стоимости.

В качестве примера влияния растворителя на устойчивость дисперсии сажи рассматривается нитроцеллюлозный черный лак. В состав последнего обычно вводят разбавители для того, чтобы, с одной стороны, улучшить условия образования пленки, с другой — удешевить готовый продукт. Если взято слишком много разбавителей, то дисперсия сажи оказывается неустойчивой, что связано с самопроизвольным выделением нитроклетчатки из раствора.

В большинстве случаев образование хлопьев и выпадение осадка происходит постепенно; иногда же, особенно при разбавлении для окраски пульверизацией, этот процесс протекает быстро. Иногда присутствующая в саже совместно с нитроклетчаткой смола задерживает образование хлопьев. В указанных выше случаях часто предполагают, что причиной нестабильности является неудовлетворительное диспергирование сажи ввиду несоответствия ее стандарту или слишком высокой влажности.

В некоторых случаях для повышения вязкости краски применяют малоактивные растворители или чрезмерные количества разбавителей. Если пигментом является сажа, не следует употреблять ее в избытке, иначе неизбежно встретятся трудности в отношении диспергирования и отсутствия стабильности.

Связующее, в котором диспергируется сажа, обычно содержит растворители и разбавители. Последние, разбавляя связующее, могут снижать эффективность его в отношении диспергирования, но иногда они, наоборот, способствуют более быстрому смачиванию и диспергированию, облегчая и ускоряя проникновение связующего в агломераты частичек пигмента в процессах замешивания и перетира.

Специальные диспергирующие агенты

Под специальными диспергирующими агентами здесь подразумеваются дополнительные материалы, вводимые в рецептуру, чтобы облегчить разделение агломератов частиц пигмента в процессах перетира и повысить стабильность готовой краски.

В продаже имеется много диспергирующих агентов, но большинство из них предназначается для употребления специально в водной среде. Агентов, предназначенных для применения в органической среде, которые могут быть использованы в лакокрасочной промышленности, выпускается значительно меньше.

Однако в сравнении с тем, что было 10 лет назад, положение в этой области стало значительно лучше в связи с тем, что в этом направлении проведена и ведется значительная работа.

Следует отметить, что диспергирующих агентов, которые имели бы универсальное применение, не существует; доступные в настоящее время агенты спе-

цифичны по своему применению и пригодны только для определенных видов связующего и определенных условий перетира.

Существуют агенты, которые пригодны для случаев высокопластичного перетира на двухвалковых машинах типа Бенбери, применяемых в резиновом производстве, и аналогичных тяжелых машинах. Примером может служить медное мыло, применяемое при диспергировании сажи в нитроклетчатке. Очень эффективное при диспергировании на двухвалковых машинах и Бенбери медное мыло оказывается неэффективным в случае шаровых или галечных мельниц. Медное мыло—очень хороший диспергирующий агент в сочетании с нитроклетчаткой—при одинаковых условиях перетира для этилцеллюлозы непригодно. Для последней рекомендуются олеаты бария, стронция и кальция. Специальные диспергирующие агенты требуются для ацетилцеллюлозы, виниловых, шеллачных, алкидных и других смол.

При перетире жидкостей с низкой вязкостью на трехвалковых, шаровых, галечных, дисковых и других подсобных мельницах пригодны многие из доступных диспергирующих агентов. По эффективности они весьма разнообразны. Применяемые в настоящее время диспергирующие агенты для сажи включают медные металлические мыла, полимеризованные жирные кислоты льняного масла, органические фосфатиды, амины, полиамины, амиды, амины и амиды жирных кислот, органсфильные полиглицериновые эфиры в сочетании с амидами и другие соединения.

Следует отметить, что очень часто хорошие результаты дают комбинации из нескольких диспергирующих агентов.

Проведение опытов по определению дозировки диспергирующего агента целесообразно начинать с 10% (ст веса сухой сажи), а затем увеличивать или уменьшать дозировки в зависимости от результатов.

Время и способ введения специальных диспергирующих агентов также очень существенны. Например, при перетире на трехвалковой краскостерке диспергирующий агент следует добавлять в процессе предварительного смешения, лучше в виде раствора с содержанием также и смолы. Это важно, так как растворитель вносит при этом в грозевидные агломераты пигмента не только основное связующее, но и диспергирующий агент.

Рекомендуется также, чтобы в процессе предварительного смешения вместе с диспергирующим агентом вводилось минимальное количество связующего, чтобы разбавление не ослабляло действия диспергирующего агента на сажу.

Указанные замечания справедливы и в отношении остальных типов мельниц. В случае применения шаровых или галечных мельниц рекомендуется, если возможно, опробовать следующую процедуру. Если в рецептуру входит достаточное количество растворителя или растворителя-разбавителя, чтобы его можно было использовать отдельно, то гранулированную сажу следует замесить сразу на всем количестве растворителя, в котором уже растворены диспергирующие агенты и другие добавки. Поверхность сажи при этом не насыщена частицами связующего, поэтому возможна соответствующая и наиболее полная адсорбция и абсорбция поверхностью сажи поверхностно-активных агентов. Это—пример обработки поверхности сажи в оптимальный момент.

Перетир

Процесс замеса сажи со связующим при подготовке к перетиру требует внимания: правильная подготовка сажи при замесе обуславливает хороший перетир независимо от того, будет ли он производиться на валковой, дисковой или конусной краскостерках.

Правильное смачивание и вытеснение слабо связанного воздуха в процессе замеса может сберечь много рабочего времени в процессе перетира. Существует много различных аппаратов для замеса. На обычных замесочных машинах в процессе подготовки к перетиру можно получить довольно густую

пасту до прибавления дополнительного количества связующего. Замес может производиться следующим образом.

Сначала в аппарат помещают небольшое количество связующего. К нему прибавляют количество сажи, достаточное для образования густой, но подвижной пасты. Затем снова добавляют часть связующего и часть сажи и тщательно перемешивают. Указанные операции повторяются до конца загрузки. Длительность замеса должна быть не менее часа после окончания загрузки на небольших машинах. При работе на более емких машинах требуется больше времени. Вязкость должна быть подобрана таким образом, чтобы получалась однородная паста.

Иногда применяются мощные замесочные машины и первоначально получают очень густые пасты; эти густые замесы постепенно разбавляют связующим до консистенции, необходимой для перетира. Многие предпочитают именно этот способ, так как он обеспечивает значительную степень диспергирования уже до перетира.

Замес при работе по этому методу получается в виде очень густой пластичной массы; разбавление последней требует значительного навыка и некоторых предосторожностей. Связующее или разбавители следует добавлять постепенно и небольшими порциями, иначе паста будет содержать трудно измельчаемые куски. Должен быть установлен контроль за температурой.

При работе с нитроклетчаткой следует соблюдать особые предосторожности ввиду опасности пожара и взрывов при чрезмерном повышении температуры или вследствие слишком сухого замеса.

В некоторых случаях сажа сначала смачивается частью летучего компонента связующего (иногда с небольшим количеством смол) с последующим прибавлением остального количества смол. Считают, что эффективность диспергирующих и смачивающих агентов и других добавок, например дополнительно вводимых сиккативов, увеличивается, если их применяют предварительно растворенными.

Целесообразно применять связующие слегка подогретыми, где это возможно. Нагревание связующего ускоряет процессы смачивания, деаэрации и диспергирования.

Старение подготовленной для перетира пасты благоприятно влияет на диспергирование.

Сиккативы в порошкообразной форме (например, свинцовый глет) рекомендуется вводить в начале замеса, чтобы обеспечить их равномерное распределение.

Перевод Р. Зотовой.

Криптометр с вращающимися дисками. Persoz B., Grenier G., *Reint, pigm., verp.*, 31, № 3, 240—242, 1955.

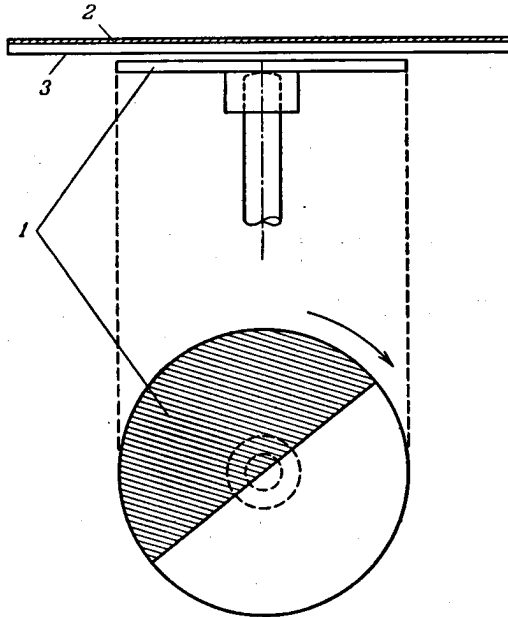
Опыт показывает, что глаз чувствительнее к контрастным изменениям во времени, чем в пространстве. На этом свойстве человеческого глаза основан принцип определения укрывистости при помощи вращающегося диска.

Если поместить под стеклянную пластинку с нанесенным на нее слоем краски (слой наносится не до полной укрывистости) на расстоянии $\sim 0,5$ мм от пластинки диск $\varnothing 35$ мм, причем одна половина диска окрашена в серый цвет, а другая—белая, и если диск будет находиться в покое, его не будет видно сквозь слой краски, так как недостатки поверхности будут мешать глазу наблюдателя. Но если придать диску вращение вокруг его оси, он становится хорошо виден. Оптимальная скорость вращения должна составлять ~ 10 об/сек.

Принципиальная схема такого криптометра изображена на рис. 43.

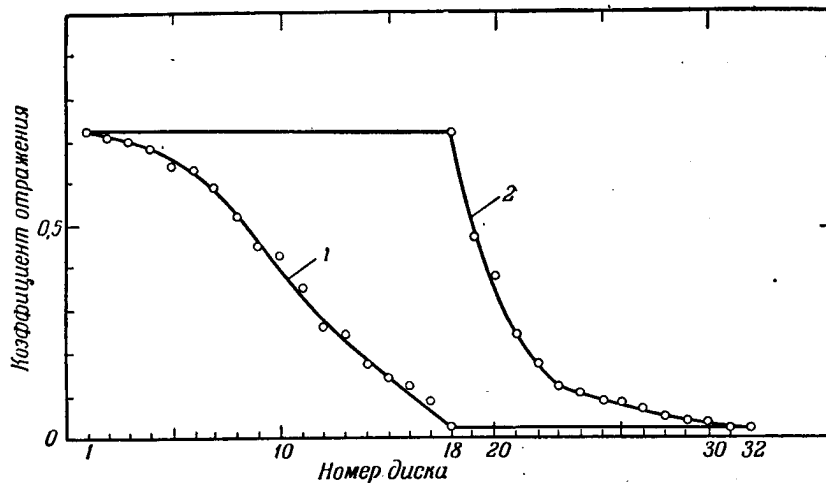
Прототип криптометра имел ряд дисков, занумерованных последовательно от № 1 до № 32. Диск № 1 был весь белый, диски от № 2 до № 17 имели одну белую и одну серую половины (интенсивность серого цвета изменялась последовательно вплоть до черного), диск № 18 был наполовину черный и наполовину белый, диски от № 19 до № 32 были черными с серым и диск № 32 был

совершенно черным. Коэффициенты отражения серого цвета приведены на кривых (рис. 44), где на оси абсцисс отложены номера дисков, а на оси ординат—величина коэффициента отражения.



Р и с. 43. Схема криптометра.

1—диск; 2—краска; 3—стеклянная пластинка.

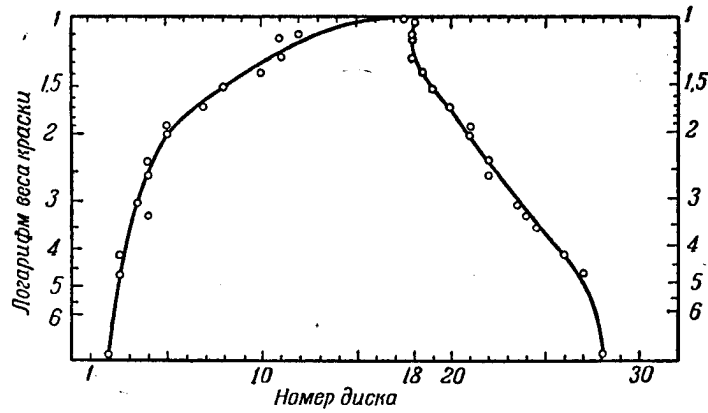


Р и с. 44. Коэффициенты отражения от дисков криптометра.

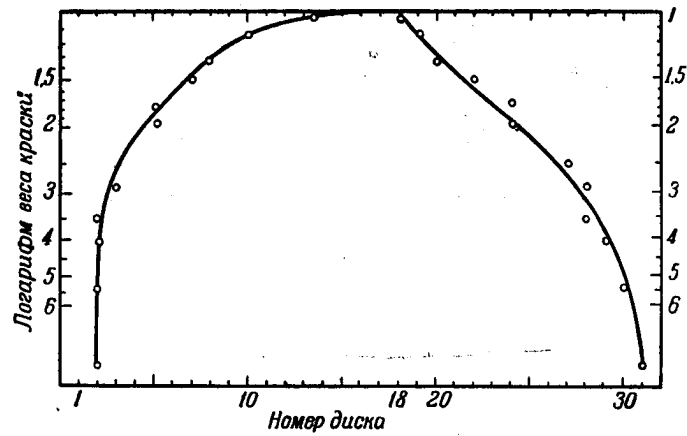
1—белые диски с серым; 2—черные диски с серым.

Определение укрывистости состоит в подборе такого диска, который при вращении перестает просвечивать сквозь слой краски. Величина укрывистости рассчитывается путем умножения веса краски на стекле на соответствующий коэффициент, который находят по таблицам или по кривым.

На этом криптометре исследованы 16 красок разных цветов, из которых приготавливали от 10 до 20 пленок различной толщины. Для каждой пленки подбирали соответствующий диск. Данные наносили на кривую, на оси абсцисс откладывали номера дисков, а на оси ординат—логарифм веса краски. Некоторые кривые приведены на рис. 45—50.



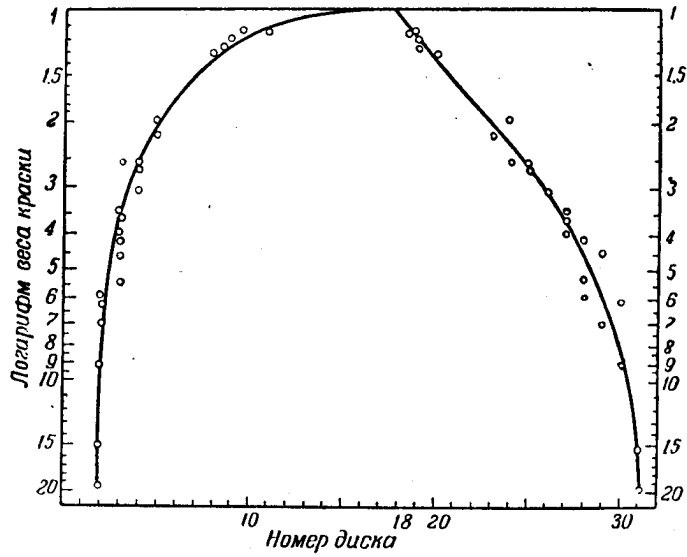
Р и с. 45. Кривые для белой краски.



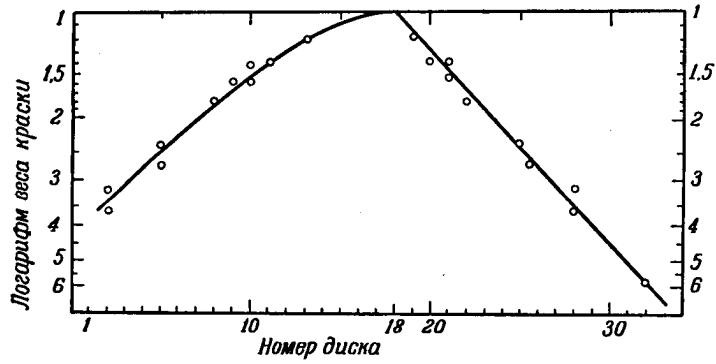
Р и с. 46. Кривые для светлосерой краски.



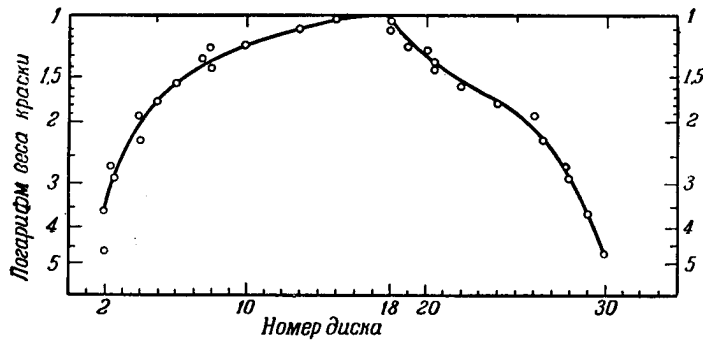
Р и с. 47. Кривые для черной краски.



Р и с. 48. Кривые для красного кармина.



Р и с. 49. Кривые для яркоголубой краски.



Р и с. 50. Кривые для краски защитного цвета.

Применение криптометра при производственных
анализах

Пигменты одного цвета дают одинаковые кривые, поэтому, исследуя, например, белые пигменты, можно всегда пользоваться одной и той же кривой. Подобрал номер диска при определении укрывистости, по кривой можно сразу найти логарифм веса краски, а следовательно, и вычислить укрывистость.

При работе на лабораторном криптометре с вращающимися дисками надо тщательно следить за правильной работой механической части (следует работать при одинаковой скорости вращения), за равномерностью освещения, за соблюдением расстояния между образцом и диском.

Описанный аппарат дает возможность быстро и достаточно точно определять укрывистость красок.

Перевод Н. Аграненко.

ИСКУССТВЕННЫЕ СМОЛЫ И ПЛАСТМАССЫ

Под редакцией инж. М. С. Акутина

Метод испытания теплостойкости в качестве стандарта Международной электротехнической комиссии. А. Morris Thomas, Brit. Plast., 28, № 3, 113—118, 1955.

Прессованные и слоистые композиции на основе естественных и синтетических смол и полимеров имеют большое значение для производства электроизоляционных материалов.

Обычно эти материалы в процессе эксплуатации подвергаются механическим и электрическим воздействиям при температуре, значительно превышающей комнатную.

Классификация изоляционных материалов на основе их термических свойств существует уже несколько лет, но ее приходится часто пересматривать. В табл. 1 приведена классификация, предложенная Международной электротехнической комиссией. Эта классификация основана на составе применяемых

Таблица 1

КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА

Класс	Включенные материалы	Предельное повышение температуры соответственно методу испытания на сопротивление, °С	Предельная температура, °С
У	Органические материалы без пропитки	45—50	90
А	Органические материалы с органическим связующим	60	105
Е	Эмалированные проволоки	70	120
В	Неорганические материалы с органическим связующим	80	130
Р	Неорганические материалы с силиконо-органическим связующим	100	155
Н	Неорганические материалы с силиконом	125	180
С	Неорганические материалы	Нет фиксированного предела	

материалов: указаны температурные пределы для различных классов материалов. Однако за основу классификации можно принять функциональное назначение материала, а не его принадлежность к той или иной группе.

Для проектирования электрической аппаратуры очень важно иметь в распоряжении данные для выбора соответствующего материала. Влияние температуры на механические свойства материалов является важнейшим фактором, который должен быть принят во внимание. Эти испытания получили различные названия—«пластическое оседание», «теплостойкость», «деформация при нагревании».

Метод «пластического оседания» применяется в Англии в качестве стандарта в течение нескольких лет. Указывалось, что этот метод скорее качественный, чем количественный, и на практике его следует применять очень осторожно.

Современный уровень знаний в области реологии позволяет получить ответ на большинство практических вопросов, относящихся к деформации при высокой температуре, но ввиду сложности теории реологии и трудности применения ее на практике вряд ли следует ожидать, что какой-либо один метод может удовлетворить всем требованиям. Однако простой метод «пластического оседания» полезен и необходим для промышленности.

Международная электротехническая комиссия разрабатывает проект единого международного метода испытания теплостойкости. Можно предполагать, что будет избран один из существующих методов с теми или иными изменениями. Целесообразно поэтому рассмотреть принципы, на которых основаны применяемые в настоящее время методы, а также вопросы удобства их практического использования.

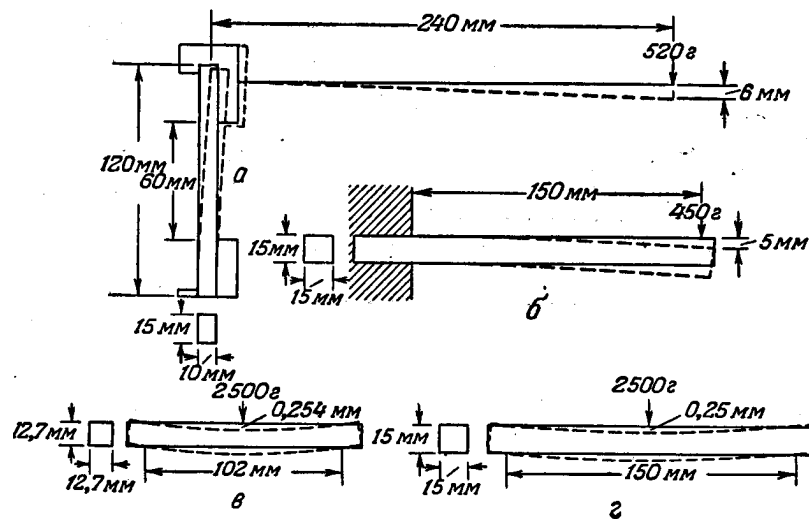
Британский метод испытания был принят около 20 лет назад в результате проведенных исследований, включавших также германский метод (по Мартенсу). В течение этого времени не обнаружено фактов, которые позволяли бы считать ошибочным решение о принятии британского метода.

Ниже рассмотрены методы испытания теплостойкости с точки зрения реологии и указаны преимущества британского метода.

Методы испытания теплостойкости

Имеются четыре метода, предусмотренные государственными стандартами:

1. Великобритания: «Пластическое оседание», британские стандарты (B.S.), 448 : 1948; 771 : 1948 и 1322 : 1946.



Р и с. 51. Размеры образцов, напряжение и пределы изгиба при испытании теплостойкости по разным методам.

а—германский метод, максимальное напряжение 50 кг/см^2 ; б—британский метод, максимальное напряжение 12 кг/см^2 ; в—метод США, максимальное напряжение $18,6 \text{ кг/см}^2$; г—французский метод, максимальное напряжение $16,7 \text{ кг/см}^2$.

2. Германия: «Теплостойкость по Мартенсу», «Союз немецких инженеров» (V. D. E.) 0302/III.43; стандарты (D. I. N.) 53458 и 53462.
3. США: «Изгиб при нагревании», A. S. T. M. D648-41T, D648-45T.
4. Франция: «Поведение при нагревании», U. S. E.

Французский метод подобен американскому, поэтому нет необходимости рассматривать его отдельно.

Применяемые методы, размеры образцов, напряжение и пределы изгиба показаны на рис. 51.

Существует принципиальное отличие британского метода от других. По британскому методу испытание проводят при постоянной температуре в течение 6 час., по другим методам—при непрерывно повышающейся температуре (со скоростью 50° в час для немецкого метода и 30° в час для американского и французского).

Такие два принципа испытания можно называть соответственно «статический» и «динамический».

Автор еще в 1935 г. в статье, опубликованной в Париже, отметил различие этих принципов и на основе экспериментальных данных показал, что только статический метод пригоден для испытаний, в то время как динамический дает результаты сомнительной ценности.

Эти положения ранее не обсуждались. Недавно германский исследователь высказал мнение, что невозможно отдать преимущество какому-либо из методов, так как и статический и динамический методы являются «условными» и не могут быть применены на практике. Британские авторы считают, что следует предпочесть статический метод.

Процесс пластического оседания

Рассматриваемые изоляционные материалы нельзя характеризовать критической температурой, которую можно принять как температуру размягчения.

Приложение малых или умеренных напряжений при нормальной температуре вызывает только упругие деформации. При более высоких напряжениях в зависимости от чувствительности прибора наблюдается дополнительный компонент деформации, зависящий от времени, но он, однако, составляет часть мгновенной деформации. Начальная скорость увеличения компонента, зависящего от времени, подчиняется линейному закону, но скорость постепенно уменьшается до очень малой величины, хотя в общем случае не до нуля.

Деформация, зависящая от времени, обычно рассматривается как пластическое течение, но общее значение этого термина приводит к неправильным представлениям, так как в действительности при снятии напряжения происходит постепенное и часто полное восстановление, но со значительно пониженной скоростью.

Если такое же напряжение прилагается при более высоких температурах, то мгновенная упругая деформация очень мало изменяется, но деформация, зависящая от времени, значительно увеличивается. Начальная скорость деформации возрастает; необходимо более длительное приложение напряжения, прежде чем скорость деформации понизится, и общая деформация за данное время намного увеличивается.

Если материал при высокой температуре не подвергается необратимым изменениям структуры, то после снятия напряжения происходит восстановление при условии, что температура поддерживается в течение достаточного времени. Такое поведение обнаружено при производственных испытаниях на «пластическое оседание».

На основании математической теории упругости напряжение, возникающее в какой-либо точке в результате действия на материал системы сил, может быть разложено на два основных компонента напряжений—растяжение (или сжатие) и срез. Однако теоретически невозможно определить результирующую деформацию, которая экспериментально измеряется двумя составляющими, соответствующими деформации чистого растяжения (или сжатия) и среза. Опыт показывает, что деформация, зависящая от времени, возникает только

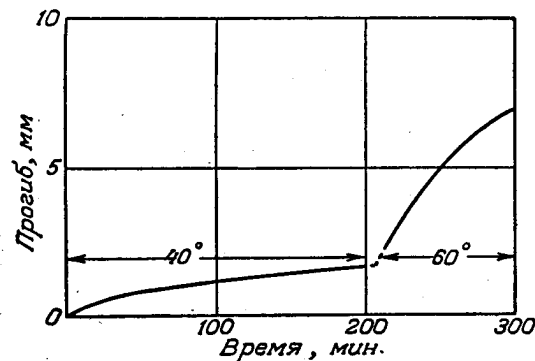
за счет напряжения среза, поэтому обычно возможна качественная, или приближительная, трактовка практических результатов.

Все испытания «пластического оседания», или теплостойкости, основаны на напряжениях, возникающих вследствие изгибающего момента. «Чистое» напряжение среза возникает только при кручении, поэтому вначале может показаться, что следует отдать предпочтение этому способу. Повидимому, кручение не применяется потому, что изгиб больше соответствует эксплуатационным условиям, и, кроме того, такие приборы сложны и дороги.

Как уже указывалось, при испытании «пластического оседания» мгновенная упругая деформация незначительно зависит от температуры. Поэтому для данных целей не играет особой роли, будет ли деформация, зависящая от времени, вызываться силами кручения или изгибающего момента.

Пластическое оседание в динамических испытаниях как функция температуры и времени

Предполагается рассмотреть результаты, полученные в Германии и США при испытании на теплостойкость тем или иным способом в условиях равномерно повышающейся температуры. Необходимо показать, что изменение оседания в зависимости от времени и температуры является результатом физического процесса, который хотя и представляет интерес с реологической точки зрения, но не является определяющим при оценке смещений, возникающих при нагревании в условиях эксплуатации.



Р и с. 52. Зависимость прогиба от времени при постоянной температуре.

Испытание резины на приборе Мартенса при двух периодах постоянной температуры; максимальное напряжение 50 кг/см^2 .

На рис. 52 представлены результаты эксперимента, в котором оседание бруска (на приборе Мартенса) измерено в условиях, когда температура была постоянной (40°) в течение 200 мин., затем быстро повышалась до 60° и снова оставалась постоянной. Нагрузка при этом не изменялась. Как видно из рис. 52, прогиб бруска начинается с определенной скоростью, которую можно считать постоянной в течение короткого времени. При повышении температуры эта скорость резко увеличивается.

На рис. 53 показана зависимость прогиба от времени при равномерном повышении температуры. Большинство пластиков дают подобные кривые, за исключением тех случаев, когда повышенная температура вызывает необратимые структурные изменения материала (например, отверждение и т. п.).

На рис. 53 приведены также кривые зависимости температуры и времени для воздушной среды внутри испытательного шкафа и для самого образца.

Необходимо отметить, что температура образца 146° при стандартной величине прогиба 6 мм . В данном случае температура образца ниже температуры окружающего воздуха на 15° . Это «отставание» неодинаково для различных материалов, но указанную выше цифру следует рассматривать как среднюю, которая будет использована в дальнейших рассуждениях. Такая неопределенность в отставании температуры уже является доказательством непригодности динамического метода испытания теплостойкости.

Из результатов, приведенных на рис. 52, следует, что приращение оседания (прогиба) Δh в течение малого периода времени Δt после приложе-

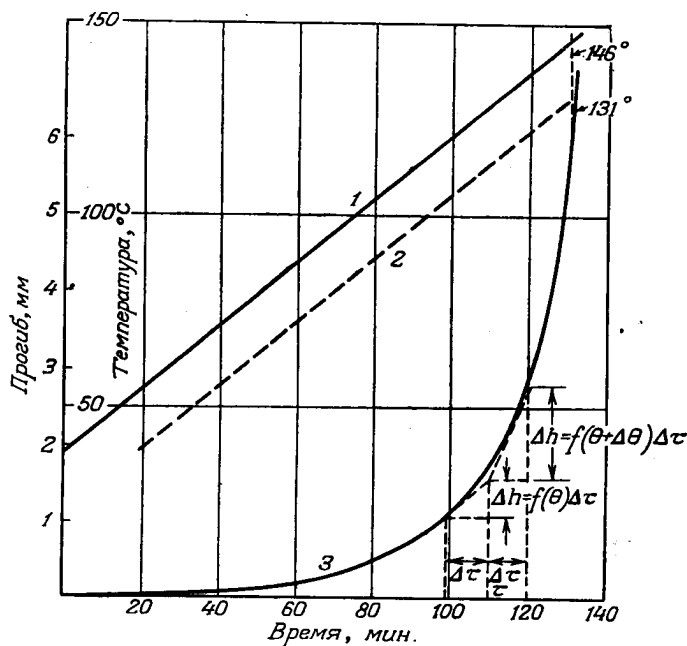
ния напряжения составит

$$\Delta h = c \Delta \tau,$$

где c — начальная скорость прогиба при температуре образца θ и при постоянном напряжении; c является функцией только θ , поэтому

$$\Delta \dot{h} = f(\theta) \Delta \tau.$$

Общий прогиб за время τ после начала испытания можно считать эквивалентным сумме прогибов, полученных при приложении большого числа таких напряжений, каждое длительностью $\Delta \tau$ и в зависимости от температуры последовательно увеличивающееся в конце каждого периода на малое



Р и с. 53. Типичная кривая зависимости прогиба от времени при «динамическом» испытании фенопластов (по Мартенсу).
1 — температура воздуха; 2 — температура образца; 3 — прогиб.

приращение $\Delta \theta$ (см. два таких приращения, показанные на рис. 53 в большом масштабе).

Если спустя время τ прошло n периодов $\Delta \tau$ и температурных приращений $\Delta \theta$, тогда общий прогиб h_τ за время τ составит

$$h_\tau = \sum_1^n \Delta h_n = \sum_1^n f(\theta_0 + n\Delta\theta) \Delta \tau. \quad (1)$$

Величины n и $\Delta \theta$ произвольные, поэтому первую можно увеличить, а вторую уменьшить, чтобы получить

$$n\Delta\theta = \theta_\tau,$$

где θ_τ — повышение температуры за время τ .

Температура увеличивается линейно с изменением времени, поэтому

$$\Delta \tau = \alpha \Delta \theta,$$

где α — известная постоянная.

Таким образом, общий прогиб h_{θ_m} при температуре θ_m составит (после подстановки в уравнение (1) и введения дифференциалов)

$$h_{\theta_m} = \int_{\theta_0}^{\theta_m} \alpha f(\theta) d\theta. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно решить, если известно изменение начальной скорости прогиба в зависимости от температуры, т. е. форма выражения $f(\theta)$.

Зависимость между напряжением, деформацией и временем очень сложна. В графиках прогиба брусков необходимо рассмотреть в соответствии с приведенной выше теорией лишь начальную скорость прогиба, которая предположительно считается независимой от предыдущего прогиба. Это оправдывает допущение сравнительно простой концепции, заключающейся в том, что деформация среза является следствием скольжения частиц материала одна относительно другой, т. е. частицы принимают новые положения равновесия, преодолевая потенциальные барьеры в результате приложенной силы. Восстанавливающие силы вначале малы и могут в данном случае не учитываться.

Поэтому можно применить теорию скоростных процессов и допустить, что начальная скорость сдвига c как функция температуры может быть выражена уравнением

$$c_{\tau} = c_0 e^{-E/RT}, \quad (3)$$

где c_{τ} — начальная скорость сдвига при температуре T , c_0 — начальная скорость сдвига при низкой температуре T_0 , так что $E \gg RT_0$, R — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Для умеренных значений θ' , когда $\theta' = T - T_0$, уравнение (3) можно приближенно написать, как

$$c_{\tau} = c_0 e^{\beta \theta'}, \quad (4)$$

где

$$\beta = E/RT_0^2.$$

После подстановки в правую часть уравнения (4) значения θ' из уравнения (2) и интегрирования получим

$$h_{\theta_m} = (\alpha/\beta) c_0 (e^{\beta \theta_m} - 1). \quad (5)$$

Кривая прогиба на рис. 53 хорошо согласуется с уравнением (5), если $(\alpha/\beta) c_0 = 0,0122$ и $\beta = 0,0667$; при вычислении этих коэффициентов применяли среднюю температуру образца. Расчетные и экспериментальные данные показаны в табл. 2.

Таблица 2

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И НАБЛЮДАЕМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРОГИБА ДЛЯ КРИВОЙ НА РИС. 53

Время от начала испытания, мин.	Температура воздуха в термостате, °С	Средняя температура образца, °С	Прогиб, мм	
			наблюдаемый	вычисленный
40	71	56	0,1	0,03
60	88	73	0,2	0,1
80	105	90	0,5	0,4
100	121	106	1,4	1,1
110	129	114	2,2	2,0
120	138	123	3,6	3,5
130	146	131	6,0	6,1

Удовлетворительное совпадение наблюдаемой и вычисленной величин прогиба, приведенных в табл. 2, подтверждает правильность анализа кривой прогиба. Подобное совпадение получено и для других материалов.

Влияние скорости повышения температуры при динамическом испытании

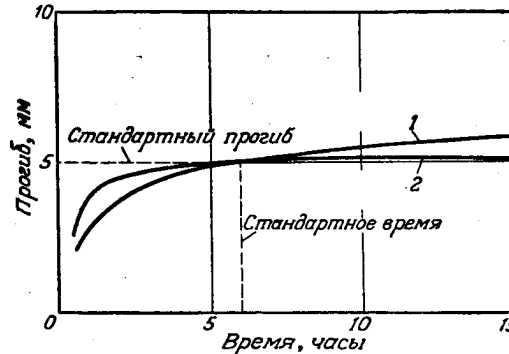
Согласно уравнению (5), оседание (прогиб) при динамическом испытании зависит от трех параметров: c_0 , α и β . α служит мерой скорости повышения температуры, поэтому ее значение можно изменять. Предположим, что скорость повышения температуры составляет 30° в час (вместо 50° в час соответственно немецкому стандарту). Коэффициент $(\alpha/\beta)c_0$ для материала (рис. 53) составит $0,0122 \times 50/30$, или $0,0204$. Отставание температуры образца от температуры воздуха в термостате будет снижено; его можно принять равным 9° вместо 15° . При таких условиях температура, соответствующая стандартному прогибу 6 мм, при вычислении ее из уравнения (5) составит $132,5^\circ$ вместо 146° .

Прогиб как функция времени в методе британского стандарта

Согласно методу британского стандарта, прогиб получают при определенной нагрузке и постоянной температуре. Образец нагревают в течение 6 час. Нормированная величина прогиба 5 мм.

Размеры образца, нагрузка, время нагревания и величина прогиба тщательно подобраны таким образом, чтобы они лучше соответствовали эксплуатационным условиям.

На рис. 54 показаны характерные формы кривых прогиба, получаемых при испытании по британскому стандарту. Скорость нарастания прогиба вначале высока, но затем уменьшается или даже становится равной нулю. Материалы с низкой теплостойкостью показывают в общем большее приращение прогиба спустя 6 час., чем материалы с высокой теплостойкостью.



Р и с. 54. Кривые зависимости прогиба от времени по британскому методу.

1—материал низкой теплостойкости ($t=65^\circ$, казеиновый пластик); 2—материал высокой теплостойкости ($t=150^\circ$, фенопласт).

Таблица 3

Материал	Теплостойкость по Мартенсу, $^\circ\text{C}$	Теплостойкость по методу британского стандарта, $^\circ\text{C}$	Прогиб при постоянной температуре, мм		Увеличение прогиба (6 и 20 час.), %
			спустя 6 час.	спустя 20 час.	
Твердая резина					
ненагруженная	65	56	5	7	40
нагруженная	82	72	5	6,7	32
Казеиновые пластики	58	65	5	5,5	10
Композиции на основе органического связующего и асбеста или слюды . .	108	121	5	5,6	12
Фенопласт с наполнителем (древесная мука)	137	154	5	5	0

В табл. 3 приведены сравнительные данные теплостойкости по Мартенсу (немецкий стандарт) и по британскому стандарту. Для материалов низкой теплостойкости данные испытания по Мартенсу превышают таковые по британскому стандарту, а для материалов высокой теплостойкости—наоборот.

Перевод М. Гурария.

Поражение пластмасс плесенью и возможности защиты. Doležel V., Chem. průmysl, 5, № 2, 80—82, 1955.

Разрушение различных материалов—текстиля, дерева, кожи, лаков, металлов—при действии плесени и других микроорганизмов хорошо известно и подробно описано. Однако стойкость пластмасс к плесени сравнительно мало изучена. Это объясняется тем, что пластмассы как материал, получаемый синтетическим путем, до последнего времени считали непригодными для питания плесени и других микроорганизмов. Применение пластмасс в странах с теплым и влажным климатом показало, что многие пластмассы подвержены поражению и значительному разрушению плесенью. Действие плесени, однако, проявляется не только в тропических странах. В Чехословакии также были отмечены случаи роста плесени на полиамидах, поливинилхлоридном пластикате и фенопластах с текстильным наполнителем. До сих пор еще не решены некоторые основные вопросы проблемы стойкости пластмасс к плесени. Не установлено, насколько сильно плесень влияет на свойства пластмасс, приводит ли она к изменению химического состава пластиков и т. п.

В статье приведен краткий обзор опубликованных ранее исследований по стойкости пластмасс к плесени, а также результаты работ Чехословацкого научно-исследовательского института защиты материалов.

Пластмассы не восприимчивы только к определенному виду плесени. Из пораженных материалов были выделены *Paecilomyces varioty*, *Penicillium brevi-compactum* (выделен из пораженного поливинилхлоридного пластиката) и *Aspergillus niger*.

Таблица 1

СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ К ДЕЙСТВИЮ ПЛЕСЕНИ

Полимер	Рост плесени на полимере	
	питательная среда, содержащая сахар	питательная среда без сахара
Ацетилцеллюлоза	Слабый	Отсутствие
Ацетобутират целлюлозы	»	»
Пропионат целлюлозы	Средний	»
Нитроцеллюлоза	»	Средний
Этилцеллюлоза	»	Отсутствие
Полиэтилен	Слабый	»
Полиметилметакрилат	»	»
Поливинилацетат	Сильный	Средний
Полистирол	Средний	Отсутствие
Поливинилхлорид	Средний ^{а)}	Отсутствие ^{а)}
Полиамид	Средний	Отсутствие
Полиамид	Средний ^{а)}	Слабый ^{а)}
Фенолформальдегидная смола	Средний	Слабый
Меламиноформальдегидная смола	Сильный	Средний
Мочевиноформальдегидная смола	Отсутствие	Отсутствие

а) Результат получен Чехословацким институтом защиты материалов.

Поражение пластмасс плесенью зависит от внешних условий (температуры и относительной влажности), химического состава пластиков и содержания в них пластификаторов и наполнителей. В табл. 1 приведены данные по стойкости высокополимеров к действию плесени.

Фенолформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы, нитроцеллюлоза и поливинилацетат служат источником питания для плесени. Мочевинноформальдегидные смолы обладают фунгицидным действием, которое можно объяснить отщеплением формальдегида. Остальные высокополимеры, хотя и не поддерживают роста плесени, но и не подавляют его. Если эти высокополимеры будут находиться в соприкосновении с веществами, которые поддерживают рост плесени, полимер не окажет влияния на ограничение роста плесени. Если в полимер диффундируют питательные вещества, то рост плесени начнется непосредственно на поверхности полимера. Такими свойствами обладает, в частности, непластифицированный поливинилхлорид. Проведенные в Чехословацком институте защиты материалов опыты с непластифицированным поливинилхлоридом показали, что на агаровой питательной среде, содержащей сахар, поливинилхлорид поражается плесенью сильнее, чем на агаровой среде без сахара; при этом было установлено, что непластифицированный поливинилхлорид не служит пищей для плесени и не поражается ею до тех пор, пока его поверхность остается чистой. Поражение наступает в том случае, если поливинилхлорид находится в соприкосновении с пищевыми продуктами или другими веществами, которые могут служить источником питания для плесени. Плесень развивается лучше на граненых и резных поверхностях. Ухудшение свойств изделий происходит под влиянием влажности, деструктивного действия самой плесени при этом не наблюдается.

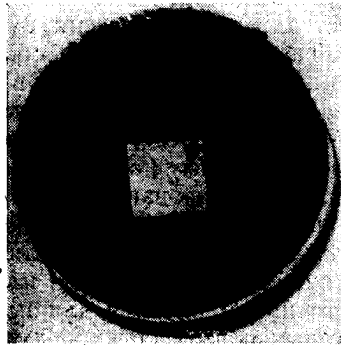
В литературе было отмечено, что полиамиды не подвержены поражению плесенью. Однако опыты Чехословацкого научно-исследовательского института защиты материалов показали, что полиамиды поражаются плесенью и служат источником питания для плесени. Полистирол и метилметакрилат можно применять в среде, зараженной плесенью, при условии достаточно большой толщины материала. Присутствие наполнителей и пластификаторов, которые являются источником питания для плесени, ухудшает стойкость пластмасс к действию плесени. К таким наполнителям относятся органические материалы—древесная мука, текстиль, бумага. Введение неорганических наполнителей не снижает плеснестойкости пластиков. Из пластификаторов особенно сильно поражаются плесенью алифатические эфиры высших жирных кислот, диоктилфталат, дибутилфталат и большинство природных масел. Данные о стойкости пластификаторов к действию плесени приведены в табл. 2.

Таблица 2

СТОЙКОСТЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ К ДЕЙСТВИЮ ПЛЕСЕНИ

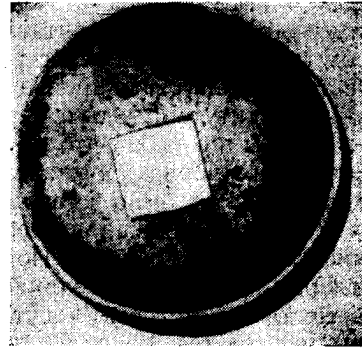
Пластификатор	Стойкость
Производные адипиновой кислоты	Высокая
Производные бензойной кислоты . .	Средняя
Хлорированные углеводороды	Высокая
Производные лауриновой кислоты . .	Низкая
Производные олеиновой кислоты . .	»
Производные фосфорной кислоты . .	Высокая
Диамилфталат	Низкая
Дибутилфталат	Невысокая
Диоктилфталат	»
Производные стеариновой кислоты	Низкая
Природные масла	»

Более подробно в Чехословацком институте защиты материалов была исследована стойкость поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом и дибутилфталатом. Опыты проводили при температуре 30° и относительной влажности воздуха 95—100% с культурами *Penicillium brevi-compactum* и *Aspergillus niger*. Было найдено, что плесень поражает образцы уже после первого дня инкубации; спустя 30 суток образцы были покрыты пленкой плесени и образовались неудаляемые серые пятна (рис. 55). Ухудшения свойств пластика при этом не отмечено, но вполне вероятно, что более длительный рост плесени может способствовать разложению пластификатора.



Р и с. 55. Культура *Penicillium brevi-compactum* в чашке Петри.

В середине чашки помещен образец поливинилхлоридной пленки, пластифицированной смесью диоктил- и дибутилфталатов. Рост плесени уже начался на поверхности образца. Фотография после 30 суток инкубации.



Р и с. 56. Фунгицидное действие поливинилхлоридной пленки, пластифицированной смесью дибутил- и диоктилфталата, в которой растворено 0,01% N-фенилмеркури - N - метил - 3,4 - дихлорбензосульфида.

Образец не подвергся плесневению и рост культуры плесени подавлен на расстоянии до 3 см от края образца (светлое пятно вокруг образца). Фотография после 30 суток инкубации.

Поражение плесенью поливинилхлоридного пластика может происходить как при хранении, так и в процессе применения. Наибольшие размеры плесневения наблюдаются при оптимальных для роста плесени условиях, т. е. при высокой относительной влажности воздуха (выше 70%) и температуре 30°.

Защиту пластмасс от поражения плесенью можно осуществить несколькими способами: снижением относительной влажности воздуха (что не всегда возможно), применением наполнителей и пластификаторов, которые не поражаются плесенью, и применением фунгицидов (наиболее эффективно), которые можно ввести непосредственно в композиции. Фунгицидные соединения должны обладать следующими свойствами:

1. Хорошая совместимость с высокополимерами.
2. Отсутствие влияния на физические и химические свойства пластмасс.
3. Отсутствие растворимости в воде.
4. Химическая стойкость и длительное фунгицидное действие.
5. Отсутствие вредного воздействия на организм человека.

В настоящее время еще трудно подобрать фунгициды, которые полностью удовлетворяли бы этим требованиям. Рекомендуется применять нафтенат меди, 8-хинолят меди, салициланилид, оксидхлордифенилметан, тетрабром-о-крезол и др. В Чехословацком научно-исследовательском институте защиты материалов приготовлена поливинилхлоридная пленка, пластифицированная диоктилфталатом и дибутилфталатом, обладающая фунгицидными свойствами.

Защита этой пленки от действия плесени осуществлена добавкой фенилмеркурилхлорида, фенилмеркуриолеата, N-фенилмеркурибензосульфимида и N-фенилмеркури-N-метил-3, 4-дихлорбензосульфида. Минимальное количество фунгицида, достаточное для защиты, для первых двух соединений равно 0,5%, для последних двух—0,01% от количества пластификатора. Приготовленный таким образом поливинилхлоридный пластикат при испытании в тропических условиях не был поражен плесенью и подавлял ее рост (рис. 56). Добавка этих веществ не влияла на свойства поливинилхлоридного пластиката и в примененной дозировке не сообщала пластикату токсических свойств. Технологический процесс изготовления при этом не изменялся. Вышеупомянутые фунгициды можно применять для защиты других пластмасс. *Перевод Л. Песина.*

КАУЧУК И РЕЗИНА

Под редакцией канд. хим. наук В. Ф. Евстратова

Свойства различных типов саж. Влияние поверхностной шероховатости и пористости саж на резиновые смеси. Dannenberg E. M., Boonstra V. B. S. T., *Ind. Eng. Chem.*, 47, № 2, 339—344, 1955, библиограф. 8 назв.

Соотношение между удельной поверхностью и размером частиц наполнителя приобретает очень простой вид, если принять в первом приближении, что наполнитель состоит из сферических частиц одинакового размера. В 1 г наполнителя содержится $\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot S}$ сферических частиц, где S —удельный вес. Каждая сфера имеет поверхность $4\pi R^2$, поэтому общая поверхность 1 г наполнителя равна

$$SA = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot S} \times 4\pi R^2 = \frac{3}{RS} \text{ или } \frac{6}{DS}.$$

Для сажи $S=1,85$, так что указанная формула принимает вид $SA = \frac{3,2}{D}$. Если D выразить в миллимикронах (10^{-7} см), а удельную поверхность— в квадратных метрах на 1 г, то

$$SA = \frac{3200}{D}.$$

Таким образом, удельная поверхность обратно пропорциональна диаметру частиц. Для легко обрабатываемой канальной сажи (ЕРС) со средним диаметром частиц 32 мк удельная поверхность должна быть равна $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Примерно это значение удельной поверхности и найдено для легко обрабатываемой канальной сажи.

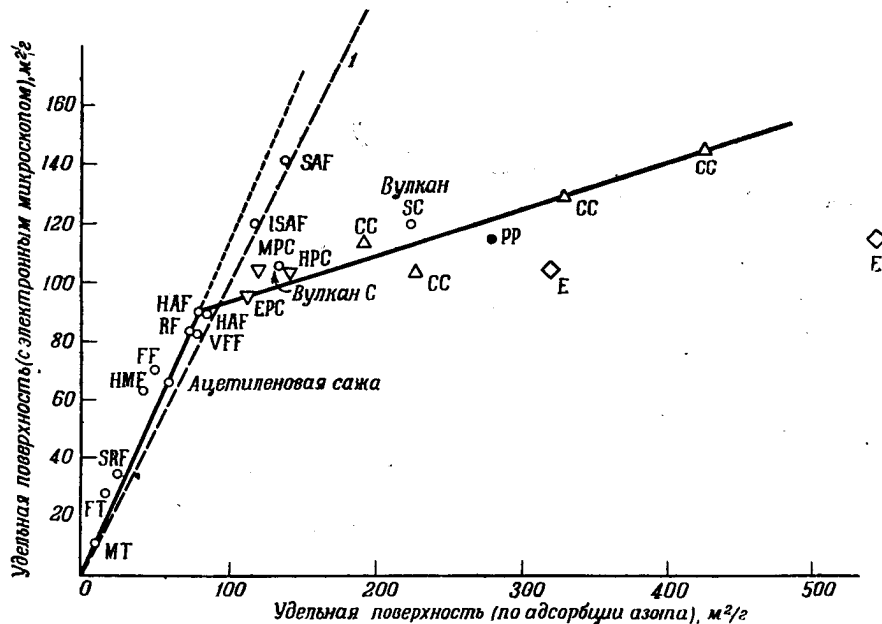
Практические методы определения удельной поверхности и размера частиц

Непосредственное наблюдение канальных и печных саж посредством электронного микроскопа показало, что они преимущественно состоят из сферических частиц, соединенных в цепочные агрегаты, которые собраны в рыхлые агломераты. На основании подсчета частиц различных размеров можно построить характерную для данной сажи кривую распределения. Поскольку весовая доля малых частиц меньше, чем больших, средняя весовая линия будет смещена в сторону больших диаметров; подобное же рассуждение применимо и к расчету средней удельной поверхности. Если принять, что частицы имеют преимущественно сферическую форму, площадь контакта их между собой незначительна и не может не приниматься во внимание, тогда среднее значение площади может быть точно подсчитано и достигает значений удельной поверхности, полученных электронномикроскопическим методом.

Второй метод определения удельной поверхности наполнителя основан на измерении адсорбции, чаще всего азотом при низких температурах. Этот метод—общепринятый в лабораториях, работающих с высокодисперсными наполнителями. Метод основан на определении образующегося монослоя азота на поверхности частиц наполнителя и на размерах молекулы азота в этом монослое. Несмотря на хорошую воспроизводимость, метод включает ряд

предположений относительно площади, покрываемой одной молекулой азота, и соответствия точки перегиба на изотерме адсорбции образованию монослоя на поверхности.

Несмотря на различные источники ошибок, оба метода дают величины удельной поверхности, согласующиеся между собой для многих промышленных типов саж. В ряде случаев, однако, найденная по адсорбции поверхность превышает до 4—5 раз поверхность, подсчитанную по электронномикроскопическим снимкам. Такое большое отклонение дают канальные сажи с очень тонкими частицами, дополнительно обработанные сажи, чернильные сажи



Р и с. 57. Корреляция между значениями удельной поверхности, определенными электронномикроскопическим методом и способом адсорбции азота.
1 — теоретическая корреляция.

и большинство проводящих печных саж типа вулкан С и вулкан SC. Корреляция между значениями удельной поверхности, измеренными этими двумя методами, показана на рис. 57, который иллюстрирует, что методом адсорбции для некоторых типов тонких саж определяют значительно более высокую удельную поверхность, чем методом с электронным микроскопом.

Этот эффект приписывается пористости саж: фактор «шероховатости», или «пористости», может быть по Эмметту и Сайнсу (Emmett P. H., Cines M. R., J. Phys. Coll. Chem., 51, 1329, 1947) определен как отношение

$$f = \frac{\text{удельная поверхность по адсорбции}}{\text{удельная поверхность, определенная электронным микроскопом}}$$

Характеристики поверхности различного типа саж в результате окисления их могут быть значительно изменены. Заслуживает внимания изменение удельной поверхности как функции потерь в весе в результате окисления и удаления продуктов окисления. Очевидно, частицы сажи не сгорают равномерно по внешней поверхности с уменьшением частиц в размере и нормальным геометрическим увеличением их поверхности. Наоборот, частицы сажи, по видимому, сгорают преимущественно в определенных местах поверхности, открывая поры и трещины и делая внутреннюю поверхность способной к адсорбции молекул

азота без заметного изменения размера частиц, измеренного посредством электронного микроскопа.

Этот эффект увеличения удельной поверхности при незначительном изменении диаметра частиц особенно заметен для так называемых «дополнительно обработанных» или окисленных

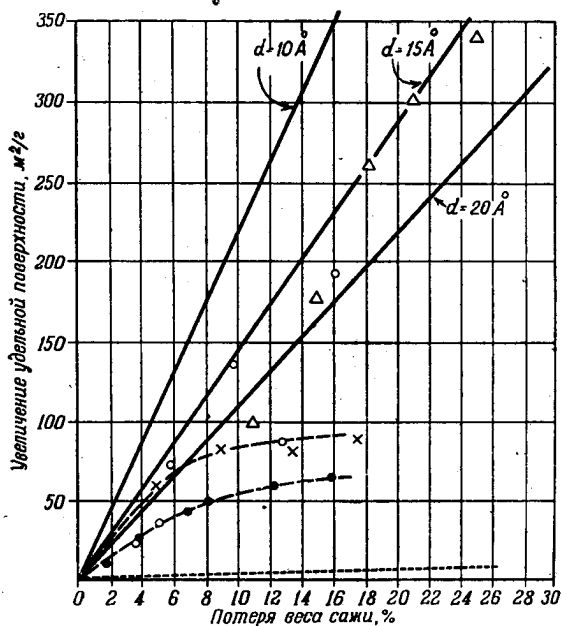


Рис. 58. Зависимость между увеличением удельной поверхности и потерей в весе сажи для пор различного диаметра.

○ данные по Сайнсу (R и b. Age, май 1951); △ сажа вулкан 3,425°; × ацетиленовая сажа, 510°; ● сажа стерлинг МТ, 455°.

окисленных канальных саж, производимых для лакокрасочной промышленности. Эти сажи получают окислением воздухом в открытых аппаратах, которые непосредственно обогреваются открытым газовым пламенем. Увеличение удельной поверхности, связанное с однородным уменьшением размера частиц при окислении их наружных оболочек, можно представить графически в зависимости от весовых потерь. Для модельной сажи ($D=32 \text{ мк}$ и $SA=100 \text{ м}^2/\text{г}$) 25% весовых потерь при удалении наружных оболочек частиц приведут к уменьшению диаметра частиц приблизительно на 7% и увеличению удельной поверхности только на 7% или на $7 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 58). Действительно, при ~7%-ной потере в весе может быть достигнуто увеличение удельной поверхности на $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Повидимому, это — внутренняя поверхность, связанная с изменением сферической формы и в предельном случае с образованием большого количества пор. Принимая, что эти поры имеют цилиндрическую форму неопределенной длины и постоянный диаметр, можно подсчитать увеличение поверхности, сопровождающее образование пор, в зависимости от весовых потерь, согласно формуле

$$\Delta(SA) = \frac{4}{1,85 D} (\text{весовые потери}).$$

На рис. 58 показано идеальное развитие поверхности модельной частицы при образовании цилиндрических пор различных диаметров.

Характеристики саж с увеличенной удельной поверхностью

Если сажа, например типа печной, сообщающей вулканизатам высокое сопротивление истиранию (НАФ), окисляется в медленном потоке воздуха в трубчатой лабораторной печи при 400—450° с соблюдением надлежащих предосторожностей и после этого при 900° из нее удаляются летучие, удельная поверхность сажи увеличивается и наблюдается некоторая потеря веса. Соответствующие точки, нанесенные на рис. 58, в большинстве случаев укладываются близко к линии, показывающей образование пор с диаметром 15 Å. Это означает увеличение поверхности ~15 м²/г на 1% весовых потерь. Если окисление проводится при слишком высокой температуре, точки отклоняются в направ-

лении образования пор больших диаметров, что может означать сгорание частиц снаружи преимущественно без образования пор. То, что должны протекать подобные процессы, находит подтверждение в следующих наблюдениях. Если для измерения удельной поверхности пористых саж вместо азота применять другие газы [дихлортетрафторэтан (фреон 114) и декафторбутан] с размером молекул, большим, чем у азота, то получаются более низкие значения. Эти результаты, повидимому, показывают, что большие молекулы не могут проникнуть в поры, откуда следует, что предельный диаметр пор, повидимому, имеет порядок 15 Å.

Размеры кристаллитов, составляющих основной элемент структуры каждой частицы сажи, следующие:

$$L_a = 24 \text{ Å}, \quad L_c = 13,1 \text{ Å},$$

т. е. того же порядка, что и поры, указанные на рис. 58. Если кислород, действуя на кристаллиты, сжигает сначала те из них, которые ориентированы более или менее перпендикулярно к поверхности частицы, то образовавшиеся отверстия похожи на идеальные поры. Скорость окисления кристаллитов углерода в направлении, параллельном графитовым плоскостям, примерно в 17 раз больше, чем в перпендикулярном направлении.

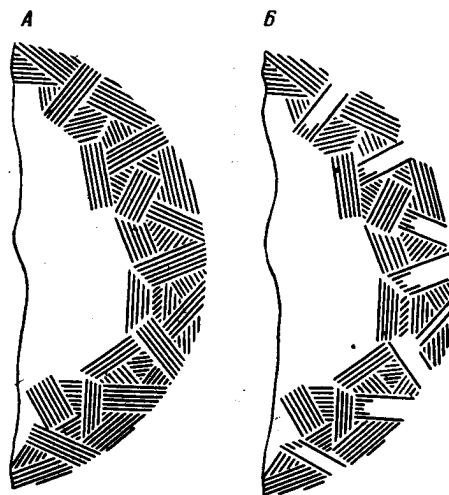
Измерения фактора диэлектрических потерь дисперсий этих саж в каучуке при различных частотах показывают максимум, сдвигающийся к более высоким частотам для саж с большей удельной поверхностью. Согласно теории Максвелла—Вагнера, это явление связано с понижением эффективной диэлектрической постоянной, которое объясняют только пористостью. Идеальный вид действия кислорода на сажевую частицу дан на рис. 59.

Пористость получается не только дополнительной обработкой отдельных саж в лаборатории; некоторая дополнительная обработка может быть частью производственного процесса, так что сажи со значительной пористостью могут быть получены при производственных операциях.

Пористость саж, полученных непосредственно печным способом

Обычные торговые сорта печных саж из жидкого сырья, применяемых для производства резины, являются в сущности непористыми и характеризуются относительно малыми колебаниями величин удельной поверхности, определенных по адсорбции азота. С другой стороны, можно так изменить условия процесса и конструкцию печей или выбрать такие виды сырья, чтобы получить продукты с различной удельной поверхностью, не изменяя при этом среднего размера частиц.

Табл. 1 составлена на основании исследований саж, полученных на опытных установках. В первой графе приведен тип сажи, которому наиболее близко соответствует размер частиц этих опытных саж. В следующей даны пределы показаний шкалы нигрометра для каждого типа сажи, эти значения являются мерой черноты или глубины цвета и дают косвенное указание на размер частиц: чем выше показания шкалы, тем менее черна сажа и тем больше



Р и с. 59. Влияние окисления на состояние поверхности сажи.
А — обычная частица; Б — частица после обработки.

Таблица 1

СВОЙСТВА ПЕЧНЫХ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ САЖ ИЗ ЖИДКОГО СЫРЬЯ

Тип сажи	Показание по шкале нигрометра	Кроющая способность	Удельная поверхность (из электронно-микроскопических данных), м ² /г	Средний диаметр частиц, (d _n), мк	Удельная поверхность (по адсорбции иода), м ² /г
FEF (придающая смесям легкую шприцуемость)	94—95	113—138	63	30	28—199
NAF (придающая вулканизатам высокое сопротивление истиранию)	89—90	166—188	74	24	52—104
ISAF (придающая вулканизатам очень высокое сопротивление истиранию)	86—87	215—244	121	16	84—186
SAF (придающая вулканизатам сверхвысокое сопротивление истиранию)	82—84	238—260	142	14	83—151

размер ее частиц. Колебания показаний шкалы в таблице очень малы (от 1 до 2 единиц) и соответствующие им изменения в размере частиц также едва различимы при помощи электронного микроскопа. Значения «кроющей способности» также характеризуют размер частиц, причем высокие значения соответствуют меньшим размерам частиц. Как можно видеть, значения «кроющей способности» могут служить основой для классификации этих саж по типам, поскольку практически один ряд значений не перекрывает другой. В последней графе приведены пределы колебания удельной поверхности, обычно наблюдаемые для проб с опытной установки. Приведенные значения определены по адсорбции иода из раствора по методу, который эмпирически коррелируется с методом низкотемпературной адсорбции азота и постоянно применяется для контроля производства и некоторых лабораторных работ. Очевидно, что непосредственно в печи можно изготовить любой тип или сорт сажи с широкими пределами значений удельной поверхности и существенно постоянным размером частиц.

По вопросу о размере сажевых частиц, pH и структуре опубликованы многочисленные исследования, но данных о влиянии пористости частиц на поведение саж в резиновых смесях не имеется. Описанное исследование, основанное на применении для опытов саж, охватывающих крайние пределы значений удельной поверхности при постоянном размере частиц, показало, что пористость приводит к трем заслуживающим внимания эффектам. Наиболее выраженный эффект повышения удельной поверхности заключается в замедлении скорости вулканизации резин. Другое свойство вулканизатов, находящееся в зависимости от пористости,—это упругость, которая заметно снижается с увеличением поверхности. Электропроводность, сообщаемая резине сажей, резко повышается с увеличением удельной поверхности. Эти опыты проведены при постоянном размере частиц.

Замедление вулканизации. Сажи (и, в частности, кислые каналные) имеют тенденцию к замедлению скорости вулканизации. Это заметно, если сопоставить скорость вулканизации наполненных и ненаполненных смесей. Высказано предположение о том, что сажа тормозит вулканизацию, физически адсорбируя агенты вулканизации и таким образом удаляя их из области взаимодействия с каучуковой средой. Следовательно, в каучуке остаются меньшие по сравнению с введенными количества ускорителя серы или агентов вулканизации, что приводит к снижению скорости этого процесса. С увеличением удельной

поверхности адсорбция агентов вулканизации повышается, этот эффект показан на рис. 60—62.

В описанной работе выбрана серия саж типа печной, сообщающей вулканизатам высокое сопротивление истиранию (НАФ), с довольно узкими пределами колебаний удельной поверхности; однако даже эти пределы не характерны для технических сортов сажи НАФ, которой свойственны еще более узкие пределы. Все эти сажи в основном равноценны по своим усиливающим свойствам,

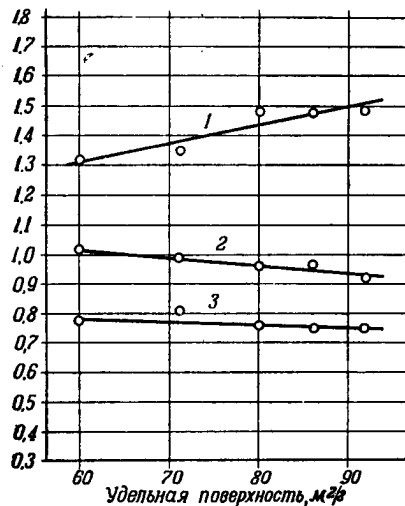


Рис. 60. Влияние удельной поверхности сажи типа печной НАФ (сообщающей резине высокую износостойкость) на скорость вулканизации.

Быстровулканизирующаяся протекторная смесь из НК (с 0,5 вес. ч. каптакса).
 $E_{20 \text{ мин.}}$
 1—отношение удлинений $\frac{E_{20 \text{ мин.}}}{E_{80 \text{ мин.}}}$ при нагрузке 28 кг/см^2 ; 2—отношение сопротивления разрыву $\frac{T_{20 \text{ мин.}}}{T_{60 \text{ мин.}}}$; 3—отношение модулей $\frac{L_{20 \text{ мин.}}}{L_{60 \text{ мин.}}}$ при 300%-ном удлинении.

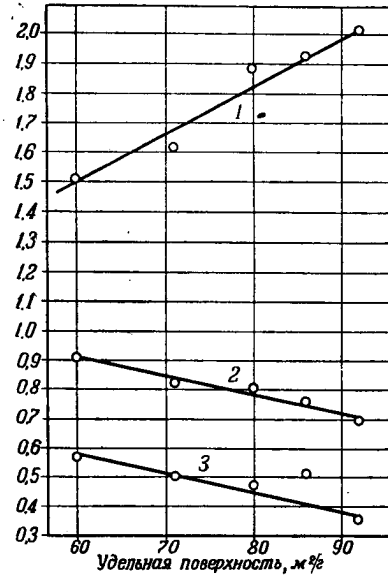


Рис. 61. Влияние удельной поверхности печной сажи типа НАФ на скорость вулканизации.

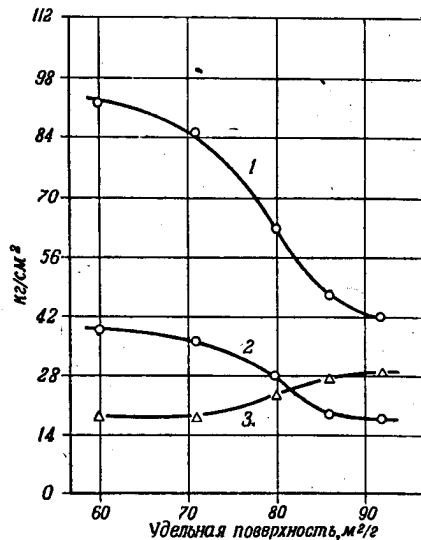
Нормально вулканизирующаяся протекторная смесь из БСК, полученного полимеризацией при низких температурах (1,25 вес. ч. сантокура). 1—отношение удлинений $\frac{E_{20 \text{ мин.}}}{E_{80 \text{ мин.}}}$ при нагрузке 28 кг/см^2 ; 2—отношение сопротивления разрыву $\frac{T_{20 \text{ мин.}}}{T_{60 \text{ мин.}}}$; 3—отношение модулей $\frac{L_{20 \text{ мин.}}}{L_{60 \text{ мин.}}}$ при 300%-ном удлинении.

если их сравнивать лабораторными методами в оптимуме вулканизации. Влияние на скорость вулканизации обнаруживается, если графически изображать отношения сопротивлений разрыву и модулей для резин, вулканизованных в течение 20 и 60 мин. Отношения удлинений при заданных нагрузках взяты для 20 и 80 мин. вулканизации. Для смеси, показанной на рис. 60, очевидно, что выбранные пределы изменения удельной поверхности мало влияют на скорость вулканизации. Очевидно, что эта смесь имеет избыток агентов вулканизации и поэтому мало чувствительна к увеличению адсорбции их с увеличением удельной поверхности.

Рис. 61 показывает ту же серию саж в медленно вулканизирующейся технической смеси из БСК, полученного полимеризацией при низких температурах. В этом случае замедленный характер вулканизации, очевидно, вытекает из пониженного уровня отношений сопротивления разрыву и модуля и повышенного уровня отношений удлинений. Более выраженный наклон линий ука-

зывает на заметную чувствительность к адсорбции агентов вулканизации, связанной с увеличением удельной поверхности. Таким образом, в смесях, которые вулканизуются относительно медленно, различие в адсорбции агентов вулканизации при разных удельных поверхностях саж заметно влияет на скорость вулканизации.

На рис. 62 показаны данные исследования смесей из того же каучука, содержащих недостаточное количество ускорителей. Эти смеси исключительно чувствительны к небольшим количествам тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и дают значительно более высокие показатели, если содержание ТМТД увеличивается до 0,15—0,20 ч. В случае применения 0,125 ч. ТМТД в течение 20 мин.



Р и с. 62. Влияние удельной поверхности сажи типа HAF на вулканизацию.

Протекторная смесь из БСК, полученного полимеризацией при низких температурах, с недостаточным содержанием ускорителя (0,125 вес. ч. тетраметилтиурамдисульфида); вулканизация 80 мин. при 145°. 1—сопротивление разрыву; 2—модуль при 300%-ном удлинении; 3—удлинение при нагрузке 28 кг/см², % (в пределах 260—420%).

вулканизации не наблюдается, так что свойства резин 80-минутной вулканизации показаны на рис. 62 в их абсолютных значениях, а не как отношения к аналогичным свойствам резин 20-минутной вулканизации. Из рис. 62 видны низкий уровень сопротивлений разрыву и сильно выраженные колебания в зависимости от удельной поверхности. Этот ряд кривых показывает, что влияние саж на скорость вулканизации в значительной степени зависит от состава применяемых смесей и что различия в поведении при вулканизации, связанные с удельной поверхностью, при соответствующем подборе рецептуры, могут быть сведены к минимуму.

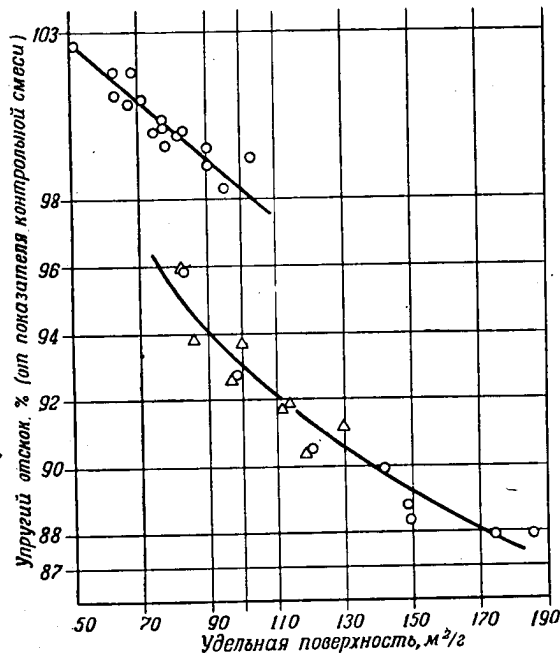
Влияние внутренней поверхности на упругий отскок. На рис. 63 показано соотношение между упругим отскоком и удельной поверхностью для двух печных саж из жидкого сырья с различным размером частиц. Упругий отскок в обоих случаях выражен в процентах к этному показателю для контрольной стандартной резины с печной сажой HAF, сообщающей вулканизатам высокое сопротивление истиранию.

Верхняя линия для группы исследованных саж типа HAF (значения по шкале нигрометра лежат в пределах 89—90) показывает изменение только на 5% при увеличении удельной поверхности вдвое в пределах 50—100 м²/г. Нижняя кривая относится к группе исследованных саж типа печной ISAF (сообщающей вулканизатам очень высокое сопротивление истиранию) с более тонкими частицами, чем у саж HAF (значения шкалы 86—87). Изменение упругого отскока для последней серии составляет 6% при увеличении поверхности вдвое в пределах 90—180 м²/г.

Чтобы по возможности избежать влияния степени вулканизации на эластичность, точки, показанные для верхней кривой кружками, а для нижней—треугольниками, выбраны для вулканизатов, имеющих близкие модули при 300%-ном удлинении.

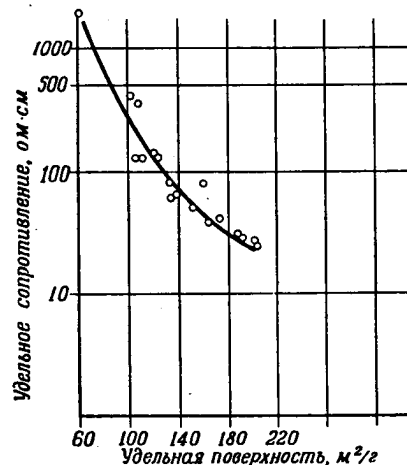
Очевидно, что увеличение пористости саж приводит к повышению гистерезисных потерь. Принято считать, что потери энергии происходят на поверхности раздела каучук—наполнитель, поэтому наблюдающийся эффект не является неожиданным, хотя трудно представить детали его механизма. Возможно, что в данном случае имеет значение увеличение шероховатости поверхности.

Пористые сажи должны содержать большее число частиц в единице веса, если при окислении сохраняется постоянство размера частиц. При равном весовом наполнении резин более высокая плотность частиц в единице объема приводит к большему числу контактов между частицами, что может дать соответствующий подъем гистерезисных потерь. Увеличение числа частиц в единице объема для случаев, показанных на рис. 63, установлено равным только 4% для наиболее дисперсных образцов сажи типа HAF и 8%—для предельного случая в серии саж типа ISAF. Эти величины того же порядка, что и процент изменения упругого отскока в исследованных пределах изменения удельной поверхности.



Р и с. 63. Зависимость показателей упругого отскока от удельной поверхности сажи для смесей из БСК, полученного полимеризацией при низких температурах.

○ модуль при 300%-ном растяжении, 103—112% (от модуля контрольной смеси), 89—90 по шкале нигрометра; △ аналогичный модуль при 300%-ном растяжении, 86—87 по шкале нигрометра.



Р и с. 64. Зависимость удельного сопротивления от удельной поверхности печных саж из жидкого сырья.

Смеси из НК, содержащие 50 вес. ч. сажи.

Изучение электропроводности смесей с пористыми сажами указывает на возможность уменьшения способности сажевых агломератов к диспергированию с увеличением пористости. Это влияние образования сетки в резине, содержащей пористые сажи,—причина повышения гистерезисных потерь вследствие возрастающей возможности трения между частицами.

Удельная поверхность и электропроводность. На ранних стадиях развития производства печных саж получались опытные саженасы, наполненные резиновые смеси с большими колебаниями в значениях электропроводности, хотя остальные их свойства оказывались нормальными. Вскоре было обнаружено, что эти сажи, сообщающие высокую электропроводность, обычно характеризуются высокой адсорбционной удельной поверхностью. В настоящее время это наблюдение привело к развитию производства саж, обладающих необычно высокой удельной поверхностью, что позволяет осуществить их применение в специальных проводящих резинах.

На рис. 64 показано соотношение между удельным электросопротивлением и удельной поверхностью сажи в смеси из НК, содержащей 50 ч. наполнителя. Трехкратное увеличение поверхности вызывает примерно 1000-кратное изме-

нение удельного сопротивления. Это—наиболее удивительное влияние пористости частиц на свойства резины. Увеличению проводимости с повышением удельной поверхности опытных образцов печных саж способствуют небольшое уменьшение размера частиц и увеличение числа частиц в единице веса в результате образования пор. Ошибочно считать, что оба эти фактора не должны приниматься во внимание в случае показанных здесь значительных изменений электропроводности. Электронномикроскопические исследования микроучастков электропроводящих образцов показали, что образование сажевых цепочек или сетки связано с повышением электропроводности.

Сажи с высокой удельной поверхностью, полученные непосредственно печным способом, обладают тенденцией к образованию цепочек и сетки в вулканизатах каучука. Высокая удельная поверхность необязательно является основой высокой электропроводности, а, повидимому, вызывает другие изменения в саже, которыми и объясняются наблюдаемые изменения удельного сопротивления.

Свойства образцов окисленной печной сажи НАФ, полученных в лабораторных условиях. Опыты по установлению влияния удельной поверхности на электропроводность проведены на серии окисленных печных саж НАФ, приготовленных в обогреваемой снаружи лабораторной печи. Процесс окисления подобен описанному в разделе «Характеристики саж с увеличенной удельной поверхностью», но осуществлялся в большем масштабе.

Указанная лабораторная печь состоит из вращающейся горизонтальной трубы, в которой поддерживается температура 400—500°. Через печь медленно пропускают струю воздуха; в печи помещается 400 г негранулированной сажи и остаются промежутки, достаточные для того, чтобы воздух равномерно обтекал частицы сажи во время обработки. Образцы с различной удельной поверхностью получают путем изменения времени обработки сажи в печи. Окисление при температуре в пределах 400—500° приводит к образованию саж, на поверхности которых задерживаются заметные количества химически сорбированного кислорода, который затем удаляется в виде «летучих», главным образом в виде монооксида углерода, во время дополнительной обработки при 955° в токе азота. При этой обработке потери летучих увеличиваются почти параллельно увеличению удельной поверхности. Нагревание окисленных саж для удаления летучих необходимо, чтобы исключить влияние рН на скорость вулканизации, так как найдено, что летучие количественно переходят

Таблица 2

СВОЙСТВА ПЕЧНОЙ САЖИ, СООБЩАЮЩЕЙ ВУЛКАНИЗАТАМ ВЫСОКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ИСТИРАНИЮ, ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ В ЛАБОРАТОРНОЙ ПЕЧИ И УДАЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ^{а)}

Количество воздуха при 30°, пошедшего на окисление, м ³ /кг	Поверхность сажи (по адсорбции азота), м ² /г	Средний электронномикроскопический диаметр, мк б)	Значения по шкале нигрометра	Кроющая способность (для SRF равная 100)
—	71	29	90	150
0,37	149	—	90	160
0,62	245	—	89	163
0,91	273	—	88	162
1,40	319	30	89	160
3,00	504	—	87	163

а) Негранулированная печная сажа окисляется в потоке воздуха при 565—580°. Летучие (1,3—2,1%) удаляются при 935°.

б) $\frac{Snd^2}{End^2}$.

в кислоты, замедляющие вулканизацию. Поэтому образцы саж тщательно обрабатывают нагреванием до получения массы с щелочной реакцией и содержанием летучих 1,3—2,1%.

Свойства этих лабораторных образцов саж с высокой удельной поверхностью показаны в табл. 2.

Из таблицы видно, что удельная поверхность увеличивается с 71 до 504 м²/г. В третьей графе даны значения электронномикроскопического диаметра частиц для саж с удельной поверхностью 71 и 319 м²/г, которые указывают на отсутствие изменений в размере частиц при окислении сажи. В следующих графах приведены значения шкалы нигрометра и кроющая способность сажи, которые указывают на небольшие изменения в характеристиках цвета. Чернота непосредственно характеризует размер частиц, поэтому можно считать, что в размере частиц при окислении существенных изменений не происходит.

Таблица 3

СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗ НК, СОДЕРЖАЩИХ 40 Ч. ОКИСЛЕННОЙ ПЕЧНОЙ САЖИ НАФ а)

Количество воздуха, прошедшего на окисление, м ³ /кг	Количество кислорода на 1 атом углерода		Удельная поверхность (по адсорбции азота), м ² /г	Увеличение удельной поверхности (по адсорбции азота)		Модуль при 300%-ном растяжении, кг/см ²	Сопротивление разрыву, кг/см ²	Т-50, °С	Удельное электросопротивление, ом-см×10 ³	Упругий отскок, %	Относительное сопротивление истиранию, %	Количество связанного каучука, %	Увеличение числа частиц, %	Вязкость по Муни ML 10 мин. при 121°
	моли О ₂	атомы О		м ² /г	м ² /г потерь б)									
—	—	—	71	—	—	121	312	-11,1	1,1	77	100	30	0	46
0,37	0,033	0,07	149	78	24	130	315	-6,6	2,2	75	118	34	6	52
0,62	0,056	0,11	245	174	31	139	323	-4,7	6,5	76	113	38	14	55
0,91	0,082	0,16	273	202	25	140	322	-2,1	14	76	127	46	16	62
1,40	0,125	0,25	319	248	20	140	336	+1,6	25	76	138	55	20	61
3,0	0,27	0,54	504	441	16	153	300	+3,8	5,6	73	162	64	34	71

а) 2,7 ч. серы, 0,7 ч. сапотокура; вулканизация 30 мин. при 138°; твердость по Шору. 65—66.

б) Потери подсчитаны по окислению в СО₂ (линия 15 Å на рис. 58 показывает увеличение удельной поверхности на 15 м²/г при 1% весовых потерь).

В табл. 3 отражены свойства окисленной печной сажи типа НАФ в смесях из НК с 40 ч. наполнителя. Эта группа опытов дала результаты, опровергающие влияние пористости и удельной поверхности, установленные на основании изучения свойств печных саж с высокой удельной поверхностью, полученных непосредственно в производственной печи.

Единственное подтверждение свойств опытных печных саж на образцах, окисленных в лаборатории, получено в соотношении между удельной поверхностью и скоростью вулканизации.

Однако удельное сопротивление и упругий отскок не следуют ранее установленной зависимости. Здесь удельное сопротивление фактически увеличивается с возрастанием поверхности, что противоречит результатам, полученным на исследованных печных сажах. Упругий отскок остается без изменения, за исключением того, когда удельная поверхность составляла 504 м²/г. Очевидно, что в этом случае сажевые цепочки и сетки в вулканизатах не образовывались. Следовательно, удельная поверхность не может быть основной и единственной причиной ранее наблюдавшегося увеличения электропроводности. Повышенное сопротивление истиранию и тенденция к повы-

шению сопротивления разрыву и модуля указывают на большее усиление в случае увеличенной пористости частиц. Ошибочно считать, что увеличение эффективного объема наполнителя как результат пористости частиц, указанное в табл. 3, не должно приниматься во внимание при рассмотрении эффекта усиления. Возможно, что этот эффект связан с увеличением числа контактов молекул каучука с сажей на сильно увеличенной поверхности частиц. Доказательством, подтверждающим это предположение, служит процентное содержание связанного каучука, измеренное после старения невулканизированных образцов смеси в течение 6 суток и 24-часового экстрагирования ее бензолом при комнатной температуре. Количество связанного каучука регулярно возрастает с удельной поверхностью, указывая на усиливающееся связывание каучуковой фазы. Увеличение вязкости по Муни, представленное в последнем столбце, повидимому, связано с тем же самым явлением.

Следует сопоставить весовые потери и увеличение удельной поверхности для тех же обработанных саж. Пригодным показателем для оценки является лишь количество примененного кислорода; если считать, что весь кислород превращается в двуокись углерода, то получается значительно более эффективное увеличение удельной поверхности, чем показанное на рис. 58 для пор диаметром 15 Å. В самом деле, увеличение удельной поверхности (на 1% весовых потерь) оказывается примерно вдвое больше, чем для пор 15 Å. Если весь кислород реагирует с образованием монооксида углерода данные должны совпадать с кривой для пор 15 Å. Термодинамика показывает, что равновесие здесь сдвинуто в сторону образования двуоксида углерода. Это может обозначать образование пор с диаметром $\sim 7,5$ Å, которые приблизительно равны расстояниям между графитовыми плоскостями в кристаллитах.

В графах 2 и 3 табл. 3 приведены относительные весовые потери сажи в случае окисления соответственно в двуокись и моноокись углерода.

В ы в о д ы

Пористые сажи с высокой удельной поверхностью могут быть получены без изменения в размере частиц либо непосредственно обычным печным способом, либо в лаборатории путем окисления воздухом обычных технических и непористых печных саж НАФ. Сажи с высокой удельной поверхностью, полученные непосредственно в печи, характеризуются в смесях замедленной вулканизацией, низким упругим отскоком и высокой электропроводностью. Сажи, приготовленные в лаборатории, с увеличением поверхности также дают замедление вулканизации, но их электрические и упругие свойства мало зависят от степени пористости и удельной поверхности. Измерение количества связанного каучука, модуля, сопротивления разрыву и истиранию смесей, содержащих окисленные лабораторные сажи, указывает на повышение усиливающего эффекта с увеличением удельной поверхности сажи.

Перевод А. Лукомской.

Идентификация ускорителей вулканизации хроматографией на бумаге.
Zijp J. W. H., *Kautschuk, Gummi*, 8, № 6, 160 WT—162 WT, 1955, библиограф. 3 назв.

Уже в течение длительного времени исследователи пытались идентифицировать ускорители и противостарители в вулканизатах и сырых смесях. Во многих случаях оказалось возможным идентифицировать чистые вещества, однако безупречной методики определения ускорителей и противостарителей в вулканизатах еще не имеется.

При анализе в смесях ускорителей вулканизации и противостарителей возникает много трудностей, потому что эти вещества присутствуют в смесях в небольших количествах и, кроме того, в процессе вулканизации они могут частично или полностью разлагаться. Вследствие этого в наличии остается

слишком мало вещества для того, чтобы можно было его идентифицировать по температуре плавления.

Далее, не так просто найти чувствительную цветную и специфичную реакцию, чтобы избежать маскирующего влияния других веществ (красителей, мягчителей, продуктов распада и т. д.). На этом основании была сделана попытка применить хроматографический способ разделения ускорителей и противостарителей, содержащихся в каучуке, с последующей их идентификацией химическим путем или методом спектроскопии.

Беллами, Лаури и Пресс (Т r a n s. I R I, 22, 308, 1947; 23, 15, 1947) хроматографировали некоторые ускорители и противостарители на колонке с окисью алюминия и идентифицировали их по окраске олеатом кобальта, уранилнитратом и т. д. Манн (Т r a n s. I R I, 27, 232, 1951) применял подобное же хроматографическое разделение и идентификацию посредством инфракрасной спектроскопии. Паркер и Берримэн (Т r a n s. I R I, 28, 279, 1952) пользовались колонкой из силикагеля и определяли до 30 ускорителей и противостарителей. Однако идентификация во многих случаях была неоднозначной.

Исследовательский институт каучука в Дельфте с 1953 г. занимался исследованием возможности выделения и определения ускорителей и противостарителей хроматографией на бумаге и достиг положительных результатов, о которых сообщается ниже.

Для этих целей хроматография на бумаге оказалась особенно пригодной, так как она дает возможность не только простого разделения, но также однозначной идентификации. Даже незначительные количества различных веществ можно открывать хроматографией на бумаге. Этим способом пользуются при разделении веществ двумя фазами (большой частью несмешивающимися), из которых одна—водная, а вторая—органический растворитель (например, бутанол или фенол), поэтому растворимость в воде исследуемых веществ имеет большое значение. Хотя вспомогательные вещества для резины в большинстве случаев нерастворимы в воде, однако способ хроматографии на бумаге применим. При использовании методики, разработанной Исследовательским институтом в Дельфте, оказалось возможным определять многие ускорители также и в вулканизатах.

М е т о д и к а

Экстрагированием ацетоном из смесей каучука можно выделить вспомогательные вещества. В ацетоновой вытяжке находятся:

1. Свободная сера.
2. Мягчители (парафин, машинное масло, древесные смолы и пр.)
3. Стеариновая кислота.
4. Различные вещества растительного происхождения.
5. Ускорители и противостарители.

Ацетоновый экстракт для хроматографии на бумаге не применяют; так как парафин препятствует правильному изображению пятен. Необходимо предварительно произвести разделение, чтобы удалить парафин и серу. Это можно выполнить двумя способами:

а) обработкой разбавленным аммиаком; в аммиачной вытяжке содержатся, кроме стеариновой кислоты, главным образом ускорители типа 2-меркаптобензотиазола и 2-меркаптобензимидазола;

б) обработкой разбавленной соляной кислотой; в этом экстракте находятся следующие ускорители или продукты их распада: гуанидины (в виде хлоргидратов) и вторичные амины (образующиеся из дитиокарбаматов или из тиурамсульфидов).

Затем микропипеткой наносят ускоритель в органическом растворителе на бумагу для хроматографии и при помощи подходящей подвижной фазы

получают хроматограмму. Пятна от ускорителей после их высыхания на бумаге определяют цветными реакциями. Идентификация внутри одной химической группы ускорителей (если все они растворимы либо в солянокислой, либо в аммиачной вытяжке ацетонового экстракта и все дают одинаковую цветную реакцию) возможна лишь измерением значений R_f , т. е. соотношений пути, проходимого данным веществом, к общему пути распространения жидкости, в которой растворимо это вещество.

Способ идентификации сводится к следующей схеме:

- | | | |
|--|---|---|
| 1. Резиновая смесь | } | Свободная сера, мягчитель, стеариновая кислота. |
| ↓ | | |
| 2. Ацетоновый экстракт | } | Различные вещества растительного происхождения.
Ускорители и противостарители. |
| ↓ | | |
| 3а. Солянокислая вытяжка: некоторые из ускорителей и противостарителей или | | |
| 3б. Аммиачная вытяжка: некоторые другие ускорители и противостарители. | | |
| ↓ | | |
| 4. Разделение и идентификация хроматографией на бумаге. | | |

Хроматография различных ускорителей

Описанным способом можно идентифицировать ускорители следующих групп:

I. Гуанидины

Найдена величина R_f :

о-толилгуанид (вулкацит 1000)	0,35
дифенилгуанидин	0,64
ди-о-толилгуанидин	0,73
трифенилгуанидин	0,85

Ацетоновый раствор гуанидина можно наносить на бумагу (ватман-1), обработанную предварительно буферным раствором для получения рН 4. В качестве подвижной фазы применяют насыщенный водой *n*-бутанол-1. Окраску проявляют при помощи NaOCl. На рис. 65 приведена хроматограмма гуанидинов.

II. Дитиокарбаматы

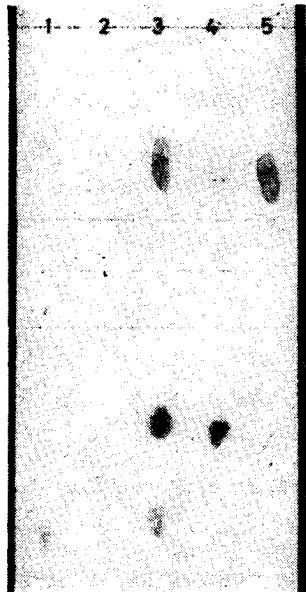
Эти ускорители разлагаются под влиянием разбавленной соляной кислоты на сероуглерод, вторичные амины и хлориды металлов. Металл (Na, Zn, Pb, Cd, Se, Te, Cu и другие) можно определить обычным качественным анализом, а вторичный амин—хроматографией на бумаге.

Хлоргидраты вторичных аминов в водном растворе наносят на указанную выше ватманскую бумагу. Если в качестве подвижной фазы применять бутанол, насыщенный 0,5 н. соляной кислотой, получают хорошие хроматограммы, которые можно проявить, например раствором нийгидрина (трикетогидринденгидрат).

Найдена величина R_f следующих аминов:

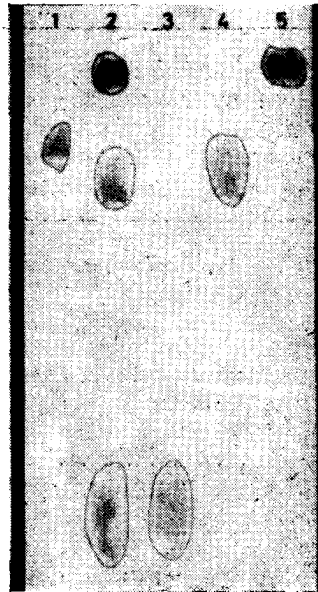
диметаламин	0,12
диэтиламин	0,31
дибутиламин	0,70
пиперидин	0,29
дибензиламин	0,79
N-этилциклогексиламин	0,56
циклогексиламин	0,51

Хроматограммы некоторых из этих аминов представлены рис. 66, 67 и 68.



Р и с. 65. Хроматограмма гуанидинов.

1—трифенилгуанидин; 2—ди-*o*-толилгуанидин; 3—смесь; 4—дифенилгуанидин; 5—вулканит 1000 (*o*-толилгуанидин).



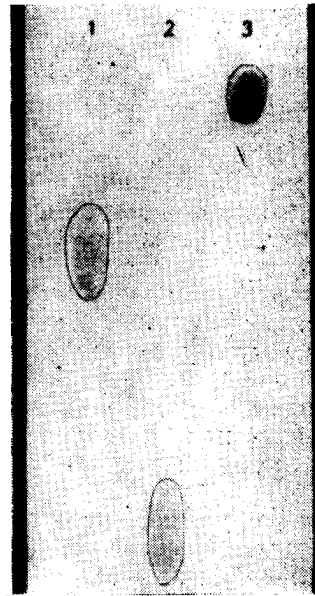
Р и с. 66. Хроматограмма аминов; из аминов снова синтезированы дикарбаматы и окраска изменена раствором меди.

1—пиперидин; 2—смесь трех последующих аминов (3, 4 и 5); 3—дибутиламин; 4—диэтиламин; 5—диметиламин.



Р и с. 67. Хроматограмма аминов; окрашены раствором нингидрина.

1—смесь трех последующих аминов (2, 3 и 4); 2—дибутиламин; 3—диэтиламин; 4—диметиламин.



Р и с. 68. Хроматограмма аминов; окрашены раствором нингидрина.

1—циклогексиламин; 2—дибензиламин; 3—пиперидин.

III. Тиурамсульфиды

В процессе вулканизации образуются, вероятно, соответствующие ди-тиокарбаматы.

IV. Меркаптозамещенные гетероциклические соединения

Величина R_f для этих соединений дана в виде таблицы:

Название меркаптозамещенного соединения	R_f	
	А	Б
2-Меркаптоимидазолин (NA-22)	0,56	0,54
2-Меркаптотиазолин (2 МТ)	0,76	0,78
2-Меркаптобензимидазол (противостаритель МВ)	0,85	0,86
2-Меркаптобензотиазол (вулкацит меркапто)	0,91	0,54

В графе А—значение R_f соединений, полученных на бумаге ватман-1; в графе Б—значения R_f этих же соединений на такой же бумаге, но опрысканной предварительно буферным раствором для получения рН 10.

Ускорители этой группы могут быть нанесены в ацетоновом растворе на бумагу ватман-1. В качестве подвижной фазы применяют насыщенный водой бутанол. После опрыскивания хроматограмм 1%-ным раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в разбавленной азотной кислоте пятна становятся видимыми в ультрафиолетовом свете. Если эти соединения присутствуют в более высоких концентрациях, пятна имеют желтую окраску и видимы при дневном освещении. Таким же способом могут быть открыты производные этих ускорителей, вулкациты AZ (бензотиазолсульфенамид), DM (альтакс), CZ и BZ.

V. Тиомочевина и ее производные

Тиокарбанилид (вулкацит СА).

Ди-о-толилтиомочевина (А-22).

Производные тиомочевины могут быть превращены в соответствующие гуанидины действием окиси свинца и аммиака. Тогда идентификация производится способом, описанным для гуанидинов.

Идентификация этих пяти групп ускорителей проста и может выполняться в любой лаборатории (также и в заводских), так как она не требует применения дорогостоящих и сложных приборов.

Почти во всех сырых смесях и вулканизатах, в которых присутствует один из ускорителей описанных выше групп, ускоритель может быть однозначно идентифицирован даже в количестве менее 0,2%. Присутствие парафина, машинного масла, асфальта, древесной смолы и т. п. не мешает идентификации.

Установлено очень мало случаев (например, в некоторых смесях каучуков с дифенил- или ди-о-толилтиомочевинной), когда ускорители полностью разлагаются во время вулканизации.

Перевод Г. Щербачева.

Разрастание трещин и соответствующие испытания резин из натурального и синтетических каучуков. Kaiser R., K a u t s c h u k, G u m m i, 8, № 6, WT 145—152 WT, 1955.

В последнее десятилетие появились многочисленные работы, посвященные изучению поведения вулканизатов натурального и синтетических каучуков при растрескивании. В США и Англии имеются даже стандартные методы испытания. Однако из всех исследований и методик вытекает, что при этом получаются плохо воспроизводимые результаты, редко согласующиеся с данными эксплуатационных испытаний.

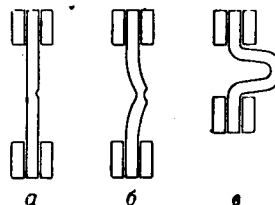
При исследовании растрескивания необходимо различать две фазы: образование трещин и их рост (дальнейшее разрастание). В качестве причин образования трещин прежде всего принимают: внешние повреждения, действие озона и кислорода, многократные высокочастотные напряжения растяжения или сжатия. При этом кислород играет примерно такую же роль, как и при коррозии металлов. Длительное механическое воздействие, несомненно, приводит к появлению трещин. Однако считается, что в области максимальных напряжений образование трещин происходит в определенных («предпочитаемых») зонах поверхности образцов изделий. Такие зоны максимального растрескивания имеются всегда. Как известно, поверхность тела, в том числе и высокополимерного вещества, нельзя представлять как «гладкую». При рассмотрении в обычный или электронный микроскоп вместо этой предполагаемой «гладкости» наблюдается подобие возвышений. При достаточном увеличении выемки между возвышениями сравнимы с трещинами. Такие выемки при механическом воздействии разрастаются особенно быстро (действие насечек). В дальнейшем от способа наблюдения и наблюдателя зависит, когда можно назвать трещиной еще малый дефект поверхности. Таким образом, начало образования трещины не может быть определено безупречно. По-иному обстоит дело с разрастанием трещин. В этом случае задаются начальные условия—трещина, имеющаяся к началу измерения, и следует только производить измерения дальнейшего роста трещин, возникших к началу наблюдения. Поэтому разрастание трещин особенно пригодно для подробных исследований.

Почти во всех опубликованных до настоящего времени работах для исследования поведения каучукоподобных материалов при растрескивании применяются машины де Маттиа, Дюпона, Скотта или Флиппера. Эти аппараты подвергают испытываемое тело длительному механическому воздействию (растяжению, сжатию). На одной и той же машине едва ли возможно установить величину напряжения образцов. Поэтому результаты испытаний на различных машинах трудно сопоставимы. Даже рекомендованная машина де Маттиа не позволяет без значительных затруднений установить значение возбуждаемых деформаций.

Наличие канавки в испытываемом образце создает область особо высоких напряжений. В этом случае образуются первые трещины, когда испытываются образцы, на которых предварительно прокол не наносят. Канавки на передней части вулканизованного образца—полоски, как это следует из рис. 69, в, при изгибе растягиваются. Точное измерение растяжения в канавке невозможно (при испытании обычно указывается только ход зажимов). Кроме того, изгибание—а вместе с ним и растяжение—в общем случае зависит от того, совпадает ли расстояние между зажимами с длиной образца (рис. 69, а), или длина образца больше (рис. 69, б). Найдено [1], что получаемые вследствие этого отклонения результатов могут различаться в 100 раз. Также и форма вулканизовавшейся канавки—при формовании неизбежны отклонения—существенно влияет на результаты.

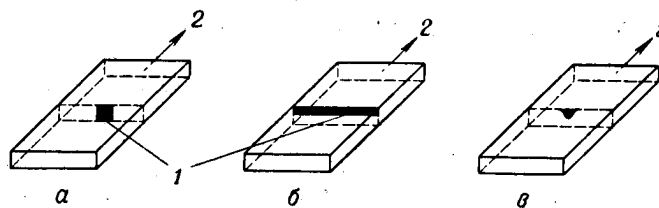
Некоторые исследователи [2, 3] считают это обстоятельство причиной большого разброса результатов испытания. Измерения, произведенные автором, подтверждают изложенное.

При проведении измерений автор стремился сделать способ нагружения наглядным. Образцы с лицевой и оборотной сторон растягивались одинаково. Величину растяжения всегда можно точно задавать. Никаких канавок более не применялось.



Р и с. 69. Наиболее часто применяемое расположение образцов для испытания на растрескивание при изгибе (схематический вид сбоку). а и б—различные длины при закреплении в зажимах; в—образец, подвергнутый напряжению.

Большинство авторов проводило исследования по разрастанию (росту) трещин на указанных выше машинах¹⁾. Способ нагружения в большинстве случаев совпадал с воспроизведенным на рис. 69. Применяли два способа нанесения прокола. Либо образец прокалывали насквозь (иглой или ножом) в основании канавки и затем определяли увеличение длины прокола в зависимости от времени воздействия (рис. 70, а), либо образец надрезали по всей ширине и измеряли глубину надреза при различном времени воздействия, причем надрез наблюдали с боковой стороны образца (рис. 70, б).



Р и с. 70.

1—начальный надрез (прокол); 2—сила.

Оба метода упрощают проблему неприемлемым образом. Они не могут установить связь, которая, возможно, существует между длиной и глубиной трещины, поскольку уже вначале образец прокалывается либо по всей глубине, либо по всей его длине. Почти во всех случаях применяется образец с проколом, находящимся в средней части, и получаемые лабораторные результаты трудно связать с практическими эксплуатационными.

В настоящей работе проведены исследования (рис. 70, в), где впервые измерялись длина и глубина трещины к началу испытания и после различного времени воздействия. Это дало возможность судить о поведении каучуков при растрескивании и одновременно сделать определенные выводы по вопросу о структуре высокополимеров.

1. Проведение испытания

В качестве основных размеров образца выбраны: длина 120 мм, ширина 25 мм и толщина 6 мм. Рис. 71 показывает приспособление, при помощи которого наносили начальный порез почти при всех измерениях. Нож снабжен держателем, точно пригнанным к шаблону. Шаблон применяется для того, чтобы избежать неустойчивости в положении ножа и достигнуть желаемой длины начального пореза.

Длина и глубина полученного таким образом начального пореза измеряются при помощи микроскопа (при 20-кратном увеличении). Для этого образец помещается у опоры объектива в специальном держателе, закрепленном на столике микроскопа. Посредством перекрещивания линий в окуляре оптического прибора и делений нониуса на столике длина пореза измеряется с точностью до 0,1 мм. Для измерения глубины поступают следующим образом: сначала, как это видно из рис. 72, а, устанавливают резкость изображения на край пореза (точка А). Для того чтобы получить резкость изображения «углубления» (точка В), следует передвинуть столик микроскопа вверх на высоту h . Для наблюдения точки В образец следует несколько растянуть; получающаяся ошибка в измерении глубины незначительна. При этом

¹⁾ В результате сопоставления различных методов найдено, что отношение сопротивлений разрастанию трещин (или выносливости, т. е. времени разрастания трещин по всей ширине образца) для синтетического и натурального каучуков по одному методу составляет $10^2 : 1$, а по другому— $2 : 1$. Отклонение на 2 порядка по отдельным методам является следствием разного типа воздействий и различия в образцах—в способе нанесения прокола или надреза на образец.

применяется грубая установка. Если нанести на винт для установки соответствующую шкалу, можно измерять глубину пореза (измерения на соответственно наиболее глубоком месте) с точностью 0,05 мм.

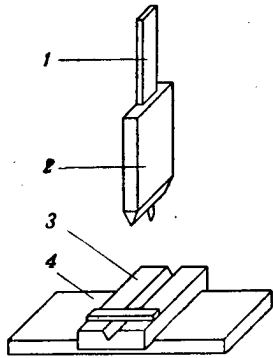


Рис. 71. Приспособление для нанесения пореза.
1—нож; 2—держатель; 3—шаблон; 4—образец.

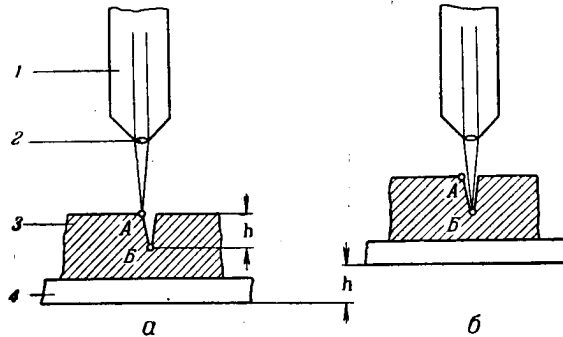


Рис. 72. Измерение глубины пореза при помощи микроскопа.
1—тубус микроскопа; 2—объектив; 3—образец; 4—столлик.

После измерения длины и глубины образец зажимается между двумя зажимными стойками на расстоянии 80 мм (рис. 73, а). Затем образец периодически растягивается с частотой 250 цикл/мин, или ~4 гц (рис. 73, б и 74)¹⁾. Через определенные промежутки времени (в зависимости от испытываемого

материала и применяемого растяжения) образцы снимают и измеряют длину и глубину снова. Все замеры проводят при комнатной температуре.

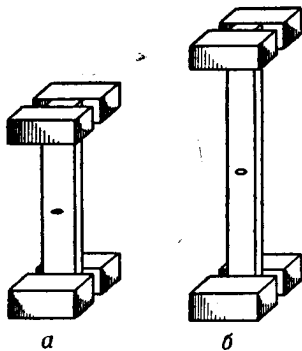


Рис. 73. Аппаратура для растяжения образцов (схематическое изображение).

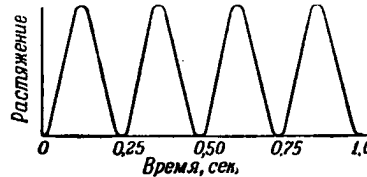


Рис. 74. Периодическое изменение прилагаемого растяжения.

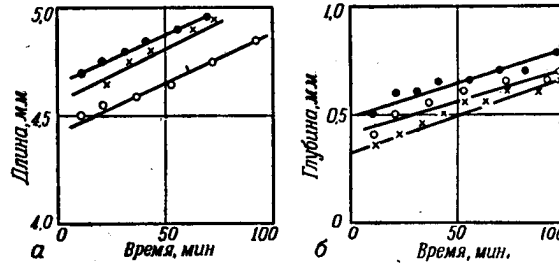
2. Зависимость длины и глубины трещины от напряжения

На рис. 75, а и 75, б представлены соотношения, получающиеся при максимальном 50%-ном растяжении для образцов из НК. На основании трех повторных измерений видно, что длина и глубина трещины в течение первых 80 мин. приблизительно линейно возрастают со временем воздействия²⁾. Как показывает положение экспериментальных точек, отклонения очень незначительны.

¹⁾ Продольное растяжение постоянно вызывает поперечное сжатие.

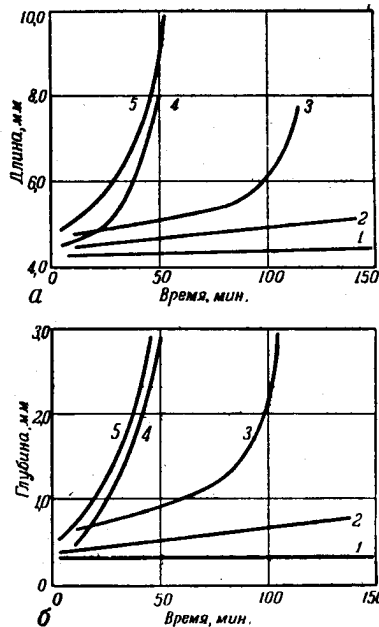
²⁾ Вместо отсчета времени можно дать число циклов нагружения, которые испытал образец. С учетом частоты машины (4 гц) такой пересчет можно произвести в любое время.

В первую очередь исследовано влияние различных воздействий на рост трещин. С этой целью образцы подвергались растяжениям от 25 до 125%. Результаты сопоставлены на рис. 76. Каждая кривая построена на усредненных

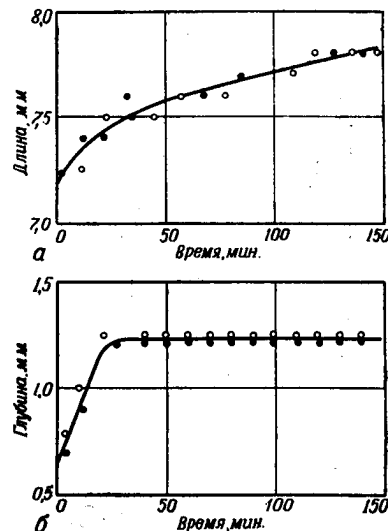


Р и с. 75. Зависимость длины и глубины пореза от времени динамического воздействия. Частота 4 гц; максимальное растяжение 50%; вулканизат НК.

значениях приблизительно 4—8 измерений. Вследствие усреднения значений обозначения экспериментальных точек были отброшены. Кривая 2 (50%-ное растяжение) содержит уже изображенные на рис. 75 результаты. Из рис. 76 можно заключить, что при возрастании растяжения (от 1 для 25% до 5 для 125%) скорость увеличения длины и глубины возрастает. При этом



Р и с. 76. Зависимость длины и глубины пореза от времени. Образец нагружен динамически; частота 4 гц; 1, 2, 3, 4 и 5—усредненные кривые, измеренные при 25-, 50-, 100-, 110- и 150%-ном максимальном растяжении.



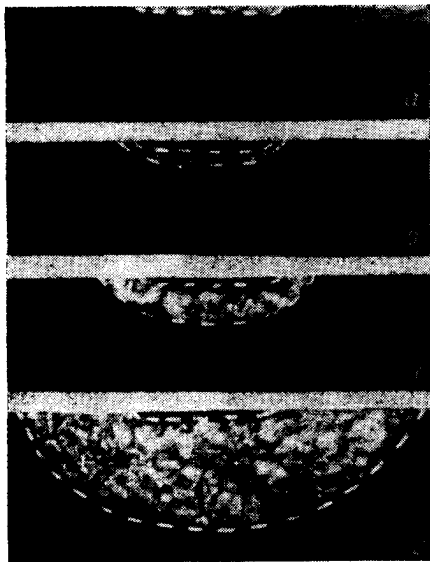
Р и с. 77. Порезы большей начальной длины и глубины, чем на рис. 75. Образец нагружен динамически.

кажется, будто при незначительных растяжениях 25% и 50% (кривые 1 и 2) зависимость длины и глубины трещины от времени воздействия—линейная. Далее следует, что при переходе к максимальным растяжениям (приблизительно выше 50%) рост длины и глубины сильно увеличивается.

В описанных выше результатах автор применял постоянно выбранные начальные длину ($\sim 4,5$ мм) и глубину ($\sim 0,4$ мм). Для выяснения поведения материала при изменении начальных условий два образца с начальным порезом длиной 7,2 мм и глубиной 0,7 мм растягивались на 50%. На основании полученных данных (рис. 77) проведено сопоставление с уже известным случаем (рис. 75). Длина увеличивается теперь медленнее, чем указано на рис. 75. Неожиданным является изменение глубины трещины. Уже примерно за 30 мин. она достигает величины 1,2 мм, которая затем в течение остального времени наблюдения более не изменяется. Найденное здесь существенное отличие от результатов предшествующих измерений требует объяснения в дальнейшем.

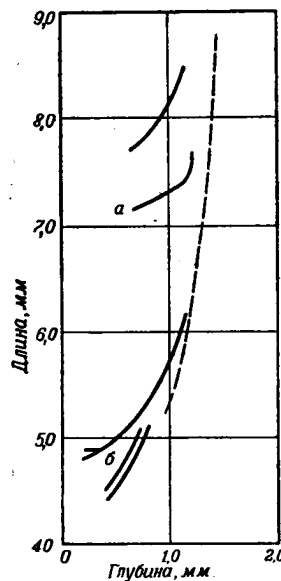
3. Соотношение между длиной и глубиной трещины

Результаты, представленные на рис. 77, приводят к предположению о том, что рост трещин в значительной степени зависит от соответствующих размеров трещины (длины и глубины). Поэтому длинные трещины ведут себя иначе, чем короткие.



Р и с. 78. Фотографии порезов образцов в плоскости пореза, сделанные после различного времени воздействия.

Продолжительность испытания: *a*, *b*, *в* и *г*—0, 20, 38 и 41 мин.; максимальное растяжение 125% (увеличение в 4,5 раза). Граничные линии плоскости разрушения—начальный порез и плоскость разрушения; неповрежденный образец затемнен.



Р и с. 79. Диаграмма длина—глубина при 50%-ном максимальном растяжении.

— экспериментальные кривые;
--- границная; *a* и *б*—взяты из рис. 76 и 77 и соответственно рис. 75.

Для более подробного исследования различные образцы полностью разрезали в плоскости пореза. На рис. 78, *a—г* показаны фотографии тел, полученные после 0, 20, 38 и 41 мин. воздействия при одинаковом (125%-ном) растяжении. «Плоскость разрушения» видна отчетливо. Она имеет во всех (в том числе и в непредставленных здесь) порезах полуэллиптическое очертание. При ближайшем рассмотрении обычно шероховатого полуэллипсоида различают на краю узкую гладкую область. Эта часть получается от нанесенного ножом первоначального пореза. Кроме того, отмечается, что глубина

пореа, измеренная после его нанесения, с некоторым усреднением почти точно совпадает с полученной после разреза образца.

На основании этого можно предположить, что область разрушения в виде полуэллипсоида имеет постоянное отношение большой полуоси к малой (здесь половина длины пореза и соответственно глубины). Поэтому предыдущие результаты были исследованы на сохранение постоянства этого отношения длины к глубине пореза. С этой целью на рис. 79 сопоставлены измерения, проведенные при 50%-ном растяжении. И в указанном случае рассматривались усредненные значения, и экспериментальные точки на график не наносили. Кривая *a* соответствует рис. 77. Кривая *b* соответствует кривой 2 на рис. 76 (или рис. 75). На рис. 79 собран ряд измерений одинаково нагруженных

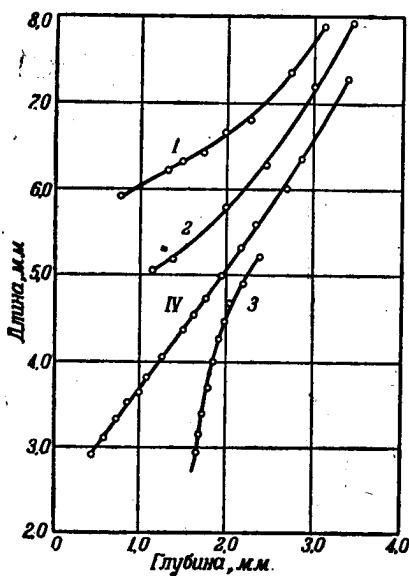


Рис. 80. Пояснение граничной кривой IV.

Кривые 1 и 2 со слишком большой и кривая 3 со слишком малой начальной длиной по мере нагружения приближаются к граничной кривой IV.

образцов, имеющих различные начальные размеры трещин. Как видно из рисунка, все кривые вливаются в одну «граничную кривую», которая нанесена пунктиром. В большинстве случаев при произвольно выбранных начальных условиях экспериментальные кривые сначала располагаются вне граничной кривой. Однако, когда длина и глубина под нагрузкой разрастаются, они сливаются с граничной кривой.

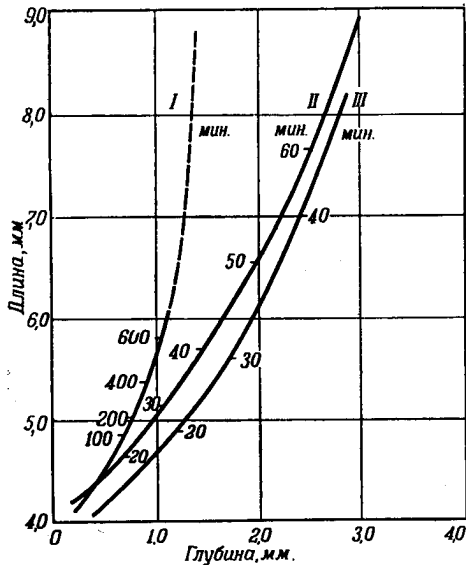
На рис. 79 экспериментальные кривые постоянно начинаются слева от граничной кривой. Для того чтобы получить «истинное» соотношение между длиной и глубиной, описываемое только граничной кривой, требуются значительно большие длины начального пореза на образцах. На рис. 80 нанесены измерения с большими начальными глубинами (кривая 3). Кривая, обозначенная IV, приблизительно идентична граничной кривой. Все другие кривые приближаются к ней. Взаимозависимость здесь очень наглядна. Если начальная длина пореза слишком велика (кривые 1 и 2), тогда длина увеличивается сначала медленнее, чем глубина. Поэтому кривые на диаграмме длина—глубина оказываются выпуклыми книзу. Если начальная глубина пореза чрезмерно велика (кривая 3), тогда в глубину порез растет сначала медленнее, чем в длину. Поэтому кривая 3 — выпуклая вверх. Эти измерения показывают, что граничной кривой достичь не трудно. На граничной кривой, согласно автору, также имеются признаки искривления.

Следует установить, каким образом изменяется положение граничной кривой с изменением воздействия. На рис. 81 представлены результаты исследования для одной и той же резины из НК при 50-, 100- и 110%-ном растяжении. Повторные кривые, как это следует из других, не приведенных здесь измерений, близко совпадают с этими граничными кривыми. Кривая 1 известна уже по рис. 79. Из рис. 81 очевидно, что повышение степени растяжения уменьшает наклон кривой. Таким образом, положение граничной кривой зависит от нагружения.

На рис. 81 отмечено также время (в минутах), которое проходит до достижения соответствующих точек (на диаграмме длина—глубина). Это должно давать лишь приблизительное представление. Однако можно достаточно хорошо определить следующее: для того чтобы длина трещины увеличилась от 5 до 6 мм при 50%-ном растяжении, требуется 500 мин., при

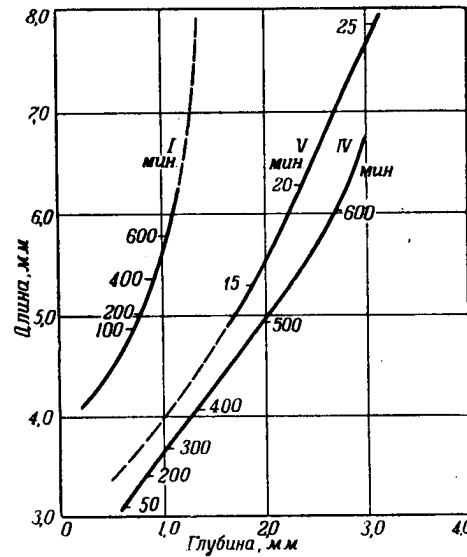
100%-ном — 20 мин., а при 110%-ном растяжении — 10 мин. Соответственно применяемым растяжениям необходимо различное время для получения граничной кривой.

Из рис. 81 видны результаты различных растяжений одного и того же материала. На рис. 82 отражено 50%-ное растяжение резин, различных по



Р и с. 81. Граничные кривые для резин НК.

I, II и III — кривые, измеренные при 50-, 100-, 110%-ном максимальном растяжении; цифры обозначают время воздействия (в минутах).



Р и с. 82. Граничные кривые при 50%-ном растяжении.

I и IV — на НК; V — на вулколлане.

составу. Кривые I и IV относятся к двум резинам из НК, а кривая V — к вулколлану (торговая марка эластомера на основе полиэфира изоцианата). Измерения показывают, что положение граничной кривой в значительной степени зависит от типа материала (каучука).

Результат исследований, описанных в настоящем разделе, можно обобщить следующим образом: по мере нагружения между длиной и глубиной пореза устанавливается соотношение, которое передается граничной кривой. При этом положение граничной кривой на диаграмме длина—глубина зависит от величины нагружения и от типа исследуемого материала.

Наличие экстремальных отношений между нагружением и плоскостью разрушения, определяемой из граничной кривой, в статье не рассматривается.

4. Скорость раздира

Описанные исследования имели целью составить определенное представление о разрастании трещин. Уже на рис. 76 сопоставлен ряд измерений. Однако этим нельзя еще объяснить результаты, отраженные на рис. 77. Таким образом, проблема остается еще нерешенной. Описанные выше исследования дают объяснение связи между длиной и глубиной трещины. К граничной кривой, зависящей от типа материала и нагружения, приближаются все кривые на диаграмме длина—глубина независимо от начальных размеров. Таким образом, чтобы освободиться от влияния начальных размеров трещины, необходимо постоянно оставаться в области граничной кривой.

Для выяснения вопроса о классификации резины в отношении растрескивания следует рассмотреть еще раз рис. 76. Очевидно, что при различных

растяжениях наклон кривых длина—время и глубина—время изменяется. Следовательно, подъем кривой является, повидимому, истинной мерой; его размерность—длина/время. Таким образом, вводят обозначение «скорость раздира» и, чтобы получить удобное число, измеряют ее в $\mu/\text{мин}$. Скорость раздира—вполне наглядная характеристика. При повышенных скоростях раздира трещина растет быстрее, чем при малых. Скорость раздира как мера роста трещины должна, как это сказано в начале раздела, приближаться к скорости раздира, которая изображена соответствующей граничной кривой. При этом, однако, следует принять во внимание еще одно обстоятельство. Для граничной кривой скорость раздира также не является постоянной. Скорость, как это видно из отмеченных на рис. 81 и 82 величин

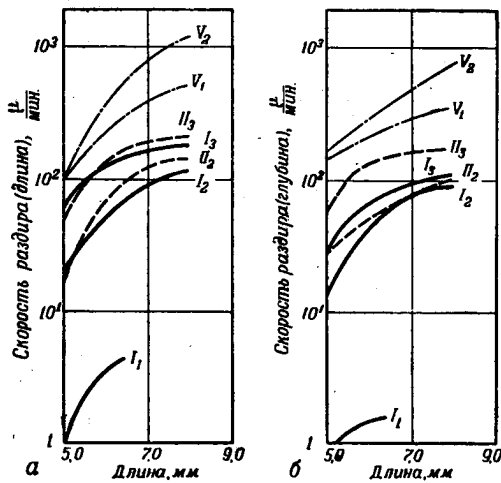


Рис. 83. Зависимость скорости раздира от длины трещины.

I и II —на НК; V —на вулколлане; индексы 1, 2, 3 обозначают 50-, 100- и 125%-ное максимальное растяжение.

77). Для рис. 83 оказалось целесообразнее скорость раздира, измеренную по глубине, представить в зависимости не от глубины трещины, а от длины трещины. Чтобы отчетливо представить большую область измерений, для ординаты выбран логарифмический масштаб. На рисунке ясно видно большое различие между НК и вулколланом. Для исследованного здесь вулколлана (V) скорость раздира примерно на два порядка выше, чем для НК (I и II). Следует отметить, что в статье проведено сравнение для 50- и 100%-ного максимального растяжения. При малых растяжениях, часто встречающихся на практике, отношения могут быть иными.

Точное установление зависимости скорости раздира от растяжения требует большого числа измерений. Кроме того, исследования при небольших растяжениях очень длительны. Так, например, для измерений резины из НК при 50%-ном растяжении (I_1) требуется ~ 14 час. Это время испытания, естественно, можно сократить повышением частоты испытания на машине и изменением температуры испытания (см. ниже раздел 6).

Данные, изображенные на рис. 84, лишь показывают, в какой степени скорость раздира зависит от нагружения. Скорость раздира для трещины длиной 6,5 мм у резины из НК при 50-, 100- и 125%-ном растяжении взята на основе рис. 82. Кривая рис. 84 также должна проходить через нулевую точку. Из положения этих четырех точек видно, что скорость раздира (по длине и ширине) с повышением растяжения возрастает сначала медленно, а затем очень быстро. Результаты, полученные также и со специальным

времени, в общем увеличивается с длиной пореза, а также и с его глубиной. Таким образом, при оценке мы должны принимать во внимание следующее: во-первых, проводить измерения только в области, приближающейся к граничной кривой для данного типа материала и величин воздействия; во-вторых, постоянно указывать длину трещины, для которой рассчитывается скорость раздира.

Благодаря введению скорости раздира можно сравнивать различные материалы при различных нагружениях. Подобное сопоставление дано на рис. 83,а и 83,б. При этом отдельные значения получаются, как уже упоминалось, из наклона кривых (также путем дифференцирования) на диаграммах длина—время и глубина—время (например, рис. 75, 76 и

сортом НК, имеют значение для всех других случаев. Поэтому при эксплуатации эластомеров следует по возможности применять более низкие растяжения.

На рис. 83 отмечается большое различие между кривыми I, II (НК) и V (вулколлана). Для того чтобы получить более подробные сведения об этом, образцы были разрезаны перпендикулярно плоскости растрескивания. Фотографии воспроизведены на рис. 85, а и 85, б, причем на рис. 85, а показан разрез на образце из НК. Наблюдается стремление трещин разветвляться (малая скорость раздира). Совсем по-иному выглядят вулколлановые об-

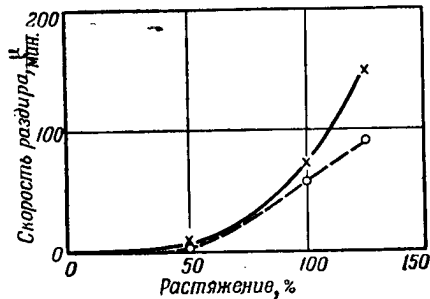


Рис. 84. Сопоставление скорости раздира и растяжения для резины из НК.

Длина трещины 6,5 мм; x — скорость раздира трещины по длине; o — скорость раздира трещины по глубине.

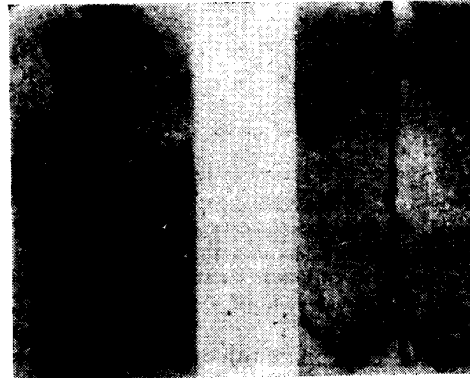


Рис. 85. Фотографии испытанных образцов, разрезанных перпендикулярно плоскости растрескивания.

а—НК; б—вулколлан (увеличенная в 10 раз).

разцы (рис. 85, б). Здесь проходит гладкая трещина (большая скорость раздира) без каких-либо разветвлений поперек образца. Несомненно, что тип наполнителя и степень смачивания высокополимера определяют процесс разрастания трещины. Обе фотографии указывают на то, что величина скорости раздира для различных материалов в основном зависит от их структуры.

С введением скорости раздира в качестве характеристики достигается возможность делать соответствующие выводы.

5. Ширина трещины

В предыдущих разделах подробно рассмотрены изменения длины и глубины трещины. Однако трещина является трехмерной. Таким образом, отсут-

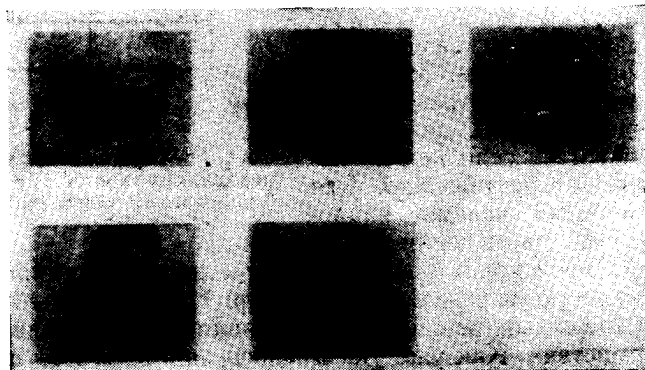


Рис. 86. Полость трещины (ширина трещины) при увеличении растяжения.

а, б, в, г, д—25-, 50-, 75-, 100- и 125%-ное растяжение.

ствует характеристика ширины трещины. Измеримую ширину трещины можно отмечать лишь тогда, когда надрезанный образец подвергнут растяжению (трещина зияет). На рис. 86, *a—d* показаны образцы, подвергавшиеся растяжению (до 125%-ного). Соотношения измерений воспроизведены графически

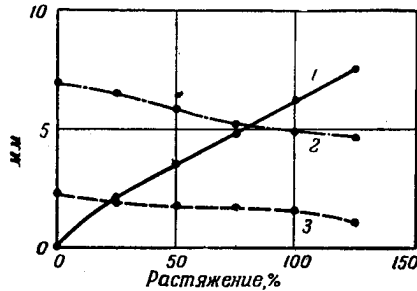


Рис. 87. Зависимость размеров трещины (сфотографированной на рис. 86) от растяжения.

1 — ширина; 2 — длина; 3 — глубина.

ческих соображений производится вычисление силы, действующей в данной точке трещины. В дальнейшем можно было бы всегда вместо длины или глубины трещины давать ее ширину, так как эти три величины зависят одна от другой.

6. Наблюдения и замечания о направлении трещины, температуре, частоте и напряжении при растяжении

Во всех обсуждавшихся ранее случаях начальный порез наносился перпендикулярно направлению растяжения и вели наблюдения за дальнейшим разрастанием такой трещины. В отличие от этого на рис. 88, *a* и 88, *б* представлены результаты измерения образцов, в которых порез наносился также параллельно направлению растяжения. Из рисунка видно большое различие в дальнейшем разрастании трещины у обоих образцов. За время наблюдения при 100%-ном растяжении длина растет едва заметно, а глубина вообще не изменяется, если порез направлен параллельно растяжению. Для трещин с различными углами наклона к направлению растяжения также наиболее быстро происходит разрастание при перпендикулярном направлении¹⁾. С этим согласуются данные о том, что при обычных испытаниях на изгиб (без начальной трещины) трещины всегда появляются перпендикулярно к направлению воздействия. Как уже указывалось, при этом имеются только ми-

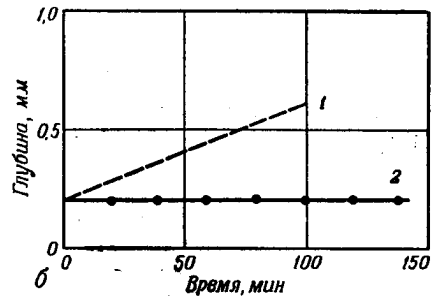
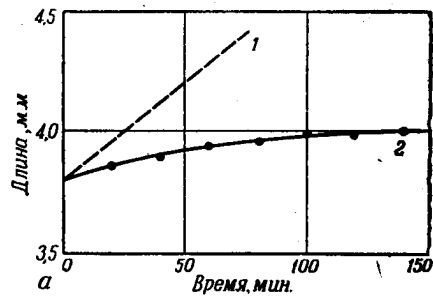


Рис. 88. Изменение во времени трещин, перпендикулярных 1 и параллельных 2 направлению растяжения.

¹⁾ Предварительные замеры (насколько возможно) показали, что для взятых образцов угол 60° к направлению растяжения сообщает особенно большую скорость раздира.

кроскопические и субмикроскопические неправильности (отклонения) в разрастании трещин.

Все исследования были проведены при комнатной температуре, т. е. температуре окружающей образец среды. Известны различные работы [1, 2, 4, 5], касающиеся зависимости разрастания трещин от температуры среды. Исследована температура (в равновесном состоянии), которая развивается при динамических воздействиях внутри образцов. Температура внутри образца с увеличением растяжения повышается. Значения, найденные в результате измерений при помощи термопары, приведены в таблице.

Помимо возрастания температур при увеличении растяжения, таблица показывает, что в образцах толщиной 9 мм устанавливаются более высокие температуры, чем в образцах толщиной 6 мм. Этот результат легко предвидеть. В образце толщиной 9 мм, имеющем почти на 50% больший объем, развивается больше тепла. С приростом 50% толщины пластины поверхность ее увеличивается незначительно, поэтому излучение остается приблизительно неизменным. Дальнейшее разрастание трещины (а также и скорости раздира) зависит

от температуры окружающей среды и температуры внутри образца. Результирующая температура в непосредственной близости к трещине измеряется с большим трудом.

Все измерения проводились при частоте 4 гц. Влияние частоты испытания на результаты измерения отмечалось ранее [5]. На основании измерений температуры внутри образца автором установлено, что повышение частоты вызывает подъем температуры, а следовательно, и изменение скорости раздира.

В статье изложен вопрос только об удлинениях, которым были подвергнуты образцы. Это объясняется тем, что удлинение можно особенно легко и точно измерить. Возможно, было бы более правильным вместо этого указывать применяемые напряжения. Однако определить напряжение значительно труднее. При растяжении эластичных материалов сила, необходимая для создания какого-либо удлинения, изменяется в течение времени наблюдения. В этом случае наблюдаются релаксационные процессы. На основании изложенного автор не дает значений E (модуля упругости), вычисленных из напряжения и удлинения, несмотря на постоянные тщательные замеры силы и поперечного сечения образца (также в нагруженном состоянии).

7. Детали проведения испытания на растрескивание

Для пояснения материала, изложенного в предыдущих разделах, сообщаются некоторые дополнительные данные о процессе испытания.

Имеется много работ, касающихся влияния формы ножа или иглы [6]. При тщательном рассмотрении каждого (из показанных на рис. 78) пореза отчетливо обнаруживается гладкая поверхность над шероховатой плоскостью разрушения. Она является результатом перехода из стадии начальной трещины в область зернистой плоскости разрушения. Плоскости разрушения разрастаются в форме полуэллипсоида. При этом в дальнейшем рост не зависит от начального пореза.

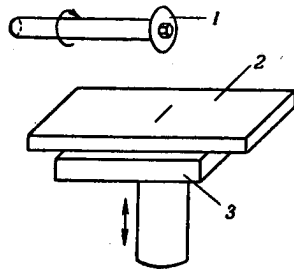
Эти данные получены автором уже из рассмотрения разреза трещин. Однако начальный порез был нанесен также при помощи приспособления,

ТЕМПЕРАТУРЫ ВНУТРИ ОБРАЗЦОВ
ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Растяжение, %	Температура при толщине образца, °C	
	6 мм	9 мм
25	43	—
50	58	—
100	70	85
110	75	90
125	80	—

схематически показанного на рис. 89. Образец укреплен на столе, который можно приближать к ножу. Порез, таким образом, особенно легко осуществляется и определяется. В результате применения этого аппарата были найдены те же значения скорости раздира, что и с устройством, показанным на рис. 71.

Как уже указывалось в разделе 1, размеры зажато образца составляли $80 \times 25 \times 6$ мм. Естественно, при одинаковой длине зажато образца была изучена также величина других измерений. Следует стремиться выбирать размеры таким образом, чтобы скорость растрескивания не зависела от формы образца. Это условие надежно обеспечивается тогда, когда длина трещины мала по сравнению с шириной образца и глубина трещины мала по сравнению с толщиной образца. Описанной работой показано, что увеличение ширины образца от 25 до 45 мм не приводит к изменению скорости раздира.



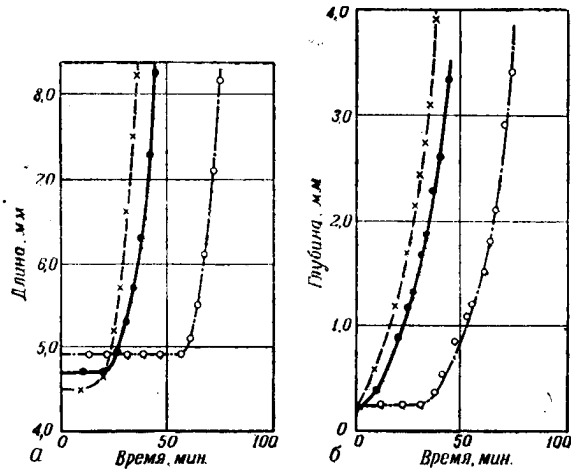
Р и с. 89. Приспособление для нанесения пореза.
1—нож; 2—образец; 3—стол.

Для рассматриваемых случаев (длина трещины не превышала 9 мм) достаточна ширина 25 мм. Более затруднителен вывод о подходящей толщине образца. При исследовании глубины трещины до ~ 3 мм следует предположить, что изменение толщины образца от 6 до 9 мм уменьшит скорость раздира. При рассмотрении вышеприведенной таблицы оказывается, однако, что увеличение толщины образца приводит к повышению температуры. Повышение температуры вызывает увеличение роста трещин резин из НК [1]. Поэтому измерения на образцах толщиной 9 мм дали более высокие скорости раздира. Автор считает выбор толщины образца 9 мм более подходящим. В этом случае глубина трещины (при достижении размера ее до 3 мм) составляет $\frac{1}{3}$ общей толщины образца. О влиянии длины образца между зажимами [1] указывалось (рис. 70). В установке для описанных опытов (рис. 73) полоски зажимаются без изгиба. Несмотря на это, вследствие «пластического удлинения» эластомеров длина образца при нагружении неизбежно увеличивается. При возвращении в исходное положение образец дает незначительный изгиб (подобно изображенному на рис. 69, б). Указанное влияние исследовано более подробно. Для этой цели один образец после каждого нагружения в течение 1 мин. разгружали и измеряли, тогда как другие образцы оставляли в испытательной машине в течение 15 мин., до окончательного их снятия. При одном и том же общем времени испытания в тех же условиях образец, подвергавшийся более частым нагружениям, показывает несколько более высокую скорость раздира (небольшое различие в максимальном удлинении). Однако это незначительно влияет на результаты и поэтому не принимается во внимание.

Почти при всех обсуждаемых в настоящей работе измерениях (за исключением указанного на рис. 87) глубина трещины определялась при помощи микроскопа, как показано на рис. 72. Этот метод вполне пригоден для образцов в виде полосок. Однако указанным методом трудно измерить глубину трещины в изделии, например шине. Чтобы можно было привести данные по глубине трещины и в этом случае, был изготовлен «глубинный зонд». Микrometer позволяет отсчитать путь (АВ на рис. 72), который проходит зонд под постоянным давлением пружины. При произвольном замере рядом с трещиной наблюдается проникновение зонда в неповрежденную соседнюю поверхность образца. Этот путь при измерении вычитают. Удалось достигнуть довольно хорошего совпадения показаний прибора с измерениями при помощи микроскопа.

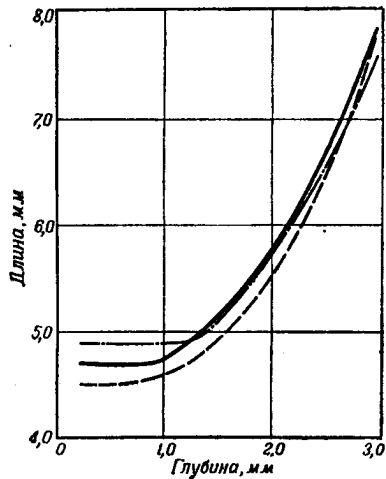
Растрескивание каким-либо образом непременно изменяется и при хранении материала, но эта зависимость автором подробно не исследовалась. Испытания образцов из НК начинались, однако, не ранее чем спустя 48 час. после вулканизации.

Автор описывает пример испытания трех образцов одинаковых резин из вулколлана, причем исследованный сорт вулколлана отличается от сорта

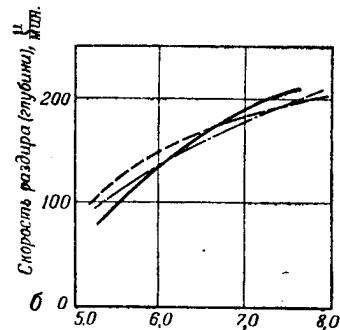
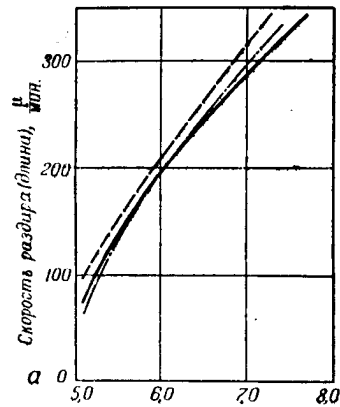


Р и с. 90. Зависимость длины и глубины трещины от времени воздействия.

образца, указанного кривой V (рис. 83). На рис. 90, а и 90, б дана зависимость длины и глубины трещины от времени нагружения. Две кривые близки одна к другой, третья удалена от них. Это различие исчезает на диаграмме длина—глубина (рис. 91). Более 5 мм длины и 1,3 мм глубины все три кривые имеют одинаковый характер, так как «вливаются в граничную кривую». Причину различного поведения кривых увидеть также легко: начальная длина трех порезов неодинакова. Из кривых рис. 90, а и 90, б путем дифференцирования



Р и с. 91. Диаграмма длина—глубина.



Р и с. 92. Зависимость скорости раздира от длины (мм) трещины.

найлены кривые рис. 92, а и 92, б. При этом целесообразно сначала ограничиться областью граничной кривой. Скорость раздира, таким образом,

получают как величину, принятую для оценки дальнейшего разрастания в зависимости от длины (а также глубины по рис. 91). Как показывают рис. 92, *а* и 92, *б*, все три образца вулколлана дают довольно хорошее совпадение скорости раздира.

8. Перспективы исследования

В различных разделах этой работы получены хорошо воспроизводимые измерения по разрастанию трещин. Скорость раздира введена как величина, удобная для оценки. При этом имеется возможность проведения надежных серийных испытаний. При серийных испытаниях вместо микроскопа для оценки глубины трещины применяется глубинный зонд.

В описании проведенных опытов представляющиеся возможности, однако, не исчерпываются. После нахождения пригодного метода необходимо исследовать зависимости, имея в виду, что скорость раздира должна быть связана с другими характеристиками эластомеров.

Чисто качественная зависимость уже получена. Так, из рис. 85 видно, что обусловленное структурой высокополимера разветвление трещин приводит к уменьшению скорости раздира. Сильно влияет на результаты измерения изменение наполнителя. Примером являются положения граничных кривых *I* и *IV* на рис. 82, а следовательно, и скорость раздира, которая изменяется только с изменением типа наполнителя при прочих равных характеристиках состава вулканизата.

Также можно прийти и к количественным показателям. Прежде всего, кажется вполне вероятным искать зависимость между скоростью раздира и модулем упругости *E*. Трудности, возникающие при точном измерении *E*, уже рассмотрены в разделе 6. На основе предыдущих исследований автор утверждает, что положение граничной кривой и величина скорости раздира зависят от *E*. Точных данных пока еще не получено. Нахождение этой зависимости—задача дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buist J. M., *Trans. I R I*, **29**, 72, 1953.
2. Newton R. G., Scott J. R., *J. Rubb. Res.*, **16**, 245, 1947.
3. Buist J. M., Williams G. E., *Trans. I R I*, **27**, 209, 1951.
4. Holt W. Tr., Knox E. O., *Rubb. Age*, **60**, 689, 1947.
5. Rainier E. T., Gerke R. H., *Ind. Eng. Chem., analyt. Edit.*, **7**, 368, 1953.
6. Buist J. M., Powell E. F., *Trans. I R I*, **27**, 49, 1951.

Перевод А. Лукомской.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Под редакцией канд. хим. наук *М. И. Лапшина*

Использование прудов для очистки сточных вод металлургических заводов.
Griffith Ch. R., Sewage Ind. Wast., 27, № 2, 180—189, 1955.

Об использовании прудов для очистки сточных вод опубликован ряд работ; новым в настоящей статье является установление возможности очистки в прудах промышленных сточных вод, содержащих эмульсии масел, отработанные кислоты и щелочи.

В настоящей статье рассматриваются сточные воды, сбрасываемые авиационным и автомобильным заводами, имеющими сходный технологический процесс, включающий в основном операции по резанию и шлифовке стали, а также по отделке и сборке деталей. Характеристика, источники образования и системы канализаций, в которые сбрасываются сточные воды, приведены в табл. 1.

Таблица 1

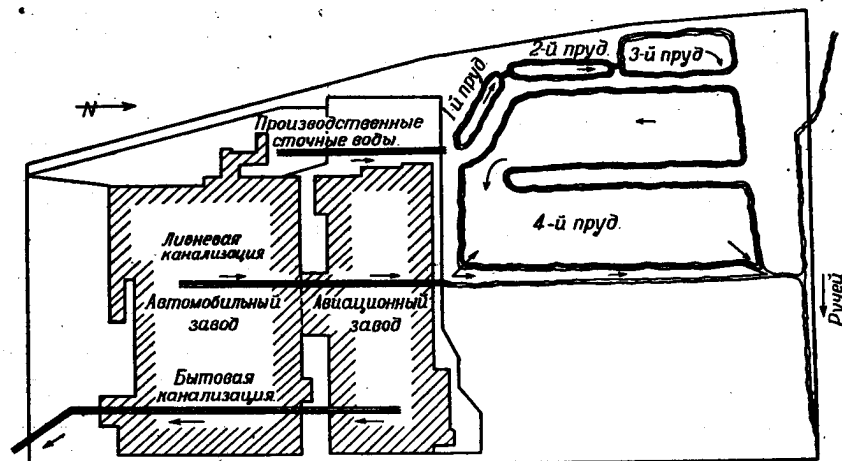
Характеристика сточных вод (содержащиеся в них примеси)	Источник образования	Система канализации, в которую сбрасываются сточные воды
Мыла и щелочные моющие средства	Промывные операции	Производственная
Кислоты	Обработка поверхностей изделий	»
Масла минеральные	Утечка из аппаратов, шлифовка, сброс стружки	»
Масла эмульгированные	Резание, шлифовка и другие	»
Растворители эмульгированные	Очистка поверхностей изделий	»
Краски	Окраска изделий распылением	»
Котельный шлам	Котельная и водоподготовка	»
Прочие кислые стоки	Дренаж из-под штабеля угля	»
Отходы гальванических процессов	Цианидные и хромовые покрытия	Производственная и бытовая
Бытовые сточные воды	Заводские комнаты отдыха и кафетерий	Бытовая
Охлаждающие воды	Различные производственные процессы	Ливневая
Ливневые воды	Корпуса и территория	»

Два заводских корпуса и электростанция обслуживаются тремя отдельными канализационными сетями, что позволяет разделять сточные воды. Это разделение производится в соответствии с характером сточных вод исходя из удобств эксплуатации и соображений экономического порядка (см. рис. 93).

Все производственные сточные воды с двух заводов сбрасываются через главный коллектор в 1-й пруд. За рассматриваемый период (16 мес.) расход сточных вод, поступавших в 1-й пруд, составлял в среднем 45—56 м³/час;

теоретическое время пребывания сточных вод в 1-м пруду достигало ~ 3 суток (фактически оно было меньше). За время пребывания сточных вод в 1-м пруду содержащиеся в них масла всплывали на поверхность, а тяжелые грубодисперсные примеси осаждались на дно. На выходе сточных вод из первого пруда установлена полупогруженная доска, задерживающая отделившиеся масла и другие всплывающие примеси. Последние собираются при помощи трубы с прорезями и перекачиваются в цистерны; эти масла и примеси находили применение.

Концентрация масел в стоке, поступающем в 1-й пруд, в среднем равная 2543 мг/л , на выходе из этого пруда составляла $92,2 \text{ мг/л}$, соответственно концентрация тонущих грубодисперсных примесей снижалась с 1484 до 79 мг/л ,



Р и с. 93. Схема очистки сточных вод.

снижение БПК (биохимическое потребление кислорода) составляло в среднем $74,2\%$.

2-й пруд подобен 1-му как по форме (размерам), так и по характеру выполняемых функций. Однако относительный эффект очистки сточных вод в нем значительно ниже. На выходе из него концентрация в воде масел в отдельных случаях снижалась до $1,8\%$ (от первоначальной концентрации их в сточной воде), тонущих грубодисперсных примесей до 2% , БПК до $9,5\%$. Аналогичное устройство сооружено в нем и для сбора всплывающих масел; однако в настоящее время оно бездействует и не будет использовано до того момента, пока 1-й пруд не будет выключен из работы для его очистки.

По проекту предусмотрена очистка прудов при помощи ковша.

Как показывают анализы, в 1-м пруду за один рабочий день отлагается 2 т сухого вещества, во 2-м за это же время $< 45 \text{ кг}$. В связи с этим предполагается чистить 1-й пруд один раз в 5 лет, а 2-й — не чаще одного раза в 25 лет.

Вода из 3-го пруда в 4-й подается сифонным переливом. Благодаря этому обеспечивается аналитический контроль за ходом очистки сточных вод и создаются лучшие условия для их аэрации.

Площадь 3-го пруда составляет $\sim 0,4 \text{ га}$. Расчетное время пребывания в нем сточных вод 96 час. Интенсивность аэрации воды, поступающей из 2-го пруда в 3-й, выше, чем интенсивность ее аэрации при перетекании из 1-го пруда во 2-й. Кроме того, поверхность 3-го пруда вдвое больше поверхности предыдущих (глубина 3-го пруда в ~ 4 раза меньше глубины первых). В результате этих обстоятельств в 3-м пруду создаются условия для большего насыщения воды кислородом и для протекания в нем некоторых аэробных

процессов. Характером кислородного режима работа 3-го пруда отличается от работы двух предыдущих.

В воде, выходящей из 3-го пруда, концентрация масел снижается до 0,6%, тонущих грубодисперсных примесей—до 0,7%, БПК—до 6,9% от первоначальных.

В 4-м пруду, занимающем площадь $\sim 4,5$ га, происходит дополнительная аэрация сточных вод. Теоретическое время пребывания в нем сточных вод составляет 40 суток. Для направления сточных вод от места впуска к выпуску в ручей пруд перегороден перемычкой. Сброс сточных вод из пруда производится через водослив.

В зависимости от концентрации растворенного в воде кислорода, в выходящей из пруда воде при переливе через водослив может происходить как ее аэрация, так и деаэрация. На выходе из пруда имеется устройство для задержания всплывающих водорослей, промасленной грязи и крупных отходов, попавших в канализацию. Спуск и промывку пруда можно производить при помощи двух щитов.

Сточные воды, выходящие из 4-го пруда, освобождаются на 99,5% от масел, содержащихся в воде, поступающей в 1-й пруд, и на 99,2%—от тонущих грубодисперсных примесей; БПК снижается на 97,9%.

Ручей, принимающий сточные воды, настолько мал, что в сухую погоду сток, выходящий из 4-го пруда, составляет 80% от расхода воды в ручье. На расстоянии $\sim 0,8$ км от места сброса сточных вод этот ручей впадает в небольшую речку. Последняя в меженный период, т. е. при наименьшем расходе воды, отличается низкой концентрацией растворенного кислорода, доходящей иногда до 0,5 мг/л. При впадении в эту речку указанного ручья условия кислородного режима в ней улучшаются, и концентрация растворенного кислорода оказывается достаточной для поддержания жизни рыб.

Ливневые воды обычно сбрасываются непосредственно в ручей, однако летом они отводятся в 4-й пруд; вследствие этого расход воды на водосливе из 4-го пруда повышается до 23—45 м³/час.

К моменту окончания проекта второго завода были собраны данные о различных методах очистки рассматриваемых сточных вод. В связи с удовлетворительной работой системы прудов на протяжении нескольких лет было принято окончательное решение об их расширении. Из числа многих других предлагавшихся методов, имевших отдельные преимущества (быстрое разрушение эмульсий, меньший объем сооружений), ни один не давал требуемого эффекта очистки, в результате которой при минимальной стоимости сооружений получалась бы сточная вода надлежащего качества (по величине щелочности, pH и концентрации растворенного кислорода).

Данные анализов, собранные за период эксплуатации прудов, свидетельствуют о высоком качестве выходящих из них сточных вод и о значительно меньшей строительной и эксплуатационной стоимости по сравнению с другими предлагаемыми вариантами.

Объем сооруженных прудов рассчитан на возможно максимальный сброс сточных вод в будущем. За истекший же период сброс сточных вод ни по одному из заводов не достигал своего максимума.

Данные наблюдений над различными прудами позволяют установить степень очистки сточных вод на различных площадях за определенные интервалы времени. На основе этих данных, в случае надобности, можно рассчитать минимальный объем прудов.

Важное значение в процессе очистки сточных вод имеют конструкция, форма и размер сооружений. Большие одинарные пруды оправдывают себя в тех случаях, когда не возникает необходимости в удалении всплывающих примесей. При наличии же последних лучший эффект очистки достигается в результате устройства серии отдельных прудов, в которых удается задержать даже те количества масел, с которыми сточные воды могут поступать на

сооружения доочистки. Однако при такой планировке прудов снижается степень аэрации воды в результате ветров и образования волн. Поэтому там, где небольшие пруды используются в качестве первичных отстойников, их поверхность покрывается слоем масел, создающих условия для возникновения анаэробных процессов. Это, в частности, было характерно для 1-го пруда, когда в него поступали бытовые сточные воды. В условиях же нормальной (описанной выше) работы запах, возникающий при наличии анаэробных процессов, не обнаруживался. Это свидетельствует об отсутствии больших количеств органических примесей в сточных водах. Нагрузка на 1 га площади прудов (отнесенная к глубине 0,3 м) достигала 13,5 кг/сутки БПК.

К преимуществам рассматриваемой системы (с рядом последовательных прудов) следует отнести предусмотренную возможность аэрации сточной воды при переливе ее из одного пруда в другой; по произведенным анализам в последнем пруду минимальная концентрация растворенного кислорода достигала 6,4 мг/л, тогда как в системе до переоборудования концентрация его снижалась до 1 мг/л (анализы проводили в зимние месяцы, когда биологическая активность была понижена).

В холодные месяцы величина БПК стока из последнего пруда несколько увеличивается, не превышая, однако, допустимых (по условиям спуска) пределов.

Использование прудов для целей очистки сточных вод часто ставят в зависимость от климатических условий. Однако штат Индиана, где проводили настоящие наблюдения, имея значительные колебания температуры воздуха, показывает пример удачной работы системы прудов в условиях среднего пояса. Успешное использование системы прудов в Северной Дакоте должно способствовать преодолению до сих пор существующего скептицизма в отношении данного вида очистки сточных вод.

Сущность очистки рассматриваемых сточных вод (т. е. разрушение эмульсий и снижение БПК) является результатом процессов хлопьеобразования и биохимических процессов, протекающих в основном под действием водорослей. Как показали опыты, хранение сточной воды в сосуде приводит к снижению ее мутности и к снижению концентрации масел и тонущих грубодисперсных примесей. Для рассматриваемых сточных вод временем, достаточным для потребного снижения концентрации масел и тонущих грубодисперсных примесей, можно считать 5—8 суток; при этом наряду с повышением концентрации растворенного кислорода повышается и мутность воды. Более длительное хранение сточной воды способствует снижению БПК, но не вызывает каких-либо других изменений ее качества.

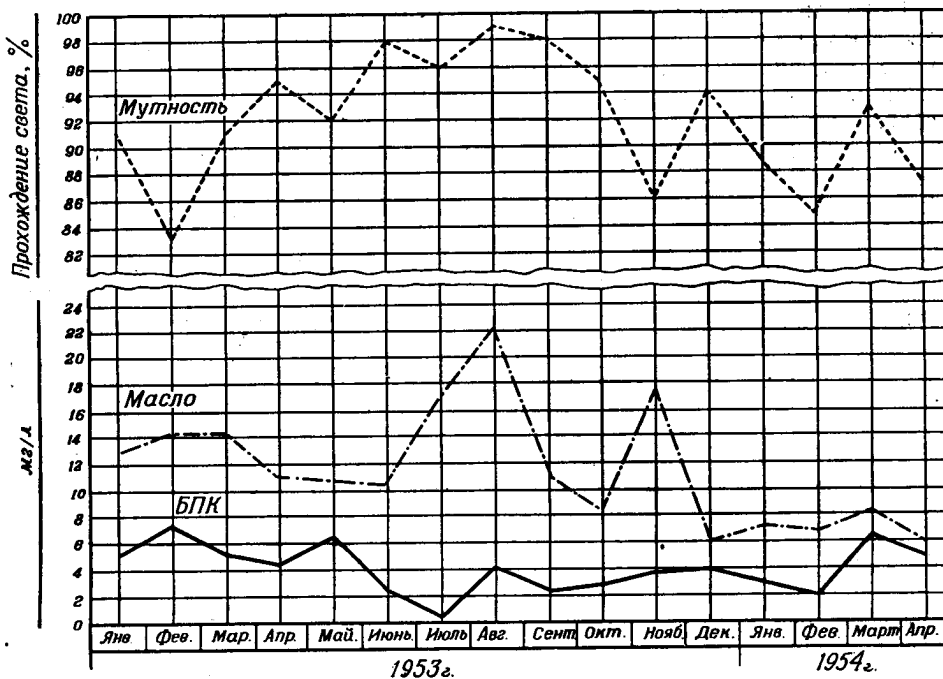
Так как водоросли играют существенную роль в процессе очистки сточных вод, необходимо создавать оптимальные условия, обеспечивающие их развитие. В системах прудов, где концентрация питательных веществ недостаточна, развитие водорослей замедляется; при этом возможно их отмирание, в результате чего может возрасти БПК сточных вод.

При изменяющейся нагрузке сточных вод на пруды необходимо предусмотреть возможность ее регулирования за счет рециркуляции сточных вод и децентрализации впуска их в пруд с целью лучшего распределения.

В рассматриваемой системе предусмотрена возможность спуска в пруды вод, используемых на заводе для целей охлаждения (охлаждающих вод). Спуск этих вод в пруды позволяет регулировать время пребывания в них сточных вод и служит для разбавления и интенсификации процессов очистки. В среднюю часть 4-го пруда можно подавать часть или все количество охлаждающих вод. Благодаря этому скорость потока во второй половине 4-го пруда, в которой может оказаться недостаточное количество питательных веществ, увеличивается и время пребывания в ней сточных вод уменьшается. Это в свою очередь способствует нормальному развитию водорослей.

Образующиеся на заводах сточные воды от цехов гальванических покрытий подвергали очистке на специальной установке путем обработки их хлором и сернистым ангидридом; предусмотрена также возможность осаждения содержащихся в них примесей химическим путем. Очищенные стоки этих цехов сбрасываются в городскую канализационную сеть, но предусмотрена возможность спуска их и в пруды.

Ежемесячно работники химической лаборатории производили отбор и анализ проб сточных вод. Данные о величине БПК были получены со станций



Р и с. 94. Изменение мутности, концентрации масел и БПК очищенного стока.

очистки бытовых сточных вод Форт—Вейна. Анализы сточных вод, поступающих в пруды, проводили в течение 10 мес. и выходящих из системы прудов проводили в течение 16 мес.

Анализы сточных вод, поступающих в пруды, содержат ошибки, присущие разовому отбору проб; анализы сточных вод, выходящих из прудов, довольно типичны для данного состава и разбавления их в прудах. Повышенные концентрации примесей в одновременных сбросах обычно выравнивались в 3-м пруду.

Изменения величин БПК, мутности и концентрации масел в очищенном стоке по месяцам года даны на рис. 94.

Из приведенных кривых видно, что концентрация масел в очищенном стоке довольно постоянно поддерживается на уровне < 15 мг/л; исключение составляют три пробы (июль, август, ноябрь 1953 года). При анализе проб, отобранных в июле и августе, допущены ошибки при взвешивании колб; последние взвешивали прежде, чем был отогнан весь растворитель. Ноябрьская проба дает плохие результаты вследствие сброса с водой из прудов водорослей. Этот фактор необходимо учитывать как влияющий на процесс очистки.

Кривые взвешенных веществ (мутность) показывают высокие значения концентрации последних в периоды ливней и массового развития водорослей (рис. 94). Высокие концентрации их не могут вызывать серьезных осложнений

при сбросе сточных вод из прудов, так как они обычно совпадают с периодом паводков.

Наиболее низкие значения БПК соответствуют месяцам с большим количеством солнечных дней. Однако и в другие месяцы года БПК не выходило из допустимых пределов.

Мутность и БПК находятся в прямой зависимости, как это видно из сопоставления кривых (рис. 94), минимальные значения они имеют в летние месяцы, что очень существенно, так как в этот период расход воды в водотоке уменьшается.

Вряд ли можно ожидать полного совпадения кривых в последующие годы, так как опыты проводили при различных метеорологических и температурных условиях. Можно, однако, с уверенностью сказать, что при любых указанных выше условиях выходящий из прудов сток будет удовлетворять требованиям, предъявляемым при сбросе его в водоем.

В табл. 2 приведены средние данные об эффективности работы старой системы очистки сточных вод завода (существовавшей до 1950 года) и созданной в результате ее реконструкции (расширения и углубления прудов) современной системы.

Таблица 2

СРЕДНИЕ ДАННЫЕ АНАЛИЗОВ СТОЧНЫХ ВОД, СБРАСЫВАЕМЫХ ИЗ СТАРОЙ (1950 г.) И НОВОЙ (1953—1954 гг.) СИСТЕМЫ ПРУДОВ

Показатели	Система	
	старая	новая
Температура, °С	15	12,5
Растворенный кислород:		
мг/л	3,6	10,5
% насыщения	35,2	99,5
БПК, мг/л	7,4	4,2
Цвет	Слабо желтая	Бесцветная
Мутность (% прохождения света)	96,2	92,0
Запах	Сероводородный	Слабый затхлый
pH	7,43	8,37
Щелочность:		
по фенолфталеину, мг/л CaCO ₃	0	23
по метиловому оранжевому, мг/л CaCO ₃	163	249
Грубодисперсные примеси:		
общее количество, мг/л	19	12
летучие, мг/л	6	5
Масла, мг/л	7,1	11,5

Данные, приведенные в табл. 2, показывают заметное улучшение работы системы очистки после ее реконструкции. Более длительное время пребывания сточных вод в прудах и более активная деятельность водорослей являются причинами повышения концентрации растворенного в воде кислорода и понижения БПК. Увеличение глубины прудов (старый пруд имел глубину ~ 0,3 м) изменило цвет воды. Причины повышения мутности не установлены. Вследствие повышения концентрации растворенного в воде кислорода исчез сероводородный запах и соответственно этому возросло значение pH. В связи с использованием на заводе грунтовой воды увеличилась общая щелочность. Увели-

чение глубины прудов уменьшило степень размывания дна, что вызвало снижение концентрации грубодисперсных примесей. У выпуска из старого пруда зеркало воды было покрыто слоем ряски, который, прорываясь, несколько увеличивал концентрацию грубодисперсных примесей в выходящем из пруда стоке. Та же самая ряска представляла собой прекрасный фильтр, снижавший концентрацию масел в стоке из старого пруда. Посев ряски в системе новых прудов не имел успеха: ряска за время проведения строительства исчезла. После обнаружения и исправления вышеуказанных аналитических ошибок, допущенных при взвешивании проб до отгонки растворителя, исправленное среднее значение концентрации масел в стоке, выходящем из новой системы прудов, оказалось равным 7,2 мг/л, что совпадает с их концентрацией в стоке, выходящем из старой системы прудов.

Таблица 3

ДАННЫЕ О РЕЖИМЕ МЕСТНЫХ ВОДОТОКОВ

Показатели	Ручей		Речка
	выше выпуска сточных вод	ниже выпуска сточных вод	
Температура, °С	8,5	13	15
Растворенный кислород:			
мг/л	9,2	10,7	3,0
% насыщения	75,9	98,5	30,0
БПК, мг/л	4,7	5,9	4,4
Мутность (% прохождения света)	84	87	90
рН	7,88	8,31	7,84
Щелочность:			
по фенолфталеину, мг/л	0	20	0
по метиловому оранжевому, мг/л	242	230	297
Грубодисперсные примеси:			
общее количество, мг/л	22	23	17
летучие, мг/л	6	9	5
Хлориды, мг/л	40,8	32,6	33,5

В табл. 3 представлена характеристика местных водотоков. Пробы воды из речки были отобраны выше слияния ее с ручьем, в который сбрасываются сточные воды из прудов. Концентрация растворенного в воде кислорода в речке временами снижалась до 0,5 мг/л и только в результате впадения в нее ручья создавались условия, необходимые для жизни рыб. БПК в ручье ниже места сброса сточных вод было равно 5,9 мг/л и превышало (БПК) выше места впадения их на 1,2 мг/л и на 1,7 мг/л БПК сбрасываемых сточных вод; несоответствие данных можно отнести за счет ошибок при отборе проб, а, кроме того, на результатах анализа могли сказаться загрязнения, вносимые в ручей стоками из септик-тенков (сооружения для разложения осадков сточных вод). Применение прудов для очистки сточных вод расширяется, поэтому вопросы их проектирования и устройства становятся весьма актуальными. Отрицательное отношение к прудам в прошлом основывалось на неудовлетворительном проектировании и плохой эксплуатации сооружений. Пруды рассматривались как резервуары для временного накопления сточных вод перед сбросом их в водоемы или перед подачей на биофильтр; при этом не придавали никакого значения протекающим в них биохимическим и химическим процессам, могущим коренным образом повлиять на состав примесей сточных вод. Таким образом, пруды, хотя они и не могут быть рекомендованы для очистки всех видов

промышленных сточных вод, были несправедливо забыты. Пруды требуют площадей значительно больших, чем при применении других методов очистки сточных вод. При правильно составленном проекте, рассчитанном на их минимальный объем, устройство прудов может оказаться экономически вполне выгодным.

Пруды защищают водоемы от единовременных сбросов в них вредных примесей, позволяя за счет разбавления снизить их токсичные концентрации до величин, допустимых при сбросе сточных вод в водоемы. Органы охраны водоемов интересуют не средние данные, полученные в результате очистки сточных вод, а те, которые могут быть при наихудшей эксплуатации системы очистки. Это вызвано тем, что сброс в водоемы примесей в токсичных концентрациях хотя бы в течение только одного дня в году может повести к массовой гибели в нем рыб. В этом отношении пруды имеют значительные преимущества перед другими видами очистки сточных вод.

Предприятия, заинтересованные во вторичном использовании воды, могут рассматривать пруды как надежный резерв для противопожарных целей и водоснабжения.

Перевод С. Конобеева.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ЖУРНАЛОВ

Anal. Chem.	Analytical Chemistry
Ang. Chem.	Angewandte Chemie
Brennst.	Brennstoff-Chemie
Brit. Plast	British Plastics
Chem. Průmysl.	Chemický Průmysl
Chem. Techn.	Chemische Technik
Erdöl Kohle	Erdöl und Kohle
Faserforsch. Textiltechn.	Faserforschung und Textiltechnik
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry
J. Agr. Food Chem.	Journal of Agricultural Food Chemical
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Kautschuk, Gummi	Kautschuk und Gummi
Lieb. Ann.	Justus Liebig's Annalen der Chemie
Paint Manuf.	Paint Manufacturer
Peint. pigm. vern.	Peintures, pigments, vernis
Sewage Ind. Wast.	Sewage and Industrial Wastes
Svensk Pap.	Svensk Papperstidning
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

РУКОВОДСТВО ПО РАСТВОРИТЕЛЯМ И СМЕЖНЫМ ВЕЩЕСТВАМ С ТАБЛИЦЕЙ ИХ РАСТВОРИМОСТИ

SOLVENTS AND ALLIED SUBSTANCES MANUAL WITH SOLUBILITY CHART
COMPILED AND EDITED BY C. MARSDEN

London, Cleaver—Hume press, 1954, 429 p.

Общий объем монографии—429 стр., включая указатель промышленных предприятий, упоминаемых в тексте, а также предметный указатель веществ, применяемых в качестве растворителей. Кроме того, в начале книги даны предисловие, оглавление и краткое описание условий, в которых определялись физические константы для растворителей. В отдельных случаях эти описания довольно подробны. В качестве примера можно привести определение точки плавления как температуры, при которой твердое вещество находится в равновесии с жидкостью; автор отмечает, что температуру, при которой твердые частицы впервые переходят в жидкость, было бы точнее определять как «точку замерзания» и что в технической информационной литературе оба термина часто путают. В монографии под этой константой подразумевают температуру, при которой вещество полностью застывает, но не обязательно. В определениях тех констант, которые зависят от атмосферного давления, всегда отмечается, что указанные в книге величины приведены к стандартному давлению 760 мм рт. ст., например при определении точки кипения, температуры вспышки, скрытой теплоты испарения. Растворители характеризуются следующими физическими константами: точкой кипения, точкой плавления, температурой вспышки и самовоспламенения, удельным весом, показателем преломления, взрывчатостью на воздухе, коэффициентом [кубического расширения, удельной теплоемкостью, скрытой теплотой испарения и скрытой теплотой плавления, электропроводностью, диэлектрической постоянной, критическими температурами, давлением и плотностью, а также способностью давать азеотропные смеси.

Основную часть монографии составляет описание свойств растворителей, расположенных в книге в алфавитном порядке (370 стр.); затем идут приложения (48 стр.).

Кроме того, имеется большая таблица с указанием отношения растворителей к промышленным объектам, как, например, различным сортам каучука, пластелину, парафинам и т. д. В предисловии автор отмечает, что издание этой книги вызвано растущей потребностью в растворителях отдельных отраслей химической промышленности, бурно развивающихся за последнее десятилетие.

Отсутствие необходимых сведений заставило автора собрать материал исходя из физических свойств приводимых в монографии растворителей.

В книге собраны сведения о 220 веществах, являющихся или индивидуальными химическими соединениями, или смесями растворителей промышленного значения, как, например, растворитель каучука (стр. 326), целая серия растворителей, имеющих определенные торговые марки.

Свойства растворителей изложены по единому плану, но если вещество имеет практическое значение, о них говорится значительно подробнее. Если сравнить ацеталь—растворитель, являющийся азеотропной смесью диэтилацетала и этанола и более активным растворителем, чем каждое из составляющих индивидуальных веществ, с ацетоном, то для первого растворителя в качестве физических характеристик даны интервал температуры для перегонки, точка плавления, удельный вес и определение кислотности; для ацетона приводятся данные по всем физическим характеристикам, упомянутым выше, а также таблицы удельных весов в интервале от 0 до 50°, через 5°, удельных весов смеси вода—ацетон (10—100% ацетона), упругости паров от—94,8 до 56,2°, вязкости ацетона и его смесей с водой; кратко говорится о производстве и азеотропных смесях для двойных и тройных смесей с рядом растворителей. Кроме того, приведены сведения о физиологическом действии, определении ацетона в воздухе, об условиях хранения, а также список промышленных предприятий. Такие же подробные данные указаны и для ряда других

растворителей, например для бензола, толуола, циклогексанона и циклогексанола, этилового эфира, спирта, этиленгликоля, метилового спирта и др. Как уже отмечалось, растворители расположены по алфавиту без соблюдения классов и групп соединений. В монографии приводится довольно много растворителей, имеющих определенную торговую марку, о составе которых нет подробных сведений; это относится к группе растворителей «*Soltrols*», применяемых в резиновой промышленности, к растворителям марок «*Lobosols*», представляющих смесь кетонов, эфиров и спиртов и др.

В приложении 1 дана химическая классификация растворителей, которые автор подразделяет на группы: углеводов (алифатического, ароматического ряда и парафинов), хлорсодержащих углеводов, спиртов (одно- и многоатомных), эфиров простых и сложных, эфиров гликолей, кетонов, альдегидов и гетероциклических растворителей. Для каждой группы растворителей кратко описываются химические свойства.

В приложении 2 даны сведения о значении скорости испарения растворителей с учетом влияния на этот процесс ряда факторов, например скрытой теплоты испарения и др. В приложениях 3—6 описаны условия объемного определения эфиров, водорастворимых и нерастворимых в воде альдегидов и кетонов и определения свободных альдегидов в ацетатах. В приложениях 7—10 приведены таблицы перевода температуры в градусы Цельсия, таблицы удельных весов, вязкости, факторов пересчета различных единиц измерения в принятых международных обозначениях.

В остальных приложениях указана токсичность растворителей, определения перекисей в эфирах и воды методом Фишера, расшифрованы торговые марки ряда растворителей.

Как видно из обзора, монография содержит описание свойств растворителей—класса соединений, очень важного как для отдельных отраслей промышленности, так и для лабораторной практики при решении вопросов определения и разделения элементов.

В. Пешкова.

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. ТОМ 12 И 13

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Ed. by R. E. Kirk and D. F. Othmer

Vol. 12—Sabadine to Stilbestrol

Vol. 13—Stilbite to thermochemistry

New York, *The interscience encyclopedia*, 1954, Vol. 12—955 p. Vol. 13—952 p.

Рецензируемая энциклопедия, выходящая под редакцией Кирка и Осмера, является единственным современным зарубежным справочником по химической технологии¹).

По существу она представляет собой сборник небольших монографий (до 70 и более страниц каждая) по различным отраслям химической технологии или смежных с ней дисциплин—процессам и аппаратам химических производств, контрольно-измерительной технике, материаловедению химических продуктов или продуктов, подвергающихся в процессе производства химической обработке (например, шелк), отходам химической промышленности (например, сточные воды) и многим другим.

Авторы избегают кратких описаний, отсылая читателя к большим статьям: например, «Таутомерия—см. Изомерия» или «Сульфаниламид—см. Сульфамидные фармацевтические препараты». Обзорные статьи, посвященные группам химических веществ, например «Сталь» (стр. 793—843), «Силикаты» (стр. 268—360). «Соединения натрия» (стр. 599—613), «Силиконы» (стр. 360—413), «Стирольные смолы» (119—117), «Антибиотики стрептомицетов» (стр. 271—285), «Терпены» (стр. 706—711), «Растворители» (стр. 655—686) представляют собой краткие монографии, рассчитанные на подготовленного читателя. Нередко в статьях вещества объединяются в группы по признаку одинакового использования, а не по классу веществ или составу, например в статьях «Поверхностно-активные вещества», «Текстильные волокна», «Растворители», «Думы» и т. д.

¹ Рецензию на 11 том «Энциклопедии химической технологии» см. «Новые книги за рубежом», № 9 (78), 1954.—Прим. ред.

Статьи изложены на высоком научном уровне. Читатель знакомится не только с существом вопроса, но и с последними достижениями, имеющими практическое значение, причем материал черпается не только из новейших научных статей, оригинальных или обзорных, но и из патентов. Например, в статье «Химия почвы» (т. 12, стр. 614—633) сообщается о нашедших с недавнего времени применение синтетических веществах, кондиционирующих почву («Крилуум»), и об их влиянии на почвенный комплекс.

Из статьи «Растворители» (т. 12, стр. 654—685) читатель узнает о требованиях, предъявляемых к этим веществам, а из таблицы—о свойствах современных растворителей, в том числе и недавно вошедших в практику.

Статьи этого типа хорошо иллюстрированы диаграммами, схемами производства и другими рисунками. Имеется много таблиц, весьма удачно составленных. Наконец, очень хорошо воспроизведены химические формулы, в том числе структурные (например, в статье «Углеводы»), и рисунки стереохимических моделей.

Наиболее важным веществам посвящены отдельные статьи, например в 13 томе «Серная кислота» (стр. 458—501), «Селен», «Тантал», «Теллур», «Крахмал», «Серебро», «Сера», «Салициловая кислота» и др. В этих статьях, помимо сведений, указанных выше, всегда приводятся описания способов производства. Но при этом нередко авторы ограничиваются формальным описанием и не приводят необходимых для уяснения вопроса рисунков. Например, в статье «Серная кислота» рисунки или схемы печей (кроме печи для пылевидного сырья) отсутствуют, а описание не дает ясного представления о применяемой аппаратуре. В этой же статье авторы останавливаются на устаревшем камерном способе производства серной кислоты, а значительно более важный башенный способ описывают бегло и неточно. При рассмотрении различных производственных процессов авторы уделяют далеко не всегда достаточное внимание физико-химическим или коллоидно-химическим вопросам, нередко оказывающим при современной технологии решающее влияние на режим процесса и устройство производственной аппаратуры (см. «Серная кислота», «Сахар», «Соль поваренная» и другие). При таком значительном объеме статей этим вопросам нужно было уделить больше внимания. Описание типовой химической аппаратуры и приборов страдает также отсутствием достаточного числа чертежей, которые не всегда могут быть компенсированы хорошо выполненными фотографиями. В статьях этого типа, как-то: «Распылители», «Измельчение», «Регенерация растворителей», материал изложен на более низком уровне; видимо, авторы не рассчитывали на знакомство читателей с общинженерными дисциплинами (прикладной механикой и др.). То же можно сказать и о статьях, посвященных приборам («Измерение температур», стр. 677—798, «Пар», стр. 778—792) и др.

В статьях, посвященных отдельным химическим и технологическим процессам, например «Серебрение» (т. 12, стр. 443—467), «Сульфирование» (стр. 317—337), дано краткое описание существа вопроса, причем указаны все новинки, которым уделено особое внимание. Наоборот, исторические справки, если они и имеются, весьма кратки и изложены односторонне. Интересно описаны различные физические и биологические процессы, например «Осаждение», «Стерилизация», «Сольводив». Из этих статей читатель получит краткое, но ясное представление о сущности процессов, их теоретическом обосновании и способах использования в производственной практике.

«Энциклопедия» включает и статьи по теоретической химии: например, «Стереохимия», «Стехиометрия», «Термохимия», написанные кратко, но содержательно.

Стремясь к возможно более полному охвату материала, авторы включают статьи по отходам производства, например «Сточные воды», «Пеки и гудроны», которые представляют интерес уже потому, что обзорных статей по этим вопросам в литературе почти не имеется; между тем использование отходов в современной технологии приобрело большое значение.

Указатели литературы содержат почти исключительно ссылки на американские или английские издания.

В целом 12 и 13 тома рецензируемого издания представляют несомненный интерес и для химиков, и для технологов, особенно если учесть, что содержащиеся в них статьи всегда освещают все новое, что имеется по данному вопросу.

В. Кусков.

СПИСОК КНИГ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗДАТЕЛЬСТВОМ ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
за август 1955 г.

ХИМИЯ

1. Charlot G. et Bézier D. Méthodes électrochimiques d'analyse.
Paris, Masson, 1954, 96 p.
2. Chemical engineering instruments and control methods. (Chemical and engineering ser.)
Ed. by E. Molloy and E. Carr.
London, Newnes 1954, 182 p.
3. Gläser H. u. a. Chemische Technologie des Holzes.
München, Hanser, 1954, 156 S.
4. Hopkins D. W. Physical chemistry and metal extraction.
London, Miller, 1954, 232 p.
5. Lux H. Anorganisch-chemische experimentierkunst.
Leipzig, Barth, 1954, 651 S.
6. Martin J. H. and Morgans W. M. Guide to pigments and to varnish lasquer
constituents.
London, Hill, 1954, 127 p.
7. Modern aspects of electrochemistry. Ed. by O. M. Bockris.
London, Butterworth, 1954, 344 p.
8. Qualitative Schnellanalyse. Zusammengestellt nach den Arbeiten von G. Charlot u. a.
Berlin, Gruyter, 1954, 82 S.
9. Sicherheit im Chemiebetrieb. Ein Handbuch der Betriebsgefahren in der chemischen
Industrie und ihre Verhütung. Hrsg. von Guggenberger.
Düsseldorf, Econ. Verlag, 1954, 507 S.
10. Speakman J. C. An introduction to electronic theory of valency.
London, Arnold, 1955, 180 p.
11. Standard methods for the analysis of oils and fats. Méthodes unifiées pour l'analyse des
matières grasses.
Paris, Éd. enseignement superieur, 1954, 117 p.
12. Staudinger H. Über die makromolekulare Chemie. 2-te verb. Aufl.
Freiburg, Schulz, 1954, 32 S.
13. Walland H. Einführung in die quantitativen textilchemischen Untersuchungen. Ein
Lehr- und Hilfsbuch für textiltechnische Lehranstalten und für die Praxis. 2. völlig neu
beard. und erw. Aufl.
Stuttgart, Kohlhammer, 1953, 336 S.
14. Wolf L. Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften
Atomlehre. 3-te umgearb. Aufl.
Leipzig, Barth, 1954, 742 S.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

От издательства	3
Химический анализ	5
Весовое определение свинца двузамещенными дитиокарбаматами	5
Реакция образования молибденовой сини и определение фосфора в водах, содержащих мышьяк, кремний и германий	9
Катализ и катализаторы	18
Применение теории полупроводников к вопросам гетерогенного катализа	18
Неорганические вещества и минеральные удобрения	54
Получение диаммонийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты	54
Ископаемое топливо и продукты его переработки	65
Эпоксиды из нефти	65
Очистка сырого бензола под давлением	72
Новейшие результаты исследования гумусов	78
Разделение простых фенолов хроматографией на бумаге	82
Кислые смолы первичной смолы	85
Основной органический синтез	87
Окислительная конденсация <i>l</i> -цимола, изопропилбензола и хлоризопропилбензола	87
Увеличение кольца циклических кетонов окислением надтрифторуксусной кислотой	93
Термическое разложение алкилгидроперекисей	95
Красители и полупродукты	100
О новом методе получения <i>N,N'</i> -алкилированных индигоидных красителей из технических индигозольей. IV. Об индигоидных красителях	100
Диенофильные реакции ароматических двойных связей в синтезе β -замещенных нафталина	116
Физико-химические свойства высокомолекулярных веществ и искусственное волокно	127
Синтетические волокна из сополимеров с преобладанием акрилонитрила	127
Изучение кинетики образования щелочной целлюлозы	136
Целлюлоза и бумага	140
Размещение целлюлозы и гемицеллюлоз в клеточной стенке ели, березы и хлопка	140
Лаки, краски и растворители	145
Сажа для защитных покрытий	145
Криптометр с вращающимися дисками	152
Искусственные смолы и пластмассы	157
Метод испытания теплостойкости в качестве стандарта Международной электротехнической комиссии	157
Поражение пластмасс плесенью и возможности защиты	164

СОДЕРЖАНИЕ		211
Каучук и резина		168
Свойства различных типов саж. Влияние поверхностной шероховатости и пористости саж на резиновые смеси		168
Идентификация ускорителей вулканизации хроматографией на бумаге		178
Разрастание трещин и соответствующие испытания резин из натурального и синтетических каучуков		182
Очистка сточных вод		197
Использование прудов для очистки сточных вод металлургических заводов		197
Принятые сокращения названий журналов		205
Критика и библиография		206
Список книг по химии и химической технологии, полученных Издательством иностранной литературы за август 1955 г.		209

Сборник
ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
вып. 9

Редакторы:

*И. В. АЛЕКСЕЕВА, Г. М. МАНУЙЛОВА,
И. В. МОЛОДОВ, И. В. СЕРДЮКОВ,
О. В. ТЕПЛОВА*

Технический редактор *М. А. Белёва*

Сдано в производство 8/X 1955 г.
Подписано к печати 7/1 1956 г.
Т-00310. Бумага 70×108¹/₁₆=6,6 бум. л.
18,2 печ. л.

Уч-издат. л. 18,7. Изд. № 15/2936
Цена 11 р. 90 к. Зак. № 1243

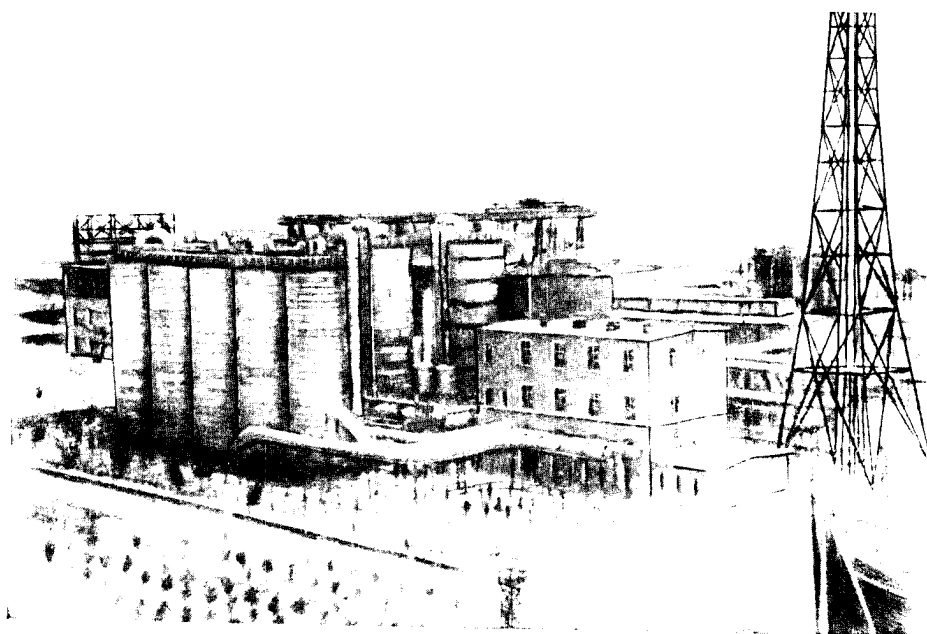
ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, Ново-Алексеевская, 52

16-я типография Главполиграфпрома
Министерства культуры СССР
Москва, Трехпрудный пер., д. 9

Цена 11 р. 90 к.



ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



7

1 9 5 5

Г О С Х И М И З Д А Т

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

№ 7

Октябрь — ноябрь

1955

Полнее использовать резервы роста производительности труда*

С. З. ПОГОСТИН

Главным и решающим условием успешного выполнения поставленных задач по дальнейшему увеличению выпуска продукции химическими предприятиями является неуклонно повышение производительности труда. Химическая промышленность располагает всем необходимым для обеспечения быстрого роста производительности труда. Предприятия все больше оснащаются новой техникой, внедряется автоматизация в регулирование технологических процессов, механизмируются трудоемкие операции, повышается квалификация рабочих, улучшается организация труда, внедряются передовые методы работы.

Большинство предприятий химической промышленности систематически выполняет и перевыполняет задания по повышению производительности труда. За четыре года пятой пятилетки (1951—1954 гг.) производительность труда в химической промышленности повысилась на 35,6%. Задание по росту производительности труда на 1954 г. в целом по Министерству химической промышленности выполнено на 101,2%.

Серьезных успехов за 1954 г. добились предприятия Главгорхимпрома, повысившие производительность труда на 9,6% при задании 6,3%; Главхимпрома, давшие рост на 8,1% при задании 5,6%; Главрезинпрома—6,5 и 4,1% соответственно. Однако ряд предприятий вследствие неудовлетворительного использования новой техники, значительных простоев оборудования, ослабления внимания к вне-

рению передовых методов работы задания по повышению производительности труда не выполнил.

На 1955 г. планом предусматривался дальнейший рост производительности труда на предприятиях химической промышленности на 9% к уровню, достигнутому в 1954 г. Для решения этой задачи требовалось вскрыть и использовать имеющиеся резервы производства.

Между тем, руководители некоторых предприятий, вместо разработки конкретных планов организационно-технических мероприятий, подсчета реальных возможностей и мобилизации коллектива на вскрытие внутренних резервов, добиваются снижения заданий по росту производительности труда.

Так, руководители одного из заводов, получив задание повысить в 1955 г. производительность труда на 12,0%, не проанализировав ни работы завода за прошлый год, ни имевшихся резервов, опротестовали это задание. Расчеты же показали, что при правильной организации производства и труда задание может быть перевыполнено. Рассмотрим указанный случай.

Планом 1955 г. для данного предприятия рост объема производства предусмотрен на 15,2%, причем нормы выработки следовало повысить на 7,1%. В 1954 г. простои у сельщиков достигли 0,42%; 3,5% рабочих не выполняли норм выработки; невыходы на работу с разрешения администрации составили 0,87% к отработанному времени. С учетом увеличения объема производства, за счет внедрения новой техники и улучшения использования рабочего времени рост выработки на одного рабочего в 1955 г. по сравнению с фактической выработкой

* В порядке обсуждения.

предыдущего года обеспечивается в следующих размерах по приведенным ниже показателям*.

Увеличение объема производства. При увеличении объема производства без изменения конструкции аппаратов и технологии процесса численность рабочих-сдельщиков, непосредственно выпускающих продукцию, увеличивается пропорционально росту производства**. Численность же повременщиков и сдельщиков вспомогательных цехов, как установлено практическими данными, растет для настоящего случая в пределах до 30% от объема роста производства.

Количество сдельщиков, непосредственно участвовавших в выпуске продукции, составляло 46,0%. Отсюда дополнительная потребность в рабочей силе для выполнения повышенной программы равна

$$\frac{(46 \times 15,2) + (54 \times 4,56)}{100} = 9,5\%$$

где 15,2 — запланированный рост объема производства, %;
54 — количество повременщиков и сдельщиков вспомогательных цехов, %;

4,56 — рост численности рабочих, повременщиков и сдельщиков, вспомогательных цехов (30% от роста объема производства), %.

Рост производительности труда в данном случае составит

$$\frac{115,2 \times 100}{109,5} - 100 = 5,3\%$$

За счет нормативно-исследовательской работы, совершенствования приемов и методов труда и организационных мероприятий: Заводу было установлено задание повысить действующие нормы выработки на 7,1% по отношению ко всем сдельщикам. Сдельщиков на заводе (в основных и вспомогательных цехах) — 65% от общей численности рабочих.

Рост производительности труда составит

$$\frac{7,1 \times 65}{100} = 4,61\%$$

Однако с учетом введения новых норм выработки с 1 февраля рост производительности труда составит

$$\frac{4,61 \times 11}{12} = 4,2\%$$

Уменьшение числа рабочих, не выполняющих норм выработки. Как указано выше, в 1954 г. 3,5% рабочих данного предприятия не выполнили норм выработки. Среднее невыполнение норм достигало 15%. На других аналогичных предприятиях число рабочих, не выполняющих норм выработки, составляло 0,5%. Обеспечение условий для производительной работы, уси-

ление инструктажа рабочих со стороны мастеров должно привести к сокращению числа рабочих, не выполняющих норм выработки, до 0,5%. При этих условиях производительность труда возрастает на

$$\frac{(3,5 - 0,5) \times 15 \times 65}{100} = 0,3\%$$

Ликвидация простоев у сдельщиков. Ликвидация простоев у сдельщиков (в 1954 г. — 0,42%) обеспечивает повышение производительности труда на

$$\frac{0,42 \times 65}{100} = 0,27\%$$

Снижение невыходов на работу с разрешения администрации. Анализ отчетных данных по промышленности в целом подтверждает возможность спизить невыходы до 0,3%. При этом получается прямой рост производительности труда на

$$0,87 - 0,3 = 0,57\%$$

Повышение квалификации рабочих. В соответствии с ассигнованиями на подготовку кадров и планом повышения квалификации рабочих до 20% сдельщиков в 1955 г. должны повысить свою квалификацию. Сопоставление выполнения норм выработки обученных и необученных рабочих показывает, что уровень выполнения норм в результате обучения повышается до 5%, что дает рост производительности труда на

$$\frac{5,0 \times 20,0 \times 0,65}{100} = 0,65\%$$

Учитывая, что квалификация рабочих повышается постепенно в течение всего года, вводится поправочный коэффициент 0,5

$$0,65 \times 0,5 = 0,32\%$$

Осуществление мероприятий по внедрению новой техники. Ежегодно на заводах внедряются более совершенные технологические процессы и передовые методы работы и вводятся автоматизация и механизация трудоемких процессов. Все это положительно влияет на рост производительности труда.

На планируемый период для обеспечения выполнения производственного плана без учета эффекта внедрения новой техники требуется 2000 рабочих. В результате намеченного внедрения новой техники, усовершенствования технологии и организационно-технических мероприятий высвободится в пересчете на год 40 рабочих.

Повышение производительности труда составит

$$\frac{2000 \times 100}{2000 - 40} - 100 = 2,0\%$$

Из приведенного расчета видно, что производительность труда по указанному заводу может быть повышена на

$$5,3 + 4,2 + 0,3 + 0,27 + 0,57 + 0,32 + 2 \approx 13\%$$

* Приводимая методика расчета возможного повышения производительности труда по отдельным факторам применима для всех предприятий химической промышленности.

** В аппаратурных производственных процессах, когда выпуск продукции увеличивается за счет интенсификации процессов, повышения выходов, более полного использования оборудования, увеличение численности рабочих-сдельщиков, пропорциональное росту производства, не требуется.

Стало быть, при мобилизации внутренних резервов и правильной организации производства и труда установленное заводу задание по повышению производительности труда может быть перевыполнено.

Такой анализ резервов повышения производительности труда позволяет руководителям производства направлять свое внимание на улучшение соответствующих участков работы. Отсюда видно, какое большое значение имеет разработка планов повышения производительности труда.

С ростом производительности труда растет и заработная плата рабочих. Однако рост производительности труда должен систематически опережать рост заработной платы. Только при этом условии могут быть созданы необходимые ресурсы для непрерывного расширения производства.

Между тем, начальники некоторых главных управлений и директора ряда предприятий не уделяют достаточного внимания вопросам организации производства, нормирования труда, не обеспечивают своевременного пересмотра устаревших показателей премирования и заниженных норм выработки на работах, где осуществлены организационно-технические мероприятия, направленные на повышение производительности труда. Именно это привело в 1954 г. к недопустимому разрыву между темпом роста производительности труда и ростом средней заработной платы рабочих на некоторых предприятиях МХП. При выполнении задания по росту производительности в целом по Министерству на 101,2% план по средней заработной плате рабочих превышен на 1,9%, в результате чего был допущен перерасход фонда заработной платы.

Наибольшее отставание роста производительности труда от роста заработной платы допустили предприятия Главгорхимпрома, Главхимпласткраски и Главкаучука.

Главк	Выполнение плана по производительности труда %	Фактический уровень средней заработной платы рабочих (к плану), %
Главгорхимпром	103,1	107,7
Главхимпласткраска	97,4	101,7
Главкаучук	97,7	101,1

Для примера укажем основные причины, породившие такое положение на предприятиях Главкаучука.

К этим причинам относятся: несвоевременный ввод новых мощностей, сверхплановое число рабочих, отставание в механизации трудоемких процессов, неудовлетворительное использование рабочего времени. Так, в 1954 г. был сорван срок пуска в эксплуатацию нового карбидного производства, что привело к невыполнению плана выпуска продукции одним из заводов, а следовательно и к невыполнению плана производительности труда. Не был своевременно введен в эксплуатацию завод синтетического спирта, тогда как программа этому заводу была установлена уже на второе полугодие 1954 г.

Численность рабочих на предприятиях этого главного управления вследствие недостаточной механизации трудоемких процессов превысила плановую на 0,6%, что также отрицательно сказалось на выполнении плана производительности труда. При относительно высокой механизации и автоматизации производственных процессов в одних цехах (контактный, ректификации, газовый) в других цехах такие процессы, как транспортирование каучука, упаковка и погрузка, производятся вручную. В общей сложности более 40% рабочих на предприятиях Главкаучука заняты ручным трудом.

В 1955 г. руководители большинства предприятий МХП навели должный порядок в расходовании фонда заработной платы, обеспечили правильное соотношение между уровнем производительности труда и средней заработной платой рабочих, что положительно сказывается на использовании фонда заработной платы по Министерству в целом. Так, в I квартале 1955 г. при выполнении задания по росту производительности труда по Министерству в целом на 101,7% средняя заработная плата рабочих составила 98,3% к плану; во II квартале 1955 г. план по производительности труда выполнен на 103,9%, средняя заработная плата рабочих составила 101,2%; в III квартале соответственно—102,9 и 102,7%.

Однако до сих пор, к сожалению, некоторые отрасли промышленности и предприятия продолжают неудовлетворительно выполнять задания по труду, допуская опережение роста средней заработной платы рабочих против роста производительности труда.

Министерство и его главные управления в соответствии с постановлением июльского Пленума ЦК КПСС обязаны усилить внимание к устранению имеющихся недостатков в организации труда и упорядочении заработной платы с тем, чтобы обеспечить неуклонное повышение производительности труда и на этой основе непрерывный рост реальной заработной платы рабочих и служащих.

Промышленный метод получения концентратов тяжелого изотопа азота

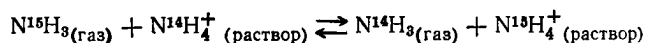
С. И. БАБКОВ и Н. М. ЖАВОРОНКОВ

Природный азот состоит из двух изотопов с атомным весом 14 и 15. Количество первого составляет 99,62% и второго—0,38%. Открытие тяжелого изотопа азота с атомным весом 15 и применение его в качестве меченого атома дало науке мощное и незаменимое средство для исследования структуры молекул азотосодержащих органических соединений, для изучения строения и механизма образования белковых веществ и белкового обмена в живых организмах и для изучения других химических и биохимических процессов.

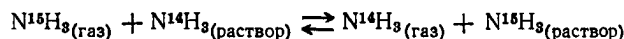
По мере развития этих исследований возрастает потребность в концентратах тяжелого изотопа азота N^{15} .

Из известных методов разделения стабильных изотопов в отношении азота следует предпочесть метод химического обмена между газообразным аммиаком и раствором NH_4NO_3 в воде как обладающий наибольшим коэффициентом разделения.

Химический обмен между газообразным аммиаком и растворенным в воде NH_4NO_3 протекает по реакции



константа равновесия которой K_1 при 25° равна 1,034. Попутно происходит обмен между газообразным аммиаком и аммиаком, растворенным в растворе NH_4NO_3 , по реакции



Константа равновесия этой реакции K_2 равна 1,005.

Коэффициент разделения α в процессе концентрирования N^{15} является функцией обеих констант

$$\alpha = M(K_2 - K_1) + K_1 = -0,029M + 1,034$$

где M —отношение количества молей растворенного аммиака к сумме молей растворенного аммиака и растворенного азотнокислого аммония.

С понижением давления растворимость аммиака падает, отношение M уменьшается и α , следовательно, растет.

Принципиальная схема работы установки для концентрирования N^{15} дается на рис. 1.

Раствор NH_4NO_3 непрерывно поступает в верхнюю часть разделительной колонны 1. В колонне раствор, стекая вниз по насадке, вступает в химический обмен с поднимающимся ему навстречу газообразным аммиаком и обогащается изотопом N^{15} . Обогащенный раствор стекает в смеситель 2, куда подается также раствор $NaOH$. Выделившийся при этом обогащенный изотопом N^{15} аммиак направляется в разделительную колонну 1, а раствор поступает на окончателную отгонку аммиака в отгонную колонну 3 с кубом 4 и конденсатором 5.

Часть обогащенного раствора, стекающего из разделительной колонны, может быть подвергнута дальнейшему концентрированию на установке та-

кого же устройства, но меньших размеров. В этом случае большая разделительная колонна будет называться первым каскадом, а малая—вторым каскадом. Отходящий из второго каскада аммиак направляется в низ колонны первого каскада.

Как всякий многоступенчатый процесс разделения, концентрирование изотопа N^{15} требует соблюдения весьма жесткого технологического режима. Поэтому число одновременно регулируемых потоков в установке должно быть сведено к минимуму. Устройство аппаратуры должно обеспечивать быстрый ввод установки в работу после вынужденных остановок и по возможности без потерь накопленного в колоннах концентрата.

Для получения 1 кг N^{15} (в пересчете на 100%-ный) при 50%-ном извлечении необходимо переработать около 100 т NH_4NO_3 и столько же $NaOH$. Поэтому установки для производства значительных количеств N^{15} целесообразно строить на азототуковых заводах при цехах аммиачной селитры, откуда установки могут снабжаться готовым раствором NH_4NO_3 . Отходящий из установок аммиак утилизируется этими же цехами, а другой отход—раствор $NaNO_3$ с содержанием некоторого количества $NaOH$ —должен подаваться в циркуляционные щелока отделения щелочной абсорбции цехов азотной кислоты.

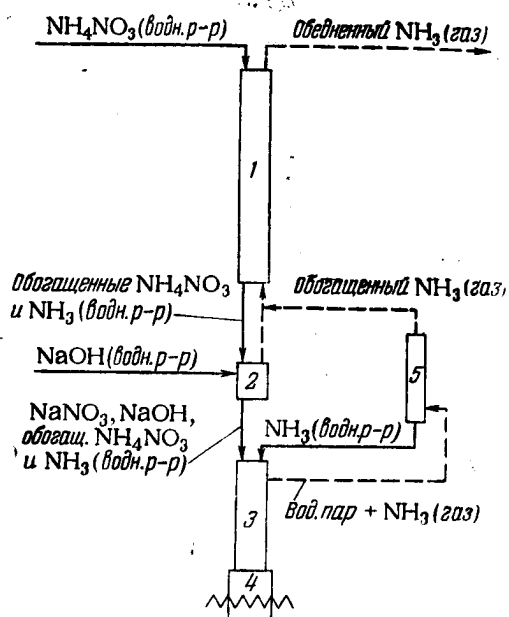


Рис. 1. Схема концентрирования N^{15} методом химического обмена.

В литературе описана лабораторная установка для концентрирования N^{15} , построенная Тоде и Юри в США в 1939 г.² Установка состояла из шести колонн первого каскада (диаметр колонн 70 мм, общая длина 24 м), из трех колонн второго каскада (диаметр 22 мм, общая длина 12 м) и из двух колонн третьего каскада (диаметр 10 мм, общая длина

м). Колонны — стеклянные, насадка — из колец Райнга и седел Берля. На установке одновременно находилось в действии 19 жидкостных насосов и один эксгаустер. За 40 дней работы был получен 31 г №15. Наибольшая концентрация №15 в аммонийном азоте продуктов составляла 72,8% мол.

рией многоступенчатых процессов концентрирования, степень извлечения тяжелого компонента из сырья тем выше, чем больше ступеней разделения в установке. Поэтому всегда выгоднее применять колонны с возможно большим числом ступеней разделения.

Недостатком этой установки является большое число синхронно работающих аппаратов и насосов, а также большое гидравлическое сопротивление колонн и коммуникаций.

В построенной Беккером и Баумгартелем³ в 1945 г. лабораторной двухкаскадной установке для получения 10%-ного №15 также были применены малоэффективные насадочные колонки диаметром 24 и 12 мм и высотой 24 и 12 м соответственно. Аналогичные лабораторные установки описаны японскими авторами⁴.

Проведенные нами при участии Г. Н. Черных и О. В. Уварова исследования по концентрированию тяжелого изотопа азота в эффективных насадочных и механических горизонтальных колоннах показали, что сочетание этих колонн дает возможность осуществить укрупненную установку для производства высококонцентрированного №15 с минимальным количеством каскадов (два) и дозирующих насосов (два). Наиболее эффективной оказалась насадка из стальных проволочных спиралей, изготовляемых путем навивания на коническую трехгранную иглу.

В опытно-промышленной двухкаскадной установке для получения 10%-ного №15 в качестве насадки для колонн была применена спираль размером 3×3 мм из нержавеющей проволоки толщиной 0,2 мм*. В результате длительной эксплуатации этой установки получена следующая характеристика колонн при абсолютном давлении 100 мм рт. ст.

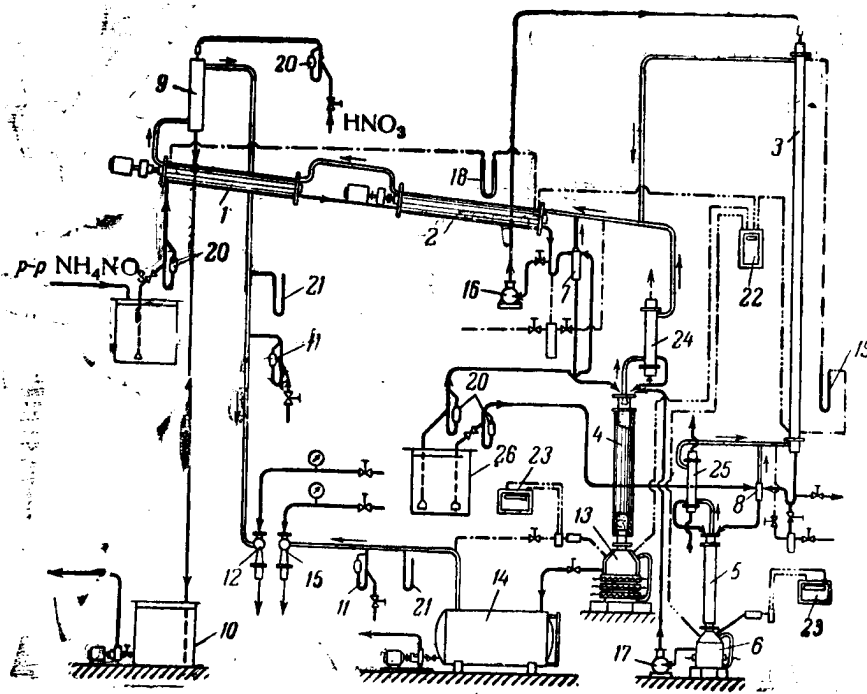


Рис. 2. Схема установки для получения концентратов №15.

Но так как с увеличением высоты колонны ее гидравлическое сопротивление растет, высота помещения увеличивается, эксплуатация установки усложняется и т. д., то высота колонны не должна превосходить некоторой оптимальной величины, определяемой условиями технической целесообразности.

Исходя из опыта эксплуатации опытно-промышленной установки для получения 10%-ного №15, высоту колонны в 12 м можно считать близкой к оптимальной. Такая колонна диаметром 50 мм может служить 2-м каскадом установки: число ступеней разделения (теоретических тарелок) в ней достаточно большое (185), а гидравлическое сопротивление невелико (50 мм рт. ст.). Пропускная способность колонны позволяет использовать ее в установке большой производительности. Но в качестве первого каскада установки для получения больших количеств высококонцентрированного №15 (50—70%) колонны с насадкой оказываются неудобными (см. ниже).

На рис. 2 дается схема установки производительностью 10 кг в год азотнокислого аммония с 50%-ной концентрацией №15 (в аммонийном азоте).

Свежий раствор NH₄NO₃ поступает на верхнюю ступень первого каскада, состоящего из двух горизонтальных колонн 1 и 2 (описание колонн см. ниже), соединенных последовательно. Выходящий из первого каскада раствор NH₄NO₃ смешивается с раствором NaOH в смесителе 7. Выделившийся при этом NH₃ направляется в колонну 2, а образовавшийся раствор NaNO₃ с примесью NaOH и NH₄NO₃ стекает для окончательной отгонки аммиака в

Характеристика насадочных колонн для концентрирования №15	1-й каскад (одна колонна Ø 100 мм; h=9 м)	2-й каскад (одна колонна Ø 50 мм; h=11,5 м)
Пропускная способность, моли NH ₃ в час	85	22
Высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ), см	17,5	6,2
Число теоретических тарелок	52	185
Гидравлическое сопротивление колонны, мм рт. ст.	50	50
Количество раствора, удерживаемое насадкой колонны, л	4,5	1,5

При выборе типов и размеров разделительных колонн следует иметь в виду, что, в соответствии с тео-

* В строительстве и эксплуатации установки принимали участие К. К. Кильштедт, Ф. П. Чернобровкин, Г. С. Храпунов, А. И. Данилов и В. Ю. Орлов.

отгонную колонну 4 с кубом 13. Отходящая из отгонной колонны 4 смесь аммиака и паров воды проходит через конденсатор 24, где пары воды конденсируются; конденсат стекает в отгонную колонну 4, а аммиак направляется в колонну 2. Отходящий из первого каскада обедненный аммиак поглощается раствором HNO_3 в скруббере 9. Образовавшийся раствор NH_4NO_3 стекает по барометрической трубе в сборник 10, откуда периодически откачивается в цех аммиачной селитры. От $1/15$ до $1/10$ -й части раствора, вытекающего из первого каскада, направляется с помощью насоса 16 на дальнейшее концентрирование во второй каскад. В качестве второго каскада применяется описанная выше 12-метровая насадочная колонна 3. Стекающий из нее раствор NH_4NO_3 смешивается с раствором NaOH в смесителе 8. Отгонка аммиака из стекающей из смесителя 8 жидкости осуществляется в отгонной колонне 5 с кубом 6 и конденсатором 25. Раствор NaOH в смесителе 7 и 8 поступает из бака 26. Выделившийся в смесителе и отходящий из конденсатора 25 аммиак направляется в низ колонны 3. Аммиак, отходящий из нее, направляется в колонну 2.

Раствор NaNO_3 с примесью NaOH из куба 6 перекачивается насосом 17 на верх отгонной колонны 4. Аналогичный раствор из куба 13 непрерывно сливается в сборник 14, откуда периодически откачивается в отделение щелочной абсорбции цеха азотной кислоты. Вакуум в системе поддерживается и регулируется при помощи водоструйных насосов 12 и 15 и реометров 11.

Концентрация N'_n изотопа N^{15} , с которой должен поступать раствор NH_4NO_3 во второй каскад, определяется из уравнения материального баланса каскада по тяжелому компоненту

$$LN'_n - F \frac{N_1}{\alpha - N_1(\alpha - 1)} = (L - F)N_n \quad (1)$$

и из уравнения*

$$N_1 = \frac{\alpha - 1}{\alpha^n - 1} \frac{1 + N'_n(\alpha^n - 1)}{1 + N'_n(\alpha - 1)} (N_n - N'_n) + N'_n \quad (2)**$$

где L —количество аммиака (связанного и растворенного) в поступающем на верхнюю тарелку второго каскада растворе селитры, мол/час;

F —нагрузка—количество аммиака, проходящего через колонну, мол/час;

N_n —концентрация N^{15} в аммонийном азоте готового продукта, мол. доли;

N_1 —концентрация N^{15} в аммонийном азоте на верхней ступени второго каскада, мол. доли;

α —коэффициент разделения;

n —число ступеней разделения во втором каскаде.

При $F=11$ мол/час***, $N_n=0,5$ мол. доли, $\alpha=1,024$ (при 120 мм рт. ст. и 25°) и $n=185$ концентрация $N'_n=0,0715$ мол. доли.

* Уравнения (2), (3) и (6) предложены авторами.

** Уравнение (2) справедливо при $F=L$. В рассматриваемом случае, когда F меньше L приблизительно на 0,15%, применение уравнения (2) не вносит заметной ошибки.

*** Рабочая нагрузка принята равной половине пропускной способности колонны для того, чтобы перепад давления в колонне за время между плановыми остановками не превысил расчетной величины, вследствие постепенного засорения мелкой насадки.

Первый каскад должен повышать концентрацию N^{15} с 0,0038 мол. доли до 0,0715 мол. доли. Необходимое для этого число ступеней разделения n_1 может быть определено по уравнению

$$n_1 = \frac{\lg \left[\frac{N'_n - N_0}{\left(\frac{1}{\alpha - 1} + N_0 \right) (N'_1 - N_0) - N_0 (N'_n - N_0)} + 1 \right]}{\lg \alpha} \quad (3)$$

где N_0 —концентрация N^{15} в аммонийном азоте исходного NH_4NO_3 , мол. доли;

N'_1 —концентрация N^{15} в аммонийном азоте на верхней ступени первого каскада, определяемая по формуле

$$N'_1 = N_0 [\alpha - \tau_1(\alpha - 1)]$$

При $N_0=0,0038$ мол. доли, $\alpha=1,026$ (при давлении 70 мм рт. ст. и температуре 25°) и $\tau_1=0,5$ концентрация N'_1 равна 0,003849 мол. доли и число теоретических ступеней разделения в первом каскаде по уравнению (3) равно 147.

Пропускная способность первого каскада F_1 определяется из уравнения материального баланса по тяжелому компоненту

$$L_1 N_0 - F_1 \frac{N'_1}{\alpha} = (L_1 - F_1) N_n \quad (4)$$

и из общего уравнения материального баланса

$$L_1 - F_1 = \frac{10\,000}{80 \cdot 8000} = 0,01564 \text{ мол/час} \quad (5)$$

где L_1 —количество аммиака (связанного и растворенного), поступающего на верхнюю ступень первого каскада в единицу времени, мол/час;

F_1 —количество аммиака, выходящего из верхней ступени первого каскада в единицу времени, мол/час;

80—молекулярный вес NH_4NO_3 ;

8 000—число часов работы установки в год;

10 000—годовая производительность установки, г.

При $N_0=0,0038$, $N'_1=0,003849$, $\tau_1=0,5$ и $\alpha=1,026$ оказывается, что $F_1=162,3$ мол/час.

Насадочная колонна на 147 ступеней разделения и с пропускной способностью 162,3 моля аммиака в час, в соответствии с данными вышеприведенной таблицы, должна иметь диаметр 150 мм и высоту не менее 26 м. Тогда гидравлическое сопротивление составило бы около 145 мм рт. ст., а количество жидкости, удерживаемой насадкой колонны, равнялось бы 26 л. При вынужденных остановках эта жидкость будет стекать с насадки и перемешиваться. На восстановление прежнего распределения концентрации по высоте колонны потребуется, как показывает расчет, не менее 50 час. Таким образом, слишком большое гидравлическое сопротивление и высота, а также большая затрата времени на восстановление процесса после вынужденных остановок делают насадочные колонны неудобными для первого каскада установки повышенной производительности.

Для этой цели более подходят горизонтальные разделительные колонны с вращающейся насадкой следящего устройства (рис. 3). В цилиндрическом кожухе 1 медленно (20—30 об/мин) вращается вал 2 с насаженными на нем при помощи втулок 3 дисками 4. К последним с обеих сторон прикреплены диски 5 с большими отверстиями в центре.

Промежутки между дисками, равные 2,5—3 мм, выдерживаются с помощью дистанционных шайбочек 12, падетых на шплинты, стягивающие диски. Диск 4 вместе с прикрепленными к нему дисками 5 образует один элемент насадки. Между элементами насадки установлены неподвижные перегородки 6 с такими же отверстиями, как и у дисков 5. Зазор между перегородками и крайним диском элемента насадки равен 2,5 мм. Перегородки 6 плотно примыкают к стенкам корпуса при помощи имеющихся на них пружинящих отбортовок. Колонна устанавливается с уклоном 1/10. Свежий раствор поступает в колонну через штуцер 7, заполняет нижнюю часть отсеков, образуемых перегородками, и перетекает из

насадка всегда полностью смочена и поэтому массообмен происходит на всей ее поверхности; смачиваемость насадки, а следовательно, и ВЭТТ колонны не зависят от колебания давления и нагрузки, благодаря чему колонна работает устойчиво.

Во время остановок или при серьезных нарушениях режима жидкость не вытекает из колонны и распределение концентраций по длине колонны сохраняется.

Время, необходимое для достижения заданной концентрации компонентов в горизонтальной колонне, в 1,5—2 раза больше, чем время, необходимое для достижения той же концентрации в вертикальной колонне большей производительности, но это время

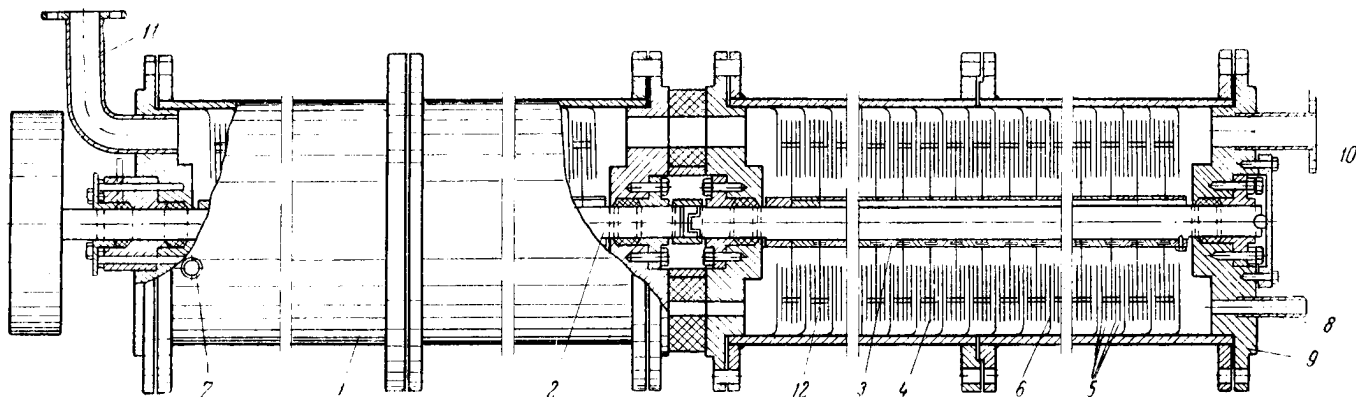


Рис. 3. Схема горизонтальной разделительной колонны с вращающейся насадкой.

отсека в отсек, огибая диск 4 и полностью смачивая диски вращающихся элементов насадки. Из колонны жидкость вытекает через штуцер 8 в нижней крышке 9. Аммиак поступает в колонну через штуцер 10 в нижней крышке. В пределах каждого элемента насадки по одну сторону диска 4 газ проходит от центра к периферии, по другую — от периферии к центру. Выходит аммиак через штуцер 11.

Длина горизонтальной колонны определяется допустимым прогибом вала. При испытании колонны описанной конструкции длиной 2 м было установлено, что при давлении 100 мм рт. ст. пропускная способность колонны составляет 60 мол. NH₃ в час, ВЭТТ—3,6 см, гидравлическое сопротивление—10 мм рт. ст. и объем жидкости в колонне—9,6 л. Полученные данные позволяют определить размеры разделительных горизонтальных колонн первого каскада для рассматриваемой промышленной установки. Пропускную способность 162 моля NH₃ в час при абсолютном давлении около 100 мм рт. ст. и разделительную способность, соответствующую 147 теоретическим ступеням, обеспечивают две включенные последовательно колонны с диаметром 270 мм и длиной насаженной части 2,7 м каждая. Гидравлическое сопротивление всего каскада составляет 25 мм рт. ст. Количество раствора в обеих колоннах—50 л. Горизонтальные колонны в качестве первого каскада промышленной установки обладают рядом существенных преимуществ перед вертикальными колоннами с насадкой. Эти колонны не требуют высоких помещений; их гидравлическое сопротивление в несколько раз меньше, что позволяет поддерживать низкое рабочее давление в системе без специальных эксгаустеров для перекачивания аммиака;

затрачивается только один раз при пуске установки.

Время достижения рабочих концентраций на ступенях первого каскада при первоначальном пуске установки может быть определено по уравнению

$$t = \frac{H}{F_1} \frac{\alpha}{\alpha - 1} \left[\sum_{k=1,2,3,\dots,n_1} \frac{\alpha^k - 1}{1 + N_0(\alpha^k - 1)} \right] \times \ln \frac{(x^{n_1} - 1)(1 - N_0)}{\alpha^{n_1} - [1 + N_0(\alpha^{n_1} - 1)] \frac{N'_n}{N_0}} \quad (6)$$

где N'_n —концентрация тяжелого изотопа на нижней ступени, мол. доли;

H —количество молей аммиака (связанного и растворенного), находящегося в колонне в пределах одной теоретической ступени разделения;

k —показатель степени, принимающий последовательно все значения натурального ряда чисел от 1 до n_1 .

При $H=4$ мол., $\alpha=1,026$, $n_1=147$, $F_1=162,3$ моля/час, $N_0=0,0038$ мол. доли, $N'_n=0,0715$ мол. доли необходимое время t равно 880 час., или 37 сут.

Аналогично рассчитывается время, необходимое для достижения рабочих концентраций на ступенях второго каскада. Суммарное время достижения рабочих концентраций на ступенях обоих каскадов составляет около 50 сут.

После достижения рабочих концентраций начинается периодический (например, один раз в сутки) отбор продукта из низа колонны второго каскада.

Одним из наиболее важных условий бесперебойного концентрирования изотопа N¹⁵ является надеж-

ная работа отгонной аппаратуры. Аммиак из кубовых растворов должен отгоняться почти полностью, так как уже при содержании 0,0002% вес. аммиака в отходящих кубовых растворах производительность системы снижается на 5%, а при 0,004% вес. аммиака в кубовых растворах установка будет работать вхолостую, поскольку весь накапливаемый изотоп N^{15} будет уходить с кубовыми растворами.

На приведенном выше рис. 2 представлена схема отгонки, которая обеспечивает концентрацию NH_3 в отходящих кубовых растворах 0,0002% вес. при следующих условиях. Высота отгонной колонны 4 первого каскада—3 м, высота отгонной колонны 5 второго каскада—1,5 м. Соответственно диаметры—200 мм и 100 мм. Насадка отгонных колонн—кольца Рашига из нержавеющей стали $10 \times 10 \times 0,3$ мм. Время пребывания раствора в кубе—не менее 1 часа. Расход электроэнергии на испарение—0,9 квт·ч на 1 л поступающего в установку раствора NH_4NO_3 . Концентрация NaOH в отходящем из куба растворе—не ниже 0,6 н.

Основным показателем нормальной работы установки является строгое постоянство перепадов давления в разделительных колоннах, измеряемое водяным 18 и ртутным 19 дифманометрами.

Изменение перепада давления свидетельствует о нарушении какого-нибудь из показателей режима: количества поступающих в час растворов NH_4NO_3 или NaOH, давления в системе и др.

Контрольно-измерительные приборы для измерения этих показателей—дифманометры 18 и 19, расходомеры 20, манометры 21, вольтметры, амперметры, световая сигнализация вращения валов горизонтальных колонн и питания второго каскада вы-

носятся на щит управления. На щите управления устанавливаются также самопишущие приборы 22 и 23 для непрерывной регистрации температур в кубах и в низу разделительных колонн и для непрерывной записи концентрации аммиака в кубовых растворах. Ежедневно масспектрометрически анализируются пробы NH_4NO_3 из обоих каскадов на содержание N^{15} и колориметрически определяется содержание NH_3 в паровой фазе кубов.

Выводы

Исследования по концентрированию тяжелого изотопа азота в эффективных насадочных и в горизонтальных механических разделительных колоннах показали, что сочетание этих колонн дает возможность осуществить промышленную установку для производства высококонцентрированного N^{15} с минимальным количеством каскадов, колонн и дозирующих насосов. Применение горизонтальной механической колонны устраняет серьезный недостаток установки с насадочными колоннами—затрату времени, труда и энергии на восстановление распределения концентрации после вынужденных остановок. Расположение установок в цехах аммиачной селитры почти исключает затраты на сырье.

Литература

1. I. Kirschenbaum и др., J. Chem. Phys., № 7, 44 (1947).
2. H. G. Thode, H. C. Urey, J. Chem. Phys., № 7, 34 (1939).
3. Becker, Baumgartel, Z. Naturforsch., 1, 119, 514 (1946).
4. Sugimoto, R. Nakane, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 153 (1951).

Возникновение напряжений при формировании лаковых пленок

Академик В. А. КАРГИН,

кандидат химических наук Т. И. СОГОЛОВА и М. И. КАРЯКИНА

Известно, что при одном и том же химическом составе лакокрасочные покрытия могут обладать различными свойствами. Одной из основных причин этого является, повидимому, то, что при различных температурных и временных режимах образования пленок в них возникают напряжения. Эти напряжения в зависимости от условий протекания релаксационных процессов могут сохраняться длительное время и способствовать преждевременному разрушению покрытий.

Все литературные данные¹⁻⁵ практически относятся к исследованию пленок, тем или иным способом снятых с подложки. Такие исследования не могут дать прямых указаний о величине напряжений, возникающих при образовании пленок на твердой подложке.

Общая схема возникновения напряжений в пленках была дана в работе В. А. Каргина и М. Н. Штединг⁶ и подробно развита П. В. Козловым и Р. В. Зуевой^{7,8}. В ряде работ зарубежных авторов⁹⁻¹³

также отмечалось, что лаковые покрытия находятся в напряженном состоянии.

Однако во всех предыдущих исследованиях, посвященных изучению механических свойств лакокрасочных покрытий, не было работ, в которых бы количественно оценивались напряжения, возникающие в пленках в процессе пленкообразования. Кроме того, до настоящего времени не изучались релаксационные процессы, происходящие в пленках в процессе их образования, и не существовало метода оценки напряжений в пленках, нанесенных на металлическую подложку.

Задачей настоящей работы являлось определение напряжений в лакокрасочных покрытиях, возникающих в процессе пленкообразования, изучение напряжений в пленках в зависимости от их состава и режима образования и разработка метода оценки напряжений в лакокрасочных покрытиях на жесткой подложке.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты следующие лаки различного химического состава:

1) Нитроцеллюлозный лак: раствор нитроцеллюлозы в смеси органических растворителей с добавлением резиловой смолы¹⁴.

2) Лак МФЛ: раствор мочевино-формальдегидной и алкидной смол в органических растворителях¹⁵.

3) Лак ФТМ: раствор феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунгвовым маслом в ксилоле.

4) Лак КФБ: раствор крезоло-формальдегидной смолы и поливинилбутираля* в смеси спирта и циклогексана.

Для исследования механизма процесса пленкообразования и выяснения причин возникновения напряжений в лаковых покрытиях при их формировании необходимо было измерять напряжения, возникающие в пленках с самого начала испарения растворителей. Однако сформировать свободную пленку без подложки невозможно из-за текучести раствора. В то же время наличие жесткой, не деформируемой подложки не дает возможности измерять напряжения обычными механическими приемами. Эту трудность можно избежать, применяя или жидкие подложки (металлическую ртуть) или твердые легко деформируемые подложки, обладающие малой жесткостью.

Следует заметить, что при применении жидкой подложки возникают экспериментальные трудности, связанные с невозможностью ограничить размеры образца. Поэтому мы остановились на бумажных подложках, которые обеспечивали требуемую деформируемость и обладали весьма низким модулем упругости. При выборе сорта бумаги следовало учитывать изменение размера бумаги при воздействии тех или иных растворителей. Взятая нами для исследования бумага** не изменяла своих размеров при воздействии спирта, ацетона, ксилола и других растворителей.

Поскольку специфической особенностью жесткой подложки является недеформируемость, а в наших опытах применялась гибкая подложка, то для сохранения неизменности ее размеров она в слегка натянутом состоянии закреплялась в зажимах динамометра, расстояние между которыми было постоянным во всех опытах.

Основные исследования проводились на приборе типа Поляньи¹⁶, в котором возникавшие усилия измерялись по отклонению светового луча, проектировавшегося на шкалу прибора.

По сечению образца ($S \text{ мм}^2$) и усилию ($P \text{ кг}$) рассчитывались напряжения ($\sigma \text{ кг/мм}^2$), возникавшие в пленках в процессе их образования.

Образцы готовились следующим образом: бумага толщиной $0,03 \text{ мм}$ нарезалась в виде полос длиной 140 мм , шириной 30 мм . Нижняя и верхняя части полоски прокрашивались лаком и после высушивания заправлялись в зажимы прибора. При этом отмечалось деление шкалы, соответствовавшее отсутствию напряжений в образце. Затем на полоску

по всей поверхности одной ее стороны наносился сплошной лаковый слой толщиной $0,015\text{—}0,050 \text{ мм}$.

После включения обогревателя растворитель улетучивался, и в образовавшейся пленке возникали напряжения, которые могли быть непосредственно измерены. Для контроля были проведены опыты, в которых в качестве образцов бралась неокрашенная бумажная или металлическая подложка. В обоих случаях прогрев в интервале температур от 20 до 180° и последующее охлаждение не привели к смещению светового луча на шкале.

Для того чтобы правильно оценить величины напряжений, возникающих в лакокрасочных покрытиях в эксплуатационных условиях, были проведены также исследования на металлической подложке.

Поскольку на приборе Поляньи такие исследования проводить нельзя, нами был разработан другой метод. На металлическую фольгу различных размеров наносился слой лака. После образования пленки вследствие возникающих в ней напряжений фольга закручивалась.

Опытным путем было установлено, что целесообразно применять фольгу марки ФГ* толщиной $0,05 \text{ мм}$, длиной 30 мм и шириной 13 мм с рабочей частью для покрытия лаком длиной 25 мм и шириной 13 мм .

В этих условиях была установлена связь между радиусом кривизны закрученной подложки и величиной напряжений, возникающих в пленках при их образовании.

Эти опыты проводились следующим образом: тщательно разглаженная фольга нарезалась ножницами на полоски указанных размеров. Затем на одну сторону полоски фольги наносился слой лака определенной толщины, но не по всей длине полоски, а на протяжении 25 мм (с одного края 5 мм оставалось не окрашенным). Образцы подвешивались на проволоках толщиной $0,1 \text{ мм}$ на специальные рамки, помещались в термостат и прогревались различное время в зависимости от температуры сушки лака. После прогрева образцы вынимались из сушильного шкафа и охлаждались. При этом в лаковых пленках, нанесенных на металлическую подложку, возникали напряжения, которые приводили к изгибу фольги в той или иной степени.

Для измерения радиуса кривизны были вычерчены концентрические круги различных диаметров. Диаметр каждого последующего круга увеличивался на 10 мм . Прикладывая образцы с образовавшейся пленкой к соответствующим по кривизне концентрическим кругам, мы оценивали радиус кривизны для различных лаковых покрытий.

Результаты экспериментальных исследований

1. Прежде всего были изучены напряжения, возникающие в таких лаковых покрытиях, у которых даже при повышенных температурах процесс пленкообразования происходит без химических реакций. С этой целью был взят нитроцеллюлозный лак**.

* ОСТ МПТУ 2104—49.

** Все исследования, описанные в разделах 1 и 2, проводились на приборе типа Поляньи; в качестве подложки применялась бумага.

* ТУ МХП 1382—49.

** Артикул 028.

Исследования велись при температурах 20 и 60°. Опыты при температуре 20° продолжались в течение различного времени от 24 до 120 час., а при 60° — в течение 4 час.

На рис. 1 показано, что уже через 1 час напряжения достигали значений 0,1 кг/мм², а через 24 часа достигали 0,6 кг/мм² и затем оставались неизменными в течение последующих 72 час. Рост напряжений в течение первых 24 час. опыта обусловлен тем, что по мере улетучивания растворителя объем пленки уменьшался, а возникавшие в ней напряжения из-за сравнительно низкой температуры не успевали релаксировать. Сохранение напряжений в нитролаковой пленке после 24 час. сушки при 20° связано с окончанием процесса испарения и, следовательно, с прекращением изменения объема, приводившего к росту напряжений; релаксационные же процессы при такой низкой температуре и при столь длительном времени практически уже не заметны.

Проведение аналогичных опытов при 60° показало, что вначале, при подъеме температуры, наблюдается незначительное повышение возникающих в пленке напряжений до значений 0,12 кг/мм² (рис. 2).

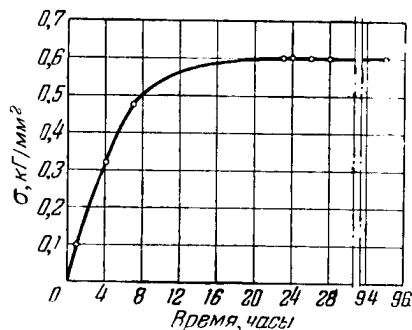


Рис. 1. Зависимость напряжений в нитроцеллюлозном лаковом покрытии от продолжительности сушки при 20°.

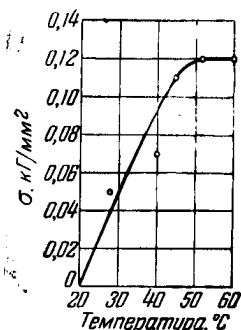


Рис. 2*. Рост напряжений в нитроцеллюлозном лаковом покрытии при подъеме температуры до 60°.

Следует отметить, что при дальнейшем прогреве нитроцеллюлозного лака при температуре 60° напряжение возрастало до 0,16 кг/мм², а затем сохранялось в течение 4 час. Прогрев обычно осуществлялся в течение 1 часа (рис. 3).

Характерно, что нарастание напряжений наблюдается уже с самого начала опыта еще до того, как установилась требуемая температура. Это связано со значительной скоростью улетучивания растворителя.

Из сравнения рис. 1 с рис. 2 и 3 видно, что при 60° напряжения, возникающие в пленках при их образовании, в три-четыре раза ниже по своим значениям, чем у пленок, полученных при 20°. Это связано с тем, что при повышении температуры скорость релаксационных процессов очень велика, и напряжения, возникающие из-за интенсивного улетучивания растворителей, успевают быстро релаксировать.

* Рис. 2—5 последовательно описывают изменение напряжений в одном и том же материале на различных стадиях процесса пленкообразования.

На рис. 4 показано, что по мере охлаждения образца с 60 до 20° (охлаждение происходит в течение 40 мин.) наблюдается возрастание напряжений в пленке до значений 0,5 кг/мм². Возникновение этих напряжений связано с сокращением размеров образцов при охлаждении и зависит от линейного коэффициента расширения лаковой пленки. После установления температуры напряжения в пленке практически сохраняются еще около часа, а затем при

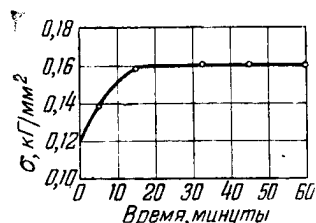


Рис. 3. Зависимость напряжений в нитроцеллюлозном лаке от продолжительности сушки при 60°.

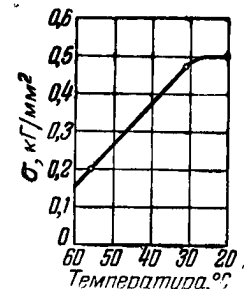


Рис. 4. Влияние охлаждения на изменение напряжений в нитроцеллюлозном лаке.

постоянной температуре обнаруживается постепенный релаксационный спад напряжений до значений 0,2 кг/мм² (рис. 5). Следует отметить, что процесс спадания напряжений происходит в течение 4—5 час.

Если процесс пленкообразования полностью прошел и получившуюся пленку после охлаждения вновь нагреть и охладить, то в ней возникают те же максимальные исходные напряжения, которые были до охлаждения. Такие опыты проводились со всеми исследованными лаками. Таким образом, можно разграничить напряжения, сохраняющиеся в пленках после протекания релаксационных процессов, от напряжений, которые возникают из-за термического сжатия пленок.

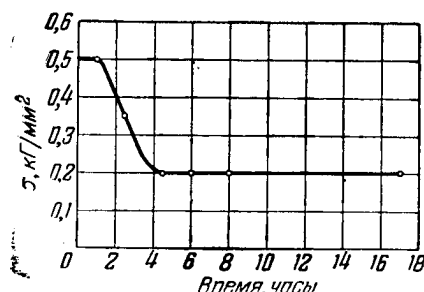


Рис. 5. Изменение напряжений во времени в нитроцеллюлозном лаке при температуре 20°.

На примере нитролака можно установить механизм возникновения напряжений в пленках, получаемых из растворов. В начальной стадии происходит испарение растворителя и уменьшение объема раствора пленкообразующих веществ. По мере улетучивания растворителя возрастает вязкость системы. Уменьшение объема раствора в условиях ограничения возможности изменения длины приводит к возникновению напряжений. При охлаждении пленки возникают дополнительные деформационные

усилия, обусловленные различием коэффициентов линейного расширения сформированной пленки и подложки, что приводит к росту напряжений.

2. Представлялось существенным изучить напряжения в лаковых покрытиях различного химического состава, возникающие в процессе пленкообразования. Пленкообразование велось при режиме, соответствующем обычно применяемому при нанесении исследованных лаков.

На рис. 6 представлен рост напряжений в лаковых покрытиях различного химического состава в процессе подъема температуры, а на рис. 7 приведены графики зависимости напряжений от времени прогрева при постоянной температуре сушки данного лака.

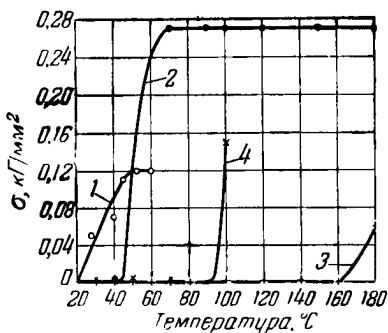


Рис. 6.* Рост напряжений в лаковых покрытиях различного химического состава при подъеме температуры:

1—нитроцеллюлозный лак, подъем температуры от 20 до 60°; 2—лак КФБ, то же до 180°; 3—лак ФТМ, то же до 180°; 4—лак МФЛ, то же до 100°.

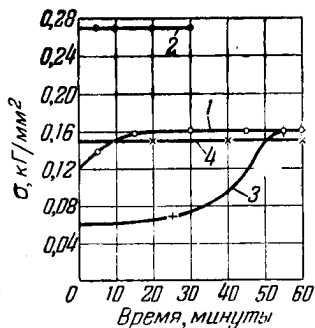


Рис. 7. Зависимость напряжений от времени сушки лаков различного химического состава:

1—нитроцеллюлозный лак, температура сушки 60°, в течение 1 часа; 2—лак КФБ, то же 180° и 30 мин.; 3—лак ФТМ, то же 180° и 1 час; 4—лак МФЛ, то же 100° и 1 час.

Обычно процесс пленкообразования осуществляется при повышенных температурах в изотермических условиях. В некоторых лаках при сушке в изотермических условиях наблюдается дополнительный рост напряжений. Это связано с тем, что при температурах сушки происходит дальнейшее испарение высококипящих растворителей и в пленках наиболее интенсивно протекают химические реакции. Оба эти процесса ведут к дополнительному сокращению размеров пленок и возникновению заметных напряжений, поскольку пленка нанесена на жесткую подложку.

Из данных, представленных на рис. 6—9, можно судить о тех сложных процессах, которые происходят в пленках при их образовании. У всех исследованных лаков скорость улетучивания растворителей в условиях сушки велика, а скорость протекания релаксационных процессов, повидимому, недостаточна для снижения напряжений, поэтому уже в начале сушки при повышенной температуре наблюдается рост напряжений. Очевидно, что в начальный момент сушки, когда раствор еще находится в вязко-текущем состоянии, в пленках не обнаруживаются ощутимые напряжения. Лишь только тогда, когда значительная часть растворителя

улетучится, наблюдается заметное нарастание напряжений.

Максимальное значение напряжений в пленках возникает в период охлаждения от температуры формирования образцов до комнатной температуры (~20°). Это обусловлено различными коэффициентами линейного расширения пленки и подложки (рис. 8).

В результате проведенных опытов оказалось возможным количественно оценить максимальные напряжения, возникающие в пленках различного химического состава в процессе пленкообразования. Значение максимальных напряжений в лаке КФБ (при температуре опытов) составило 1,8 кг/мм², в лаке ФТМ—1,6 кг/мм², в нитроцеллюлозном лаке — 0,5 кг/мм² и в лаке МФЛ — 0,4 кг/мм². Поскольку максимальные напряжения, возникающие в пленках, зависят от температур, при которых происходит формирование пленок, приведенные значения напряжений соответствуют указанным выше условиям опытов.

Следует заметить, что при температурах порядка 30—20° в лаковых пленках в течение некоторого времени напряжения остаются неизменными*. Это связано, повидимому, с тем, что релаксационные процессы, протекающие в пленках, компенсируют друг друга; действительно, релаксационные процессы, протекающие в связи с постепенным возрастанием плотности упаковки молекул, ведут к росту напряжений в пленках, а релаксационные процессы, обусловленные ориентацией молекул, способствуют снижению напряжений в пленках.

Дальнейшее пребывание образцов при температуре ~20° приводит к тому, что релаксация объема становится малой и остается процесс сдвигания напряжений, обусловленный дальнейшей ориентацией молекул.

Представлялось существенным выяснить, какие напряжения практически сохраняются в пленках различного химического состава после их формирования. С этой целью образцы (после сушки) выдерживались длительное время при комнатной температуре и измерялось уменьшение напряжений во времени. Эти данные представлены на рис. 9. Оказалось, что у лаков ФТМ и КФБ сохранялись высокие напряжения. Как известно, в этих лаках при высоких температурах происходят химические процессы, приводящие к образованию сетчатых

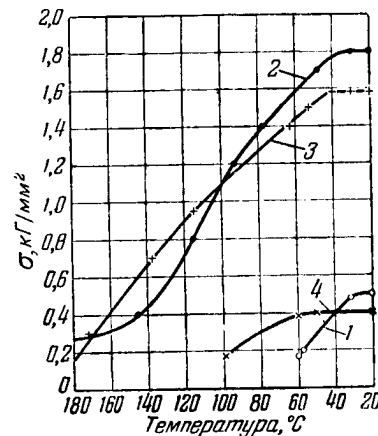


Рис. 8. Влияние охлаждения на изменение напряжений в лаках различного химического состава: 1—нитроцеллюлозный лак, температура снижалась от 60 до 20°; 2—лак КФБ, то же от 180 до 20°; 3—лак ФТМ, то же; 4—лак МФЛ, то же от 100 до 20°.

* Рис. 6—9 показывают изменение напряжений в различных лаковых покрытиях на последовательных стадиях пленкообразования.

* Возможно, в этом температурном интервале имеется пологий максимум напряжений, который не удается экспериментально измерить.

структур. Возникновение сетчатой структуры вызывает уменьшение объема, увеличивая внутренние напряжения. Кроме того, наличие сеток устраняет текучесть, а это приводит к тому, что напряжения в лаковых пленках не могут полностью исчезать, т. е. в этих случаях появляются истинные остаточные напряжения. Именно с этими особенностями строения лаков ФТМ и КФБ и связаны наблюдаемые в наших опытах высокие остаточные напряжения.

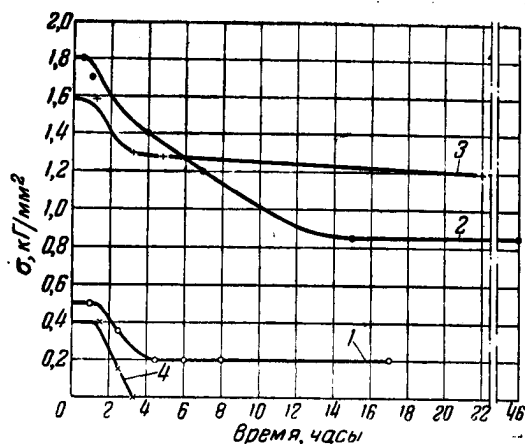


Рис. 9. Изменение напряжений во времени в лаках различного химического состава при температуре 20°:

1—нитроцеллюлозный лак, температура сушки 60° в течение 1 часа; 2—лак КФБ, то же 180°, 30 мин.; 3—лак ФТМ, то же 180°, 1 час; 4—лак МФЛ, то же 100°, 1 час.

Полное отсутствие напряжений у мочевино-формальдегидных лаков связано, повидимому, с наличием большого количества малолетучих растворителей и пластификатора и, возможно, линейным характером строения этих молекул.

Нитролаковые пленки занимают промежуточное положение—в них происходит спад напряжений до значений порядка 0,2 кг/мм².

3. Исследования, проведенные с лакокрасочными пленками, показали, что во всех случаях в процессе пленкообразования в них возникают напряжения.

Выше уже было указано, что, поскольку в эксплуатационных условиях обычно применяется металлическая подложка, являясь существенным разработать такой метод, с помощью которого можно оценивать напряжения, существующие в лаковых пленках, нанесенных на металлическую подложку. Метод оценки напряжений, возникающих в пленках, был радиус кривизны подложки, изгибающейся при образовании пленки.

В зависимости от величины напряжений изгиб фольги был различным. Чем больше было напряжение, возникающее в пленке, тем значительнее изгибалась фольга (радиус кривизны уменьшался).

На основании полученных данных представлялось существенным выяснить, в какой мере напряжения в пленках, которые оценивались на приборе типа Поляньи, находятся в соответствии с данными, полученными при изгибании фольги, покрытой лаковой пленкой.

Если составить таблицу, в которой расположить лаки по возрастающим значениям радиусов кривизны фольги, то оказывается, что им соответствуют убывающие значения напряжений в пленках, полученные измерением на приборе типа Поляньи (толщины пленок в том и другом случаях были одинаковыми).

№ пп.	Наименование лака	Режим формирования пленки		Величина максимальных напряжений кг/мм ²	Радиус кривизны пленки с подложкой из фольги мм
		температура °С	время мин.		
1	КФБ	180	30	1,8	40
2	ФТМ	180	60	1,6	55
3	Нитроцеллюлозный	60	60	0,5	90
4	МФЛ	100	60	0,4	100

Таким образом удалось установить связь между радиусом кривизны пленки, нанесенной на металлическую подложку, и теми максимальными напряжениями, которые измерены на приборе типа Поляньи.

В лаковых покрытиях, нанесенных на подложку из фольги, мы имели возможность оценивать только максимальные напряжения, поскольку в лаковых пленках при охлаждении возникают напряжения, превышающие по своим значениям предел упругости фольги, и минимальные напряжения при таких условиях опыта измерять нельзя.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что механизм процесса пленкообразования является единым для лаков различного химического состава. Процесс пленкообразования всегда сопровождается возникновением напряжений, причем напряжения образуются в том случае, когда лаковые пленки нанесены на твердую, недеформируемую подложку. Если формирование пленки происходит без подложки, то по мере удаления растворителей наблюдается уменьшение объема пленки, а затем, вследствие усадки, пленка свободно сокращается и напряжений в ней не возникает. Если пленка нанесена на твердую, недеформирующуюся подложку, то усадка происходит не может и поэтому в пленке возникают напряжения, в первом приближении равные произведению величины задержанной усадки на модуль упругости полученного лакового покрытия.

Существует два источника возникновения напряжений в пленках, сформированных на твердой подложке.

Первый источник—уменьшение объема сформированной пленки из-за испарения растворителей или протекания химических реакций, приводящих к уменьшению объема. Эти напряжения возникают при температуре образования пленок.

Второй источник возникновения напряжений обусловлен высокими температурами пленкообразования. Поскольку процесс формирования лаковых пленок, нанесенных на металлическую подложку,

полностью протекает и заканчивается при высоких температурах, охлаждение лакового покрытия с подложкой, естественно, приводит к росту напряжений. Источником этих напряжений является различие коэффициентов линейного расширения пленки и подложки. Следовательно, изучая возникающие напряжения, необходимо разграничить эти две категории явлений и оценить роль каждого из них.

В тех случаях, когда процесс пленкообразования происходит при температуре $\sim 20^\circ$, возникающие напряжения обусловлены только процессом испарения растворителей и релаксационными процессами, протекающими в пленках.

В случае формирования пленок при повышенных температурах, наряду с испарением растворителей и химическими превращениями, существенное значение имеет термическое сжатие, обусловленное различными коэффициентами линейного расширения пленки и подложки. Очевидно, что эта величина будет тем больше, чем выше температура формирования пленки. При разработке температурного режима образования пленок следует применять такой режим, при котором обеспечивается процесс отверждения лаковых покрытий. При этом, чем ниже температура формирования пленок, тем меньше будут напряжения, возникающие из-за различных температурных коэффициентов расширения пленки и подложки, но тем больше будут напряжения, возникающие из-за уменьшения скорости протекания релаксационных процессов.

Следовательно, два основных источника возникновения напряжений различным образом зависят от температуры.

В заключение заметим, что релаксационные процессы, протекающие в пленках, складываются из релаксации объема—процесса постепенного возрастания плотности упаковки молекул, приводящего к повышению напряжений, и процесса релаксации, обусловленного ориентацией молекул, приводящего к понижению напряжений.

Выводы

1. Установлен механизм возникновения напряжений в лакокрасочных покрытиях в процессе пленкообразования.

2. Разработан метод, позволяющий количественно оценивать напряжения в лаковых покрытиях. Метод дает возможность изучать напряжения, возникающие в процессе пленкообразования, и измерять изменение напряжений в готовой пленке с течением времени.

3. Разработан второй метод оценки напряжений, возникающих в лаковых пленках, по радиусу кривизны металлической подложки, на которую они нанесены.

4. Изучен процесс пленкообразования лаков различного химического состава и определены возникающие при этом напряжения.

Литература

1. K. Hunt, W. Lansing, Ind. Eng. Chem., 27, 26 (1935).
2. М. Г. Шикер, ЖПХ, 12, № 12, 1723, 1939 (1939).
3. А. В. Памфилов, ЖПХ, 20, № 7, 676, (1947).
4. S. Margon, Ind. Eng. Chem., 44, № 7, 1633 (1952).
5. A. Elm, Offic. Digest, 346, 751, 774 (1953).
6. В. А. Каргин и М. Н. Штединг, ЖФХ, 20, № 7, 727 (1946).
7. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. В. Зуева, ЖФХ, 17, № 5—6, 318 (1943).
8. Р. В. Зуева, кандидатская диссертация (1946).
9. W. König, Farben-Zeitung, 16, № 45, 244, 261, 275 (1940); 3, № 46, 50 (1941); 3, № 47, 65 (1941).
10. A. Blom, Chem. Appar., 5, 5 (1937).
11. W. König, Korrosion u. Metallschutz, 1,5 (1943).
12. J. Jenkins, Ind. Eng. Chem., 19, № 12, 1356 (1927).
13. C. Vogin, Paint, Oil Chem. Rev., 113, № 6, 24, 40 (1950).
14. М. С. Свердлин, Д. О. Визнер, С. М. Чернов, Е. Е. Гамбарделло, Бюлл. обм. опытом лакокрас. пром., № 4, 48 (1953).
15. В. В. Жебровский, Н. Н. Козлов, Г. Л. Томачинская, П. М. Романова, А. П. Харац, Бюлл. обм. опытом лакокрас. пром., № 5, 40 (1953).
16. С. В. Якубович, Испытание лакокрасочных материалов и покрытий, Госхимиздат, 1952.

Пути дальнейшего внедрения новой техники на горных предприятиях МХП

А. Н. АНДРЕИЧЕВ

На горных предприятиях Министерства химической промышленности за последние четыре года достигнуты существенные успехи как в отношении степени использования машинного оборудования, так и в отношении внедрения новой техники.

На калийных рудниках ручной труд навальщиков сведен к минимуму, применены более совершенные методы очистной выемки, улучшилось использование электросверл и скреперных лебедок; на горноподготовительных и очистных работах применены комбайны; на подземных фосфоритных и некоторых серных рудниках введена электровозная откатка; на открытых фосфоритных рудниках используются

шагающие экскаваторы, мощные трехкубовые механические лопаты и т. д.

В результате этого резко возросла производительность труда горнорабочего и значительно увеличился выпуск минеральных удобрений (табл. 1, 2).

Таблица 1
Выработка на одного горнорабочего в натуре, % к 1950 г.

Наименование продукции	1951 г.	1952 г.	1953 г.	1954 г.	1955 г. (план)
Калийные удобрения	111,7	121,7	132,8	135,0	188,3
Фосфоритная мука	110,3	123,8	126,7	152,6	196,3

Однако приведенные результаты далеко еще не исчерпывают возможности роста производственных мощностей действующих предприятий.

Таблица 2

Выработка минеральных удобрений предприятиями горной химии, % к 1950 г.

Наименование продукции	1951 г.	1952 г.	1953 г.	1954 г.	1955 г. (план)
Калийные удобрения	113,7	123,9	141,2	173,3	279,3
Фосфоритная мука	111,8	126,9	148,8	203,0	422,8
Апатитовый концентрат	112,9	124,8	123,2	154,7	182,2

Работа предприятий горной химии показывает, что дополнительное увеличение выработки минеральных удобрений и повышение производительности труда возможны как за счет дальнейшего усовершенствования процессов добычи руды, так и за счет внедрения более совершенного оборудования.

Для устранения имеющихся недостатков и коренного усовершенствования техники производства необходимо разрешение следующих главнейших вопросов производственной жизни рудников.

Буровзрывные работы. На калийных рудниках в Соликамске и Березниках для повышения производительности труда бурильщиков питание ручных электросверл электротоком по предложению главного энергетика Соликамского калийного рудника тов. Попкова Н. П. было переведено на токи повышенной частоты—100 пер/сек. Это позволило почти в два раза увеличить скорость вращения шпинделя электросверл (для ЭР-5 с 500 до 900 об/мин) и дало возможность вдвое ускорить бурение шпуров: время бурения 1 пог. м шпура уменьшается с 79 до 38—40 сек. Соответственно этому и производительность труда бурильщиков увеличивается примерно в 2 раза.

Вторым усовершенствованием бурения скважин является применение веерно расположенных скважин¹. В сочетании с комбайном ШБМ-1 они дают несомненный эффект, так как взрывание здесь осуществляется при двух обнаженных плоскостях. Веерное расположение скважин обеспечивает непрерывность процесса отбойки и совмещение отбойки с доставкой.

Однако эти усовершенствования имеют и существенные недостатки. Во-первых, труд бурильщика попрежнему остается ручным и довольно тяжелым; при наличии крепких прослоек ангидрита бурильщику приходится затрачивать значительные усилия для преодоления сопротивления пород. Особенно тяжелым является бурение восстающих скважин. Во-вторых, при веерном расположении скважин работа в камере становится небезопасной из-за невозможности обработки кровли. Взрывание за один раз 3—4 рядов шпуров устраняет этот недостаток, но отбитая соль заваливает разрезной штрек, вследствие чего прекращается сквозное проветривание камеры.

Устранение этих крупнейших недостатков возможно лишь при замене ручных электросверл колонковыми и существенном изменении метода отбойки

путем перехода с мелкошпурового веерного бурения (со средней глубиной скважин 4,5 м) на бурение горизонтальными параллельно или диагонально расположенными скважинами глубиной 8—12 м (рис. 1).

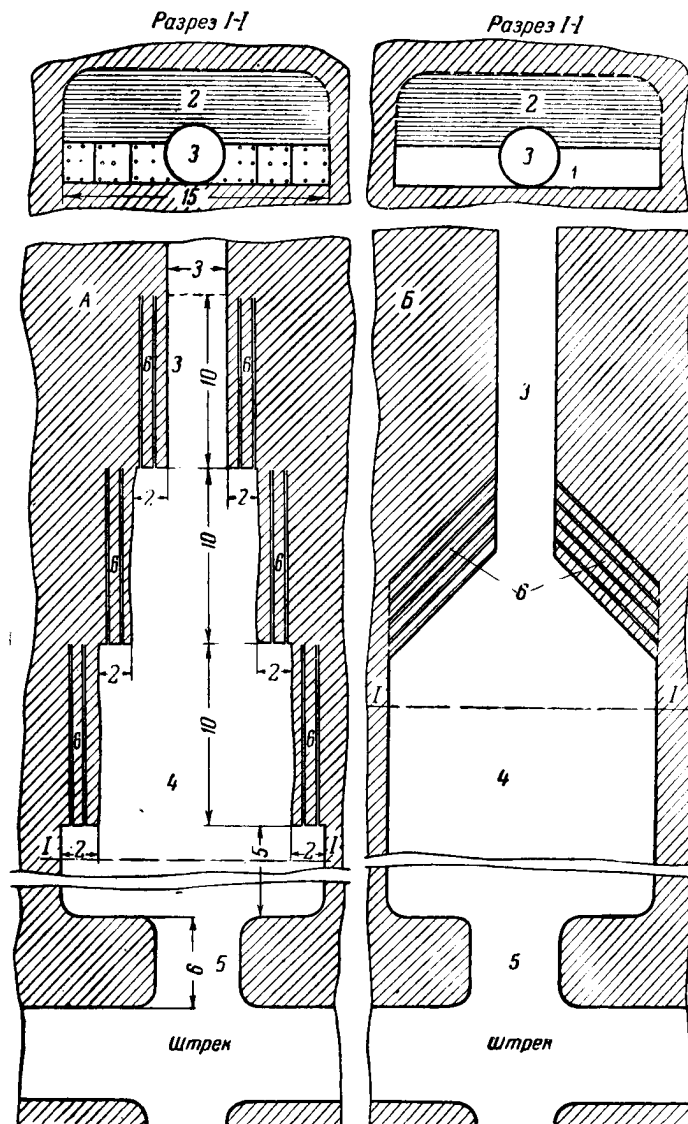


Рис. 1. Отбойка сильвинита глубокими горизонтальными скважинами

(А—при уступном забое; Б—при диагональном забое):
1—нижний слой; 2—потолочина; 3—разрезной штрек (проходится комбайном); 4—камера; 5—горловина камеры; 6—горизонтальные скважины.

С этой целью после проходки комбайном ШБМ-1 разрезного штрека делается рассечка камеры на глубину 5 м, высотой 2 м и шириной 15 м, после чего забой придается уступный или диагональный вид.

При уступном забое и 10-метровой глубине скважин взрыв всех трех уступов дает 480 т руды; при диагональном забое и той же глубине скважины взрывание одного лишь ряда шпуров дает 140 т руды. Как видно из рисунка, диагональное расположение скважин создает для бурильщика и взрывника неограниченный фронт работ. В этом случае при взрывании нескольких рядов количество отбитой

руды обеспечивает непрерывную круглосуточную работу скреперной установки.

Применение глубоких горизонтальных скважин имеет следующие преимущества:

- полностью механизмуется труд бурильщика;
- создаются запасы руды в потолочине, позволяющие регулировать выдачу силвинита;
- достигается возможность максимального использования скреперной установки;
- создаются более безопасные условия труда.

Опыты по применению бурения колонковыми сверлами для отбойки горизонтальными глубокими скважинами должны быть поставлены немедленно.

Бурение глубоких скважин в промышленном масштабе осуществляется на руднике комбината «Апатит». Преимущества таких скважин во многих отношениях бесспорны. Однако до сего времени не установлена их экономическая целесообразность. Подсчеты показывают, что этот способ отбойки становится по сравнению с минной отбойкой более выгодным при скорости бурения скважин свыше 8—10 м в смену. Между тем бурение скважин в подземных условиях апатитового рудника пока не превышает 7—8 м в смену. Здесь, вероятно, придется перейти на алмазное бурение и более мощные станки с повышенным давлением (4—5 м) на забой.

Применение подобных станков на открытых разработках в США показывает возможность достижения большой производительности. Так, станок типа Джой-58ВН вращательного бурения с алмазными коронками при бурении скважин диаметром 180 мм в крепких гранодиоритах с интрузиями кварцпорфиров достигает производительности 80 пог. м скважины в смену².

Короткозамедленное взрывание. Применение глубоких скважин и взрывание нескольких рядов требует рационализации взрывных работ. В этом отношении заслуживает внимания разработанный в последнее время советскими специалистами³ метод короткозамедленного взрывания, позволяющий производить взрывы отдельных серий скважин с интервалами 0,03—0,1 сек. Короткозамедленное взрывание может быть осуществлено различными способами: с помощью специального прибора, шунтирования электродетонаторов или путем соответствующего расчета и соединения электровзрывной сети.

Преимущества этого способа сказываются как при однорядном, так и при многорядном взрывании скважин; они заключаются в том, что действие каждого последующего взрыва начинается раньше, чем оторванная предыдущим взрывом порода окажет зажимающее действие на забой. Вследствие этого эффективность взрывания последующих рядов резко повышается, при этом оторванная порода ложится в нужном направлении и не разбрасывается.

Короткозамедленное взрывание особенно целесообразно для применения на открытых работах комбината «Кара-Тау» и апатитового рудника в Кировске.

Доставка отбитой руды. Доставка руды из забоя на рудниках осуществляется преимущественно двухбарабанными скреперными лебедками; особенно широкое распространение этот метод получил на калийных рудниках, где применены мощ-

ные скреперные лебедки (75 кВт). Однако использование таких мощных скреперных лебедок в очистных и подготовительных выработках остается крайне низким. Их фактическая среднесменная производительность не достигает и 140 т, т. е. в 2,5—3 раза ниже нормальной.

Неудовлетворительное использование скреперных лебедок объясняется недостатками применяемого метода отбойки и конструктивными особенностями самих скреперных лебедок. При существующем методе отбойки отбитая руда разбрасывается по камере и, для того чтобы забрать ее скрепером, необходимо 3—4 раза в смену переставлять хвостовой блок, причем даже в этих условиях зачистка камеры производится неполностью.

В этом отношении большие удобства представляют трехбарабанные лебедки, позволяющие производить скреперование с любой точки забоя без перевески блоков (рис. 2, а). Кроме того, трехбарабанные лебедки могут обслуживать несколько забоев подготовительных выработок, расположенных под углом друг к другу (рис. 2, б).

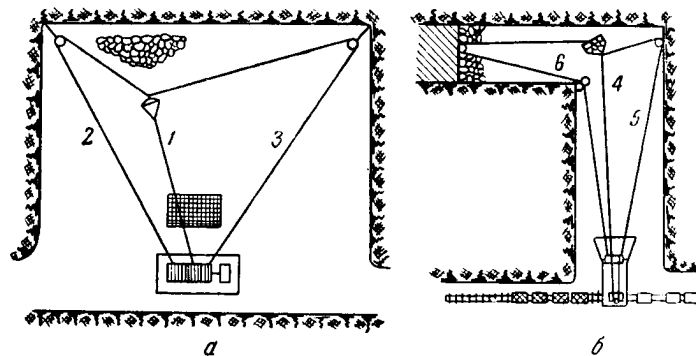


Рис. 2. Схема скреперования трехбарабанной лебедкой:

1—головной канат; 2—первый хвостовой канат; 3—второй хвостовой канат; 4—первый головной канат; 5—второй головной канат; 6—хвостовой канат.

Хотя, к сожалению, трехбарабанные лебедки, выпускаемые отечественными заводами, не обладают достаточной мощностью (например, мощность лебедки ЛС-50 равна 45 кВт и тяговое усилие на канате не выше 3 т), тем не менее они могут быть использованы на калийных рудниках как для подготовительных, так и для очистных работ.

Скреперные лебедки должны найти еще более широкое применение на участковых откаточных штреках в тех случаях, когда калийные пласты находятся над главными откаточными горизонтами, как, например, на Березниковском и Соликамском калийных рудниках. Здесь их применение возможно на аккумулярующих штреках, что позволит в 10—15 раз сократить число рудоскатов (рис. 3).

Откатка. Сложность применяемой на рудниках электровозной или канатной откатки общеизвестна: требуются преобразовательная подстанция, участковые тяговые подстанции, контактная электросеть, электровозы, вагонетки, а на уклонах—устройства для канатной откатки. Особенно много хлопот доставляют ремонт и пополнение вагонеточного парка, что объясняется отсутствием надежной конст-

рукции рудничных вагонеток для условий разработки калийных месторождений.

Между тем, все это может быть значительно упрощено при применении конвейерного транспорта. Для условий, например, разработки калийных солей участокный транспорт по горизонтальным и наклонным

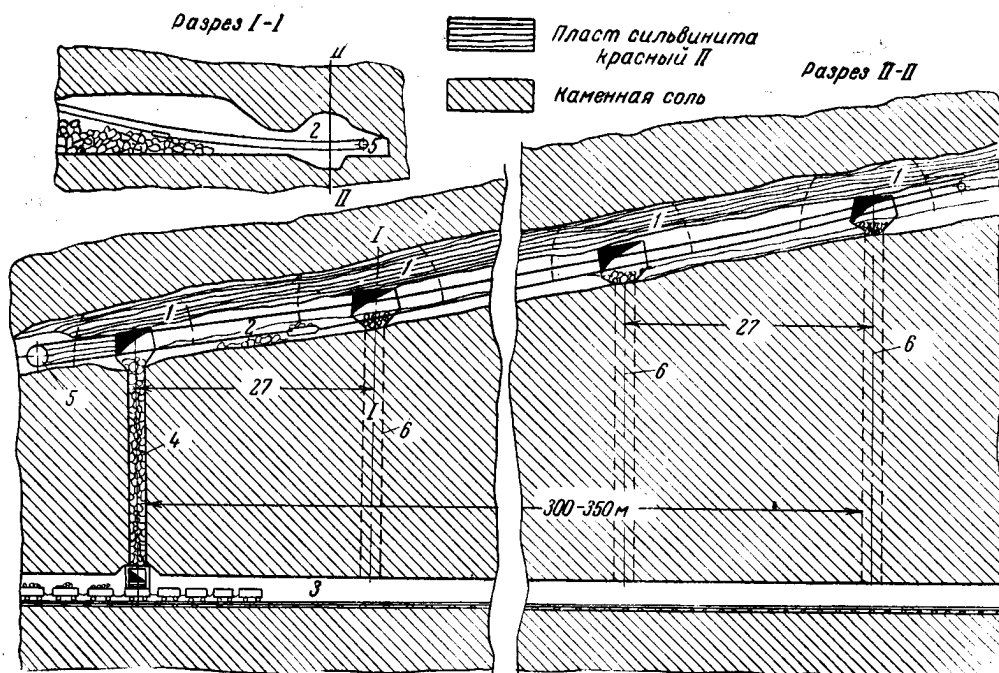


Рис. 3. Применение скреперных лебедок на аккумулирующих штреках:

1—камера; 2—аккумулирующий штрек; 3—главный откаточный штрек; 4—капитальный рудоскат; 5—скреперные лебедки; 6—рудоскаты при обычном способе доставки (на 300 м — 11 рудоскатов).

путям или по уклонам в большинстве случаев можно полностью перевести на конвейерный транспорт, преимущества которого перед вагонеточным заключаются в простоте его организации, надежности работы, большей безопасности и большей производительности.

Так, один из самых крупных участков Соликамского калийного рудника, а именно четвертый, соединен с верхним горизонтом уклоном с канатной откаткой по нему, пропускная способность которой лимитирует развитие участка. Замена бесконечной откатки ленточным конвейером, например типа КРУ-350, позволит сразу же утроить пропускную способность уклона; наряду с этим упростится работа на уклоне при одновременном повышении безопасности работ. Можно привести и другие аналогичные примеры.

В зарубежной угольной промышленности нашли применение так называемые изгибающиеся ленточные транспортеры⁴, позволяющие устанавливать их под любым углом поворота (до 90°) при радиусе закругления всего 3 м. Такие ленты могут быть использованы на криволинейных участках откаточных выработок.

Совершенно не оправдан отказ наших проектировщиков и производственников от применения конвейерного транспорта на открытых горных работах, тогда как на ряде угольных карьеров в СССР конвейерный транспорт находит все большее применение.

Конвейерный транспорт широко применяется на открытых работах в Англии, Чили, Соединенных Штатах Америки.

Ленты конвейера изготавливаются из высококачественной резины с нейлоновой прокладкой между слоями. Длина конвейерных установок достигает 14 км. В большинстве случаев до поступления на ленту конвейера руда предварительно дробится до крупности кусков 250 мм. Скорость движения ленты—от 2 до 3 м/сек.

Подъем руды. На калийных рудниках одним из «узких» мест является подъем руды. Для ликвидации этих узких мест в последнее время на всех рудниках общая длительность работы подъемных установок была увеличена настолько, что остается время только на их осмотр. Между тем увеличить производительность подъемных установок можно путем изготовления скипов из алюминиевого сплава. Такие скипы были применены на ряде зарубежных рудников (на железном руднике Уорнер—США, канадском руднике Джеффри и т. д.); на руднике Уорнер мерт-

вый вес скипа был уменьшен⁵ таким путем на 2 т.

Проведение этого мероприятия на Соликамском или Березниковском руднике позволит увеличить производительность скипового подъемника на 500—600 тыс. т сильвинита в год, а при увеличении мощности мотора и скорости подъема—до 1 млн. т.

Интересной новинкой в области шахтного подъема является гидравлический подъем. Опытная установка для гидравлического подъема дробленой руды по шахтному стволу была оборудована на цинковом руднике Калюмат энд Хекла (США); подъем руды на высоту 110 м осуществлялся здесь по трубам диаметром 250 мм; производительность подъема при расходе воды 540 м³/час и напоре до 11,2 ата составляет 120 т/час; при увеличении расхода воды до 675 м³/час производительность подъемника может быть доведена⁵ до 240 т/час.

Это дает нам основание выдвинуть весьма эффективный вариант увеличения мощности Соликамского калийного рудника путем освобождения ствола шахты № 2 от подъема карналлита и замены здесь клеток на скипы, после чего этот ствол должен быть использован для выдачи сильвинита. В этом случае подъемник сможет выдать 1 млн. т сильвинитовой руды в год. Карналлит же должен выдаваться гидравлическим подъемником. Схема выдачи карналлита в этом случае может быть представлена следующим образом (рис. 4).

Карналлит из добычной камеры через бункер по-

ступает на нижний горизонт, где в одной из камер устанавливаются гидроклины или отсадочные машины; обогащенный карналлит, смешиваясь со щелоком, подается в виде пульпы к стволу шахты, откуда она и направляется вверх гидравлическим подъемником. Последний устраивается таким образом, что подъем пульпы производится за счет напора обратного щелока, для чего в стволе шахты устанавливаются два трубопровода, из которых по одному нагнетается пульпа, а по другому вниз подается чистый щелок, создавая дополнительный напор в подъемном трубопроводе.

Эти два мероприятия позволили бы значительно увеличить производительность Соликамского калийного рудника.

Однако этот метод необходимо усовершенствовать с целью устранения условий, вызывающих ревматические и кожные заболевания. В связи с этим, а также потому, что метод мокрого бурения не везде может быть использован, необходимо продолжать работы по сухому пылеулавливанию.

Разработанный ГИГХС аппарат при длительном применении себя не оправдал, хотя кратковременный и весьма положительный эффект его работы неоднократно отмечался при испытаниях в производственных условиях. При его внедрении были отмечены следующие недостатки: во-первых, сам аппарат хрупок и часто выходит из строя (ломаются пружина колпака и замок, срывается резьба телескопной колонки и др.); во-вторых не решен вопрос отвода

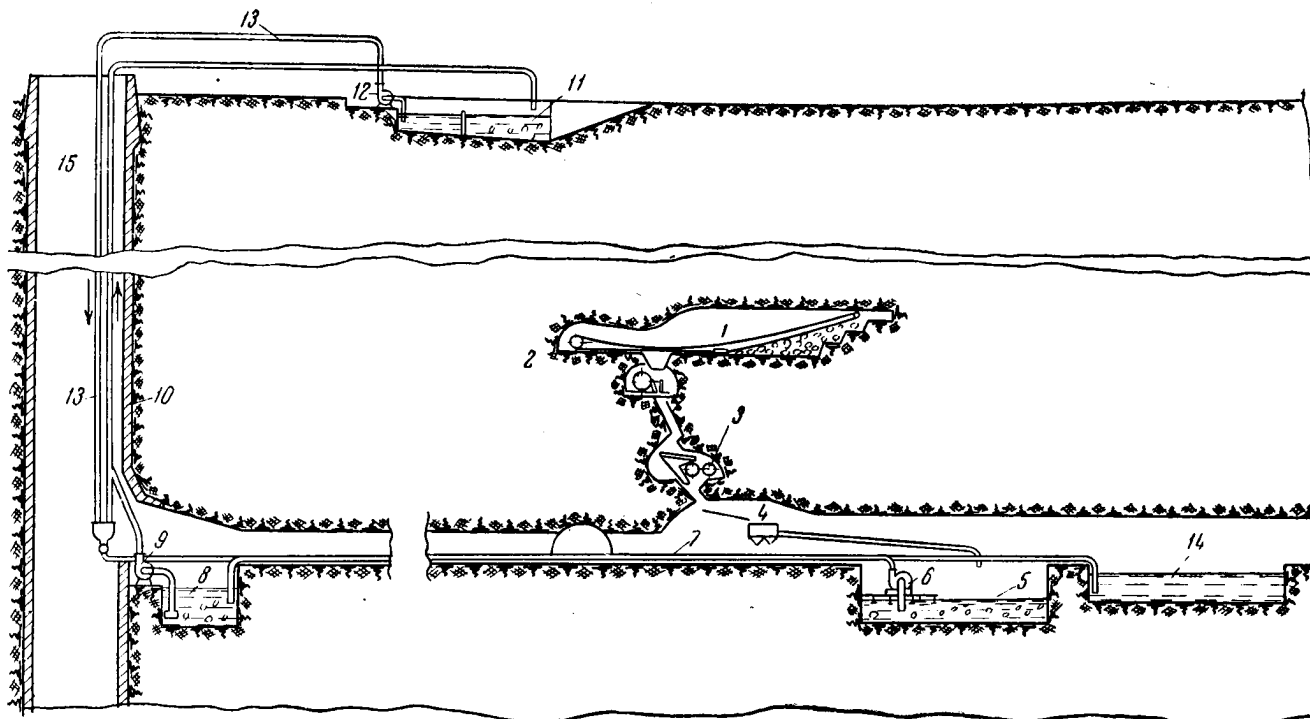


Рис. 4. Схема гидравлической доставки и подъема карналлита:

1—карналлитовая камера; 2—скреперная лебедка; 3—дробильно-размольная установка; 4—обогатительная установка; 5—пульпоприемник; 6, 9, 12—насосы; 7—пульпопровод; 8—пульпоприемник; 10—напорный трубопровод; 11—отстойник на поверхности; 13—трубопровод для осветленного щелока; 14—бассейн для осветленного щелока; 15—ствол шахты.

Замена устаревшего оборудования. Усовершенствование техники производства возможно также путем замены устаревшего оборудования новым, более производительным и экономичным. Для примера укажем, что на апатитовой фабрике вместо устаревших мельниц Гумбольдта и Трайлера следует установить мельницы Полизиуса; на Верхне-Камском фосфоритном руднике необходимо заменить паровые экскаваторы на шагающие; на Егорьевском фосфоритном руднике следует вместо вагонеток типа Вестерн применять 20-тонные думкары, а на обогатительной фабрике Соликамского комбината холодильные башни давно пора заменить вакуум-кристаллизаторами.

К числу других подлежащих решению задач относится, в частности, борьба с пылью. В этой области определенные успехи достигнуты комбинатом «Апатит», где в широком масштабе применено мокрое бурение.

уловленной пыли (запыляются другие забои). Нам кажется, что конструктивные недостатки аппарата должны быть устранены усилением некоторых его деталей, вопрос же отвода пыли может быть решен путем применения вентиляторов-пылепоглотителей.

Мы считаем необходимым возобновить в ГИГХС работу в этом направлении. Следует, повидимому, заимствовать опыт металлургов, разработавших сухой пылеуловитель СПН-7, действующий в сочетании с бурильным молотком ОМ-506, снабженным эжектором для отсасывания пыли из шпура. Испытания этого аппарата на рудниках Главзолота дали хорошие результаты⁶.

Важной задачей, решению которой проектные организации МХП все еще не уделяют должного внимания, является диспетчеризация и автоматизация подземного транспорта калийных комбинатов и комбината «Апатит».

Не решены еще и вопросы автоматизации технологических процессов на сильвинитовых обогатительных фабриках, в частности такие, как регулирование количества подаваемой руды в зависимости от состава щелоков; поддержание постоянства температуры растворяющего щелока; поддержание заданной плотности откачиваемого солевого шлама из отстойников; поддержание заданного уровня глинистого шлама в отстойниках; поддержание заданного вакуума и температуры в вакуум-корпусах; поддержание заданной плотности откачиваемого влажного продукта из сгустителей; непрерывный контроль за отклонением влажности высушенного продукта.

Наконец, в связи с успешным завершением полупромышленных испытаний флотационного метода обогащения сильвинита должен быть решен вопрос о производстве новых реагентов, не применявшихся до сего времени в нашей обогатительной практике. Освоение флотационного метода позволяет более экономично и эффективно решить вопросы строительства новых и расширения действующих обогатительных сильвинитовых фабрик за счет использования имеющегося оборудования.

В этой связи вопрос о повышении пропускной способности стволов шахт приобретает весьма актуальное значение.

Освоение новых методов гравитационного обогащения калийных солей (разделение в гидроциклонах и отсадка с применением новейшей конструкции отсадочных машин Механобра) заставляет обратить внимание на огромные резервы подготовленных к выемке богатых сильвинито-карналлитовых руд, не используемых до сих пор из-за трудности химического обогащения. Отделение карналлита из этих руд

целесообразно и его нетрудно осуществить в подземных условиях. В частности, на Березниковском руднике для этой цели может быть использована мельничная установка на участке переходного периода. В Соликамске для этих же целей могут быть использованы выработанные камеры по пласту Красный II, расположенные под карналлитовым участком.

В заключение следует отметить, что в ряде случаев совершенствование предприятий горнохимической промышленности тормозится из-за недостаточного выпуска современного горного оборудования. Так, например, машиностроительные заводы Министерства угольной промышленности в совершенно недостаточном количестве изготавливают хорошо зарекомендовавшие себя комбайны ШБМ-1, что лимитирует расширение их применения на калийных рудниках. Аналогичные трудности возникают при необходимости пополнить парк электросверл, подвижной состав или получить для горного предприятия шагающие экскаваторы.

Необходимо также указать, что внедрение новой техники и усовершенствованных приемов работы на некоторых горных предприятиях сдерживается недостатком высококвалифицированных инженерных кадров и оторванностью научно-исследовательских институтов от производства.

Литература

1. А. С. В а с я к и н, И. И. К о м ш и л о в, Р. П. Д и б р о в, Хим. пром., № 5, 294 (1955).
2. Горный журнал, № 7 (1954).
3. В. М. Р у ч к и н, Горный журнал, № 1, 56 (1954).
4. Проспект фирмы Штуббе, Влото-Везер Кальдорф, 1955.
5. А. И. Б а р о н, Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, Главзолото, 1955, стр. 76, 77.
6. А. Ф. С а ч к о в, Горный журнал, № 5, 31 (1955)

О механизме восстановления сульфатов углеродом в твердой фазе

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и профессор М. И. НЕКРИЧ

Тамман¹ и др. объясняют механизм реакции в твердой фазе взаимной диффузией частиц компонентов, которая может достигнуть заметной величины задолго до плавления реагирующих твердых тел. Абсолютная температура начала реакции в твердом состоянии (T_p) может быть вычислена при этом через абсолютную температуру плавления этих тел

$$T_p = \alpha T_{пл.}$$

Коэффициент α меняется в зависимости от сложности молекул реагирующих веществ. Так, для металлов он колеблется от 0,3 до 0,4, а для силикатов—от 0,8 до 0,9 и т. д.

Представляло интерес выяснить, происходит ли восстановление углеродом сульфатов в сульфиды в твердой фазе или же механизм этого процесса является иным.

Для нахождения расчетной температуры ($^{\circ}\text{C}$) начала восстановления некоторых сульфатов в твердой

фазе температуры плавления этих сульфатов, выраженные в градусах Кельвина, следует умножить на 0,6 (для сульфатов $\alpha=0,6$) и полученные температуры перевести в градусы Цельсия. В результате получим:

Сульфат	$t_{пл.}, ^{\circ}\text{C}^*$	$t_p, ^{\circ}\text{C}$
Na_2SO_4	884	421,2
CaSO_4	1450	760,8
BaSO_4	1580	838,8
MgSO_4	1124	565,2

Наиболее низкую расчетную температуру начала восстановления имеет сульфат натрия, а наиболее высокую—сульфат бария, причем разница между крайними температурами весьма значительна и превышает 400° .

* Спр. химика, т. 2.

Приведенные ниже экспериментальные данные показывают, что действительная температура восстановления химически чистых сульфатов, т. е. начала реакции в твердой фазе, не соответствует расчетной и, кроме того, зависит от характера применяемого углеродистого материала.

Сульфат	Углеродистый материал	Температура начала восстановления, °С
Na ₂ SO ₄	Сахарный уголь	800
	Березовый уголь	750
CaSO ₄	Сахарный уголь	700
MgSO ₄	Сахарный уголь	850—900
BaSO ₄	Кокс	700

При нагревании BaSO₄ в течение одного часа при температуре 700° с коксом содержание BaS составляло 0,72%, с антрацитом—1,32%, с древесным углем—5,92% и с каменным углем—11,92%. Аналогичное отклонение теории от экспериментальных данных мы наблюдали и для скорости процесса восстановления других сульфатов.

Диффузия одного твердого вещества в другое может осуществляться лишь в точках их соприкосновения. Обычно приходится иметь дело с порошками, в которых, в отличие от сплошных тел, контакт между отдельными зернами неполный и изменяется в зависимости от давления, формы, величины частиц и др.

Приняв зерна порошкообразных сульфата и угля за шары, можно рассчитать величину поверхности касания зерен², имеющих, например, диаметр 10⁻² см. Если учесть, что частицы должны находиться на расстоянии не больше радиуса действия молекулярных сил, например в 10⁻⁶ см, то, остановившись на значении коэффициента диффузии³ $D=10^{-4}$, можно определить количество углерода, продиффундирующего за определенное время, и рассчитать убыль сульфата за тот же промежуток времени, т. е. установить скорость исследуемого процесса.

Если сравнить рассчитанные таким образом скорости восстановления с опытными данными, то оказывается, что они больше теоретических на несколько порядков (10²—10⁴), даже если учесть влияние температуры на диффузию.

Кроме указанной несогласованности опытных данных с диффузионной теорией реакций углерода и сульфата, имеется еще ряд не объясняемых этой теорией фактов. Так, П. П. Будников и А. Н. Сысоев³ наблюдали, что если поместить в горизонтальную трубку электрической печи уголь и сульфат не в одной лодочке, как это обычно делается, а в двух последовательно расположенных, то также происходит восстановление сульфата. В лодочке с чистым сульфатом натрия без угля при 900° через 40 мин. после начала опыта образуется 40,1% Na₂S.

Известно также, что при 700° при восстановлении сульфата натрия коксом, древесным углем и антрацитом образовывалось всего 3—5% сульфида, между тем как восстановление каменным углем давало

выход сульфида до 11,2%. Этот повышенный эффект восстановления объясняется высоким содержанием летучих в каменном угле.

Таким образом, совершенно очевидно, что восстановление сульфата нельзя объяснить диффузией твердого углерода в сульфат, а следует отнести на счет газообразных продуктов окисления угля и уносимых потоками газов частиц углерода.

Несомненно, что газообразным восстановителем является окись углерода, находящаяся в смеси с двуокисью.

Большую скорость реакции следует приписать тому, что реакция протекает не на малых участках поверхности касания, а по всей внутренней поверхности пористого зерна, омываемого газом. Поэтому скорость реакции в этом случае на несколько порядков больше, чем при реакции в твердой фазе. Ускорителем этой реакции, как известно, могут быть соединения железа, кобальта, никеля и др. (никель катализирует эту реакцию только до 900°).

Противоречивые и во всяком случае неясные действия никелевых катализаторов, примененных П. П. Будниковым и Е. А. Шиловым⁴, также падают теперь свое объяснение. Так как Ni катализирует реакцию восстановления двуокиси углерода только при температуре до 900°, то естественно, что и восстановление сульфата в присутствии Ni будет ускоряться лишь до 900°; при более высокой температуре, когда каталитическое действие Ni на реакцию образования СО приостанавливается, замедляется и восстановление Na₂SO₄.

Исходя из такого механизма восстановления сульфатов в смеси с твердым углеродом, становится также ясным влияние так называемых инертных газов на скорость реакции. Неоднократно отмечалось тормозящее действие на восстановление Na₂SO₄ среды чистого азота и благоприятное действие на тот же процесс двуокиси углерода, взятой в качестве «инертного газа». Из изложенного ясно, что рассматриваемый обычно как инертный газ CO₂ в условиях высокотемпературного восстановления сульфатов вовсе не является инертным.

Выводы

1. Исследован механизм восстановления углеродом сульфатов в сульфиды.
2. Показано, что вопреки существующему мнению процесс протекает не в твердой фазе, а за счет образования окиси углерода, которая и является в данном случае восстановителем.

Литература

1. Тамманн, Z. anorg. allg. Chem., 149, 21 (1925).
2. А. М. Гинстлинг, ЖПХ, 24, вып. 6, 566 (1951).
3. П. П. Будников, А. Н. Сысоев, Укр. хим. журн., 3, кн. 2, 113 (1938).
4. Е. А. Шолов, П. П. Будников, Изв. Ив.-Вознесенск. политехн. инст., 10, 57 (1927).

Безрeturное обезвоживание мирабилита

Кандидат химических наук Ю. Я. КАГАНОВИЧ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии)

Основным способом получения сульфата натрия является обезвоживание мирабилита, содержащего до 56% кристаллизационной воды.

Естественное обезвоживание мирабилита осложняется рядом обстоятельств: сезонностью производственного процесса, его зависимостью от климатических условий, трудоемкостью сбора сульфата, образующегося в виде тонкого порошкообразного слоя на больших площадях, значительными потерями продукта, развеваемого ветром, засоренностью песком и др. При промышленном обезвоживании затруднения вызывает кристаллизация сульфата натрия на стенках аппарата в процессе удаления влаги.

До последнего времени обезвоживание мирабилита производилось во вращающихся печах по так называемому ретурному способу, предусматривающему шихтовку мирабилита с ретурным сульфатом в пропорции, снижающей до ~20% содержание влаги в материале, подаваемом в печь. При содержании влаги в шихте выше 20% стенки сушильного барабана покрываются плотным слоем сульфата, удаление которого является весьма трудоемкой и сложной операцией.

Существенный недостаток ретурного способа обезвоживания состоит в необходимости возврата в цикл более половины выгружаемого из печи сульфата, что значительно снижает производительность аппаратуры. Проведение ретурного обезвоживания осложняется также дополнительной производственной операцией—шихтовкой, приводящей, в свою очередь, к необходимости охлаждения ретурного сульфата для предотвращения образования комков в смесителе.

Наша цель сводилась к разработке способа обезвоживания мирабилита во вращающихся печах без введения ретурного сульфата. Одновременно предстояло решить также задачу технического усовершенствования процесса сушки сульфата с повышенной влажностью.

Безрeturное обезвоживание мирабилита в печах с внешним обогревом

Испытания проводились на промышленной печи для безрeturной кальцинации соды*. Принцип работы таких печей заключается в следующем.

В горизонтальной вращающейся печи, благодаря применению специального устройства для выгрузки, создается постоянная подушка высушенного материала высотой от 500 до 840 мм. При помощи питателя, состоящего из трепеля и метательной лопатки, на эту подушку (на длину 4—5 м) забрасывается влажный бикарбонат. Хорошему смешению свежих порций бикарбоната с горячей высушенной содой способствует находящаяся в печи тяжелая цепь. Готовый продукт из разгрузочного барабана выводится с помощью червячного устройства.

* Испытания проводились на Стерлитамакском содовом заводе бригадой ВНИИГ в содружестве с работниками завода.

Барабан обогревается снаружи. Образующиеся при кальцинации газы выводятся из печи по газопроводу, расположенному в загрузочной части барабана. Содовая пыль, увлекаемая с газами печи, осаждается в циклонах.

Промышленные испытания проводились с мирабилитом, доставленным с комбината «Карабогазсульфат». Перед подачей в печь мирабилит дробился в две стадии: на щековой дробилке со сложным качанием щеки и на валковой с двумя рифлеными и одним питающим зубчатым валками. Окружные скорости ведущего и ведомого валков были неодинаковыми, благодаря чему материал подвергался раздавливанию и истиранию. Дробление не сопровождалось замазыванием рабочих поверхностей. Гранулометрический состав мирабилита после щековой и валковой дробилок представлен в табл. 1.

Для проведения испытаний содовая печь была отключена от общей коммуникации. Водяные пары из печи выводились в атмосферу посредством вентилятора производительностью 8000 м³/час. Для регулирования разрежения перед вентилятором был установлен дроссель. Сульфатная пыль, увлекаемая потоком воздушно-паровой смеси, отделялась в циклоне. Готовый сульфат выводился из

печи при помощи разгрузочного червяка и удалялся за пределы цеха специальным шнеком длиной 7 м. Схема проведения испытания обезвоживания мирабилита в содовых печах изображена на рис. 1.

Мирабилит загружался через вертикальную мешалку 1 и питатель 2. В дне вертикальной мешалки имеется шибер, обычно регулирующий количество подаваемого в печь материала. Однако сыпучесть дробленого мирабилита оказалась настолько значительной, что регулировать подачу изменением положения шибера было невозможно и учет производился по числу мешков мирабилита стандартного веса, загружаемых через определенные интервалы времени.

Для учета количества расходуемого в топке мазута был установлен жидкостный счетчик для нефтепродуктов типа СВШ-40. Во время испытаний производились измерения всех показателей режима работы печи. Испытания были начаты с содовой подушки. Поскольку работа проводилась на действующей промышленной печи, особое внимание обращалось на состояние стенок барабана, так как в случае обра-

Таблица 1

Гранулометрический состав дробленого мирабилита, вес. %

Фракции	После щековой дробилки	После валковой дробилки
—60+25 мм	13,4	—
—25+10 мм	24,7	38,16
—10+7 мм	3,95	6,45
—7+5 мм	2,55	4,75
—5+3 мм	2,6	3,94
—3+1 мм	10,0	13,34
—1+0,5 мм	14,65	10,14
—0,5 мм	28,15	23,22
Насыпной вес, кг/л . . .	0,820	0,814

зования на них сульфатной корки (так называемой «подмазки») можно было опасаться прожога стенок.

Сначала высота подушки была установлена несколько больше обычной, так как вероятность «подмазки», естественно, тем меньше, чем больше высота подушки. Однако через несколько часов обнаружилось, что высота подушки резко снизилась при сохранении количества загружаемого мирабилита. Одновременно было отмечено возрастание расхода электроэнергии на вращение печи. Причиной этих явлений было уплотнение материала в подушке по мере вытеснения из нее соды сульфатом (насыпной вес

Основные усредненные показатели испытаний представлены в табл. 2. Характеристика продуктов приведена в табл. 3—5.

Известно, что при ретурном обезвоживании получается комкующийся и пылящий сульфат, слеживающийся при хранении. В наших испытаниях получен крупнокристаллический продукт без комков и, как сказано выше, с высоким насыпным весом—около 1,2 кг/л.

Влажность материала, находящегося на расстоянии около 6 м от загрузочного конца, в среднем равнялась 7,5%, а влажность материала на выгрузке была меньше 0,05%. Это позволяет сделать вывод.

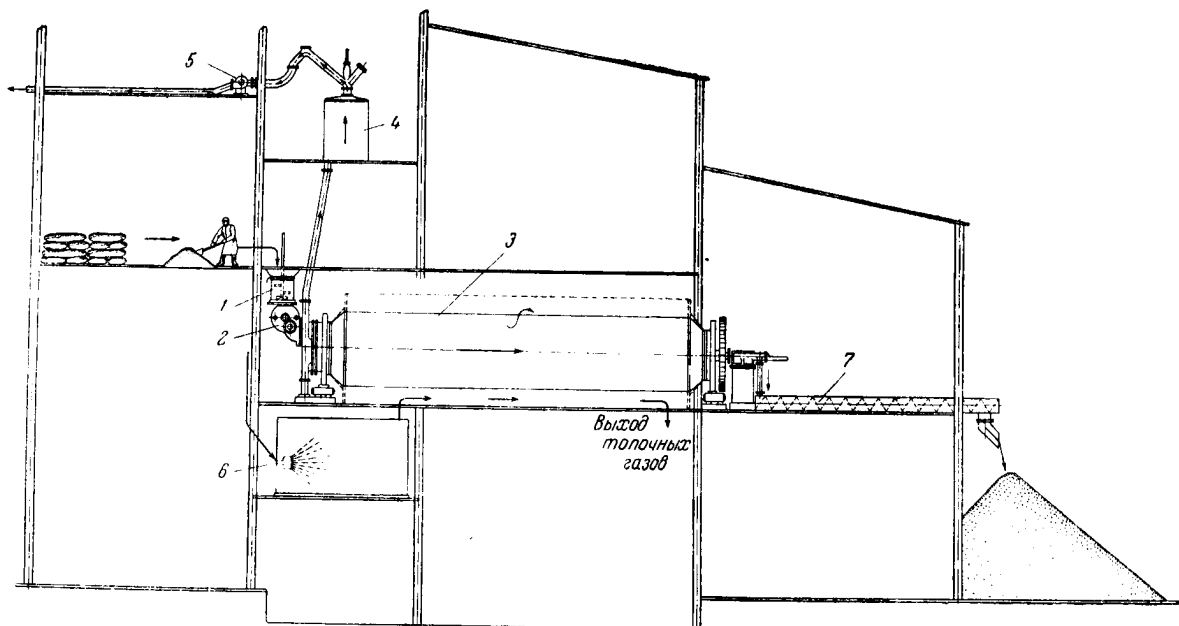


Рис. 1. Промышленное испытание обезвоживания мирабилита в содовых печах:
1—мешалка; 2—питатель; 3—сушильный барабан; 4—циклон; 5—вентилятор; 6—форсунка; 7—шнек.

соды равен в среднем 0,5—0,6, а насыпной вес сульфата, полученного при испытаниях, оказался равным 1,1—1,2). Сохранить нормальную высоту подушки при повышенном насыпном весе материала было невозможно, так как расход электроэнергии на вращение печи возрос выше установленного предела.

Снижение высоты подушки повлекло за собой необходимость соответствующего уменьшения подачи мирабилита в печь, что отрицательно отразилось на теплотехнических условиях проведения испытаний. При сниженной загрузке мирабилита и стремлении обеспечить нормальный прогрев стенок в передней части печи резко возросло тепловое удлинение барабана; чтобы его уменьшить, пришлось охлаждать хвостовую часть барабана, открывая для подсоса воздуха люки в кладке. Такой режим работы, естественно, увеличивал тепловые потери, т. е. снижал термический к. п. д. печи.

Испытания проводились при двух режимах работы, различающихся по количеству загружаемого в печь мирабилита: до заметного снижения высоты подушки средняя подача мирабилита составляла 4,4 т/час (первый этап), после снижения высоты подушки почти вдвое против нормального—3,0 т/час (второй этап).

что удаление влаги заканчивалось значительно раньше, чем материал доходил до выгрузочного устройства. Подтверждением этому служит также значительный перегрев выгружаемого из печи материала, температура которого весьма часто была практически равна температуре отходящих топочных газов.

Изменение соотношения соды и сульфата в подушке по мере вытеснения соды сульфатом не отражалось на ходе процесса обезвоживания: температура и содержание влаги в продукте на выгрузке не изменялись, так же как и положение границы зоны мокрого материала в загрузочной части печи.

Отмечено, что через уплотняющее устройство барабана в загрузочной части печи просачивались струйки сульфатного раствора, стекающие в корыто для опорных роликов. В результате в корыте образовалась толстая корка сульфата, которую пришлось отбивать ломом.

Испытания показали, что обезвоживание мирабилита в содовых печах безретурного питания не сопровождается обрастанием стенок сульфатной коркой. Тщательным наблюдением за стенками барабана во время испытаний, а также при его осмотре после испытаний, установлено, что стенки барабана совершенно чисты. Плавления и налипания сульфата в питателе

Таблица 2

Показатели процесса обезвоживания мирабилита по данным промышленных испытаний в содовых печах

Показатели	Первый этап испытания	Второй этап испытания
Общее количество мирабилита, загруженного в печь, т	22,32	74,845
Часовой расход мирабилита, т	4,43	3,01
Температура, °С:		
наружной стенки барабана	750	730
факела в топке	1450	1460
отходящих топочных газов	330	260
материала на выгрузке	180	220
паро-воздушной смеси после циклона	105	140
Состав топочных газов, %:		
CO ₂	7,62	6,86
CO	0,45	0,20
O ₂	10,07	13,20
Содержание сульфатно-содовой пыли после циклона, г/м ³	16,0	16,0
Термический к. п. д. печи, %	49,84	48,60
Суммарный коэффициент теплопередачи, ккал/м ² ·час °С	18,0	19,2
Удельный расход условного топлива, кг/т получаемого сульфата	226	258
То же, кг/т испаряемой влаги	204	228
Влагонапряжение барабана, кг/м ³ ·час	20,5	16,0

Таблица 3

Содержание влаги и соды на расстоянии около 6 м от места загрузки, вес. %

№ пробы	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	№ пробы	H ₂ O	Na ₂ CO ₃
1	7,25	52,6	6	8,25	5,62
2	8,07	33,6	7	7,34	4,20
3	6,32	23,4	8	—	2,80
4	9,19	30,2	9	—	3,05
5	9,02	10,3			

Таблица 4

Состав продукта, выгруженного из печи, вес. % (контрольные пробы)

№ пробы	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	NaCl	Нерастворимый остаток
1	95,80	2,98	0,08	0,25	0,89
2	57,00	42,75	0,00	0,12	0,13
3	49,13	50,51	0,00	0,15	0,21
4	18,74	79,87	0,06	0,34	0,99
5	9,51	89,24	0,01	0,27	0,98
6	3,85	95,00	0,07	0,28	0,81

Таблица 5

Насыпной вес, состав и ситовой анализ готовой продукции

Показатели	№ пробы			
	1	2	3	4
Насыпной вес, кг/л	1,264	1,260	1,245	1,255
Содержание, вес. %:				
Na ₂ CO ₃	18,9	5,0	95,3	9,1
Na ₂ SO ₄	80,5	94,1	4,4	89,5
Фракционный состав, вес. %:				
—10 +7 мм	0,81	3,24	2,20	3,40
—7 +5 мм	2,24	5,63	1,20	2,60
—5 +3 мм	4,47	7,24	3,60	5,60
—3 +1 мм	19,11	21,12	18,40	19,20
—1 +0,5 мм	3,86	4,02	3,80	4,40
—0,5 +0,25 мм	4,27	4,83	3,60	4,80
—0,25 +0,1 мм	49,39	51,21	21,20	55,80
—0,1 мм	15,85	1,71	46,0	4,20

(как в тrefеле, так и на метательной лопатке) при температуре охлаждающей воды на выходе из корпуса питателя около 15° не обнаружено.

Таким образом была доказана техническая возможность проведения безрeturного обезвоживания мирабилита в содовых печах.

При использовании содовых печей для безрeturного обезвоживания мирабилита следует учесть ряд обстоятельств, выяснившихся при проведении испытаний. В частности, необходимо:

1) при конструировании топочного устройства предусмотреть максимально возможный прогрев передней части барабана;

2) учесть необходимость увеличения расхода мощности на вращение барабана при наличии подушки нормальной высоты из материала с насыпным весом 1,2 кг/л, а также проработать вопрос о возможности сокращения длины печи;

3) исключить возможность конденсации паров воды в пылеулавливающих устройствах;

4) предусмотреть интенсификацию процесса обезвоживания путем подачи в загрузочную часть печи подогретого воздуха или дымовых газов;

5) улучшить конструкцию уплотняющего устройства в загрузочной части с тем, чтобы исключить вытекание сульфатного раствора из сальникового уплотнения.

Безрeturное обезвоживание мирабилита в печах с внутренним обогревом

В отличие от процесса кальцинации соды, при обезвоживании мирабилита рациональным является непосредственный контакт обезвоживаемого материала и топочных газов, так как при этом обеспечивается значительно более высокое влагонапряжение сушильного барабана.

В целях выяснения возможности проведения безрeturного обезвоживания мирабилита в печах с внутренним обогревом и для получения данных, необходимых при конструировании таких печей, были проведены промышленные испытания* на обычном сушильном барабане для сушки сульфата натрия. Основные размеры барабана: длина—7,62 м, диаметр—0,9 м; число оборотов—2,5 в минуту; обогрев печи—генераторным газом, причем газовая горелка вводится в загрузочную часть барабана; угол наклона барабана 3°.

Схема проведения испытания изображена на рис. 2. Для того чтобы возможно приблизить условия работы барабана к условиям испытания в содовой печи, барабан был переоборудован следующим образом:

1) для создания сульфатной подушки барабан был установлен горизонтально с подпорными кольцами со стороны загрузки и выгрузки. Толщина подушки сухого сульфата составляла 100—150 мм;

2) для перемешивания материала в барабане в шахматном порядке перпендикулярно оси барабана были подвешены 32 цепи с закрепленными на концах шарами весом 10 кг.

* Испытания проводились на Лисичанском мехстеклозаводе бригадой сотрудников ВНИИГ в содружестве с работниками завода.

Испытания показали, что такие цепи измельчают материал хуже, чем цепи содовых печей, поэтому в готовом сульфате содержится значительное количество крупных кусков и комков. Кроме того, на стенках барабана в мертвом пространстве между цепями на границе мокрого и сыпучего материала периодически образовывалось кольцо из влажного материала. Очевидно, что такое явление не имело бы места при установке цепи содовых печей, однако по ряду технических трудностей установить такую цепь не оказалось возможным.

Диаметр отверстия подпорного кольца на загрузке составлял 600 мм, на разгрузке—400 мм, так как предварительными опытами было установлено, что при равных диаметрах отверстий на загрузке и выгрузке подушка в загрузочной части «сползает», обнажая стенки барабана.

Осуществить механическую подачу мирабилита в

Полученное значение влагосъема— 72 кг/м³ час приблизительно в 3 раза больше, чем при обезвоживании мирабилита в печах с внешним обогревом, а также значительно выше влагосъема в обычных вращающихся сушилках при сушке сульфата; термический к. п. д. печи оказался мало отличающимся от к. п. д. печей с внешним обогревом. Таким образом, удель-

Таблица 6

Гранулометрическая характеристика дробленого мирабилита и готового продукта

Фракция	Мирабилит, %	Готовый сульфат натрия, %
-10+7 мм	10,8	17,9*
-7+5 мм	2,7	16,6
-5+3 мм	3,5	42,3
-3+1 мм	23,0	4,3
-1+0,5 мм	25,1	3,5
-0,5+0,25 мм	18,7	9,0
-0,25+0,1 мм	15,0	3,3
-0,1 мм	0,2	3,1
Насыпной вес, кг/л	0,793	1,198

* Отдельные куски до 50-100 мм.

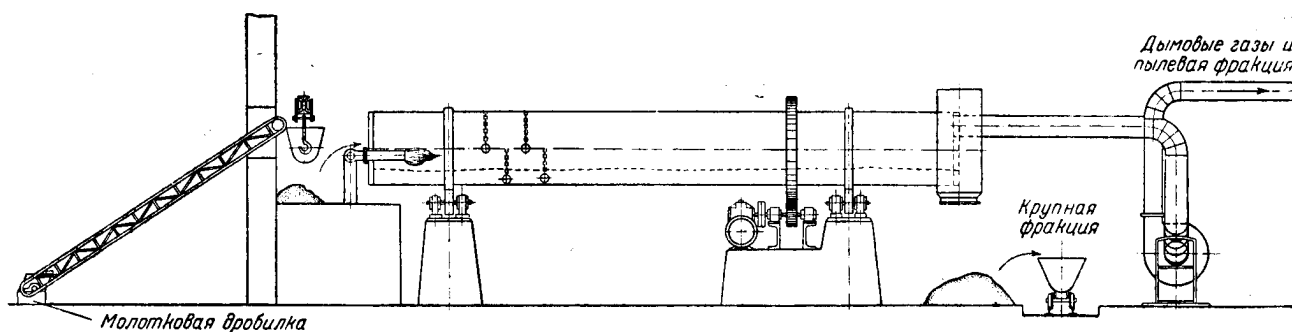


Рис. 2. Схема обезвоживания мирабилита.

печь не удалось и загрузка производилась вручную лопатой. Мирабилит предварительно дробился на молотковой дробилке и по ленточному транспортеру доставлялся на площадку у барабана.

Для интенсификации процесса число оборотов барабана было увеличено до 3,5 в минуту. Вывод дымовых газов производился с помощью вентилятора Сирокко № 3.

Полученные основные показатели (средние значения) процесса обезвоживания представлены ниже.

Общее количество мирабилита, загруженного в печь, т	18,00
Часовой расход мирабилита, т	0,7
Влагонапряжение барабана, кг/м ³ час	72,0
Унос материала с топочными газами, %	30,0
Температура, °С:	
в начале барабана	550
отходящих газов	300
материала на выходе	150
Термический к. п. д. печи, %	53,0
Удельный расход условного топлива, кг/т сульфата	218,0
То же, кг/т испаряемой влаги	193,6

Гранулометрическая характеристика дробленого мирабилита и готового сульфата представлена в табл. 6.

Проведенные испытания доказали техническую возможность обезвоживания мирабилита без обрастания стенок барабана сульфатной коркой в печах с внутренним обогревом,

ный расход топлива при процессе обезвоживания мирабилита практически одинаков в печах с внешним и внутренним обогревом.

Очевидно, что применение печей, обеспечивающих проведение процесса без введения ретурного сульфата и без обрастания стенок барабана при значительной повышенной производительности, окажется вполне рациональным не только для обезвоживания мирабилита, но и для проводимой в настоящее время на стекольных заводах сушки сульфата с повышенной влажностью, а также для сушки других солей, имеющих склонность налипать на стенки сушильного барабана.

Следует отметить, что создание подушки в печи, забрасывание на нее материала и перемешивание тяжелой цепью не только устраняет обрастание стенок барабана, но и значительно повышает производительность по удаленной влаге в результате существенного увеличения степени заполнения барабана. При загрузке методом забрасывания материала на подушку необходима горизонтальная установка барабана, а это, в свою очередь, требует повышения числа его оборотов для обеспечения требуемой производительности по транспортированию материала. При повышенном же числе оборотов влагосъем повышается вследствие улучшения контакта топочных газов с материалом.

Оптимальное число оборотов должно быть определено для каждого случая отдельно и, прежде всего, с учетом свойств высушиваемого материала. В общем же предварительные расчеты показывают, что при увеличении числа оборотов до 8—10 в минуту

для барабанов диаметром от 1,2 до 1,8 м увеличение расхода электроэнергии на вращение компенсируется увеличением производительности по испаряемой влаге.

Выводы

1. Промышленными испытаниями доказана техническая возможность безрeturного обезвоживания мирабилита во вращающихся печах с внутренним и внешним обогревом.

2. Установлено, что при внутреннем обогреве печей производительность по испаряемой влаге повы-

шается приблизительно в 3 раза по сравнению с внешним обогревом.

3. Проведение процесса обезвоживания с забрасыванием материала на подушку в печь и перемешиванием тяжелой цепью не только исключает обрастание стенок барабана, но и способствует существенному повышению интенсивности влагоудаления. Полученные при испытаниях значения влагосъема при обезвоживании мирабилита, равные в среднем $72 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$, оказались значительно выше, чем значения влагосъема при сушке сульфата в обычных вращающихся печах.

Определение динамических характеристик систем автоматического регулирования при помощи промышленных приборов и регуляторов*

И. В. АНИСИМОВ

Большинство типичных для химической промышленности объектов регулирования представляет собой сложные физические системы. Аналитическое исследование динамических характеристик таких объектов весьма трудоемко и часто не дает достоверных результатов вследствие сложности учета всех факторов, влияющих на ход технологического процесса. В связи с этим большую перспективу имеют экспериментальные методы определения динамических характеристик промышленных объектов регулирования.

Многие объекты регулирования химических производств приближаются по своим динамическим свойствам к линейным объектам, характеризующимся наличием линейной зависимости между переменными величинами на входе и выходе объекта. При возбуждении на входе в линейную систему, состоящую из объекта регулирования и регулятора, периодических гармонических колебаний с определенной частотой и амплитудой, на выходе из системы через некоторое время образуются гармонические колебания с такой же частотой, но отличные по амплитуде и сдвинутые по фазе. Отношение установившихся вынужденных колебаний на выходе из системы к входным колебаниям с изменением частоты от $-\infty$ до $+\infty$ дает амплитудно-фазовую характеристику. Последняя отражает динамические свойства системы и используется при расчете оптимальной настройки регулятора^{1, 2, 10}.

В литературе^{4, 5} описан метод определения амплитудно-фазовой характеристики по осциллограмме переходного процесса.

Для упрощения эксперимента автором предложен метод определения динамических характеристик систем автоматического регулирования, типичных для химической промышленности, при помощи стандартных, серийно выпускаемых контрольно-измеритель-

ных приборов и регуляторов с увеличенным масштабом записи измеряемых параметров. Описанные ниже опытные работы были проведены в производственном цехе и не нарушили его нормальной эксплуатации.

Рассмотрим предложенный метод на примере исследования системы автоматического регулирования, состоящей из манометрического регулятора температуры типа 04-ТГ-610 и нижней секции окислительной колонны, являющейся основным объектом регулирования в производстве уксусной кислоты**.

Разработка схемы оснащения приборами регулируемого участка. Схема должна предусматривать оснащение регулируемого участка контрольно-измерительными приборами и регуляторами, необходимыми для:

а) регистрации искусственно создаваемых возмущений на входе в участок и отклонений регулируемого параметра на выходе из участка, а также других параметров, влияющих на ход технологического процесса в регулируемом участке;

б) увеличения масштаба записи изменений величины регулируемого параметра;

в) возможности быстрого перехода с автоматического регулирования на ручное, и наоборот;

г) выполнения правил техники безопасности.

В соответствии с изложенными задачами разработана схема оснащения приборами нижней секции окислительной колонны для снятия динамических характеристик системы автоматического регулирования температуры (рис. 1).

Количество кислорода, подаваемого для окисления ацетальдегида, измеряется расходомером-дифманометром 1 типа ДП-610. Давление кислорода на входе его в цех регистрируется манометром 2 типа МГ-610. Температура кислорода во время проведе-

** Описание технологического процесса производства уксусной кислоты и схемы автоматизации окислительной колонны см. Хим. пром., № 3, 145 (1955).

* Работа выполнена под научным руководством профессора С. Г. Дудникова.

ния опыта изменяется незначительно; ее измерение производилось периодически ртутным термометром. Ацетальдегид в нижней секции должен всегда находиться в избытке, поэтому количество его не измеряется. Подача охлаждающей воды контролируется на выходе из змеевиков нижней секции расходомером-дифманометром 3 типа ДП-610. Температура выходящей воды записывается манометрическим термометром 4 типа ТГ-610. Температура воды на входе в змеевики за время проведения опыта изменяется незначительно и измеряется периодически ртутным термометром. Давление воды в нагнетательном трубопроводе насоса записывается манометром 5 типа МГ-610. Температура реакционной жидкости измеряется манометрическим регулятором температуры 6 типа 04-ТГ-610 (предназначенным по схеме автоматизации производства для регулирования температуры в нижней секции). Мембранный исполнительный механизм 8 отъединен от регулятора и перемещается вручную с помощью панели дистанционного управления 7. Все контрольно-измерительные приборы, регулятор и панель дистанционного управления сосредоточены на щите управления.

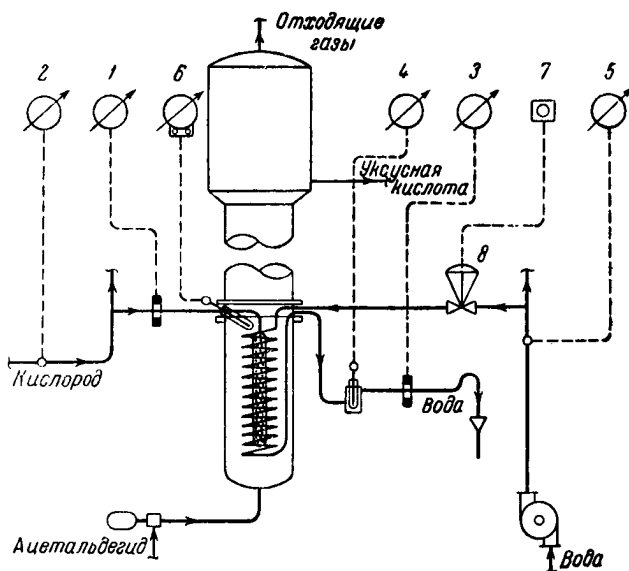


Рис. 1. Схема оснащения приборами нижней секции окислительной колонны для снятия динамических характеристик.

Подготовка контрольно-измерительных приборов и регулятора. Перед проведением опытов контрольно-измерительные приборы и регулятор проверяются на заводском испытательном стенде и снабжаются паспортами. Особое внимание уделяется устранению люфтов и уменьшению трения в кинематике измерительных систем. Для повышения точности обработки диаграмм промышленных приборов необходимо увеличить масштаб записи измеряемых параметров.

Для этой цели скорость вращения диаграмм приборов и регулятора увеличивается в 8,3 раза, что легко достигается (рис. 2) съемом шестеренок 2 и 3 редуктора привода диаграммы и соединением шестеренки 4 с шестеренкой 1 путем поворота моторчика на угол около 25°.

По окончании опытных работ ускоренный привод диаграммы можно быстро превратить в обычный

установкой шестеренок на прежние места. Для менее инерционных объектов желательно еще большее ускорение диаграмм. Переменой мест шестеренок 1 и 2 достигается ускорение диаграмм в 83 раза.

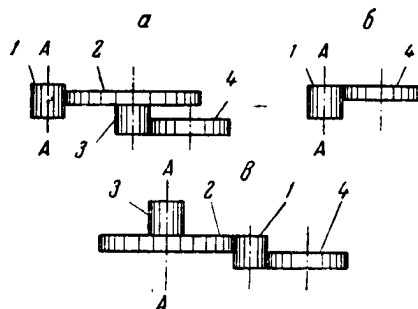


Рис. 2. Схема ускорения привода диаграммы прибора:

А—А—ось моторчика; а—расположение шестеренок редукторов при нормальной скорости; б—расположение шестеренок редуктора, ускоренного в 8,3 раза; в—расположение шестеренок редуктора, ускоренного в 83 раза.

Увеличение масштаба записи во времени повышает точность синхронизации диаграмм в начале опыта и отсчета на них времени нанесения возмущений и отклонений.

Увеличение масштаба записи изменения регулируемого параметра достигается присоединением к пневматическому усилителю регулятора самопишущего сильфонного манометра типа МС-610 со шкалой 0—1,0 кг/см² (вместо мембранного исполнительного механизма). Регулятор в данном случае выполняет функцию прибора с пневматической передачей показаний.

Время изодрома устанавливается по шкале на цифру 10, что превращает изодромный регулятор в пропорциональный. Диапазон дросселирования (по терминологии завода-изготовителя) устанавливается по шкале на цифру 20 или 10% в зависимости от желаемого увеличения масштаба записи—в 5 или в 10 раз. Шкала диапазона дросселирования должна быть предварительно тщательно проградуирована.

Предложенный способ увеличения масштаба записи проверен при снятии динамических характеристик регуляторов. Он может быть рекомендован также при снятии динамических характеристик систем автоматического регулирования.

Подготовка регулируемого участка. Регулируемый участок при проведении опытов должен находиться в нормальном эксплуатационном состоянии. Загрязненные поверхности теплообменника следует очистить, так же как и термометрические гильзы, заполняемые затем маслом. При измерении температуры жидкости, стекающей, например, по насадке, необходимо принять меры для постоянного полного омыwania гильзы или чувствительного элемента термометра. Штуцеры для отбора давления и соединительные трубки следует продувать, проверить, не происходит ли в них дросселирование вследствие засорения или частичной заварки отверстия, регулирующий клапан—очистить от возможных засорений.

Снятие кривых разгона. Снятие кривых разгона системы автоматического регулирования

температуры производится следующим образом. Диаграммы контрольно-измерительных приборов и регулятора (см. рис. 1) с ускоренным приводом синхронизируются по времени. Регулируемый участок приводится в состояние динамического равновесия при заданной нагрузке. Принимаются меры для стабилизации подачи кислорода, давления охлаждающей воды и других параметров, влияющих на температуру реакционной жидкости. Исполнительный механизм отъединяется от регулятора и переводится на ручное управление при помощи панели дистанционного управления. Через 30 мин. после установления динамического равновесия производится единичное скачкообразное возмущение быстрой перестановкой регулирующего органа на подаче охлаждающей воды в новое положение. На диаграмме регулятора делается отметка положения пера в момент нанесения возмущения для отсчета времени начального запаздывания, т. е. до начала ответного изменения температуры реакционной жидкости.

Величина возмущения должна быть возможно меньшей, но обеспечивающей получение четкой записи кривой разгона. Допустимое отклонение регулируемого параметра обычно составляет 10—15% от заданной величины. Изменение подачи охлаждающей воды записывается расходомером-дифманометром. Можно измерять величину возмущения также по начальному и конечному положениям исполнительного механизма или регулирующего органа, если известна рабочая расходная характеристика последнего. При кривошипном сервомоторе отсчет производят по углу поворота рычага исполнительного механизма³. Для отсчета положения регулирующего клапана к его штоку прикрепляется длинный рычаг-стрелка с соотношением плеч рычага 20 : 1. Конец стрелки перемещается по шкале, отградуированной в миллиметрах хода клапана. При исследовании объектов, обладающих самовыравниванием, изменение регулируемого параметра после нанесения возмущения записывается до установления нового состояния динамического равновесия. При объектах, не обладающих самовыравниванием, запись производится в пределах максимально допустимого изменения регулируемого параметра.

В случае получения кривой разгона, искаженной посторонними возмущениями, опыт нужно повторить, стабилизировав предварительно все возмущающие факторы.

Анализ полученных кривых разгона температуры реакционной жидкости показывает, что исследуемая система автоматического регулирования характеризуется наличием самовыравнивания, запаздыванием, сравнительно медленным течением процесса, непрерывностью и неколебательной формой кривой разгона (рис. 3).

При нанесении одинаковых возмущений на входе в регулируемый объект при различных нагрузках форма кривой разгона изменяется незначительно, а конечное отклонение регулируемого параметра увеличивается пропорционально уменьшению нагрузки объекта. Поэтому для расчета оптимальной настройки регулятора достаточно определить динамические характеристики при максимальной и минимальной нагрузках.

Проверка результатов расчета, полученных по кривым разгона, производится сравнением их с частотными характеристиками, более точно отражающими динамические свойства системы автоматического регулирования.

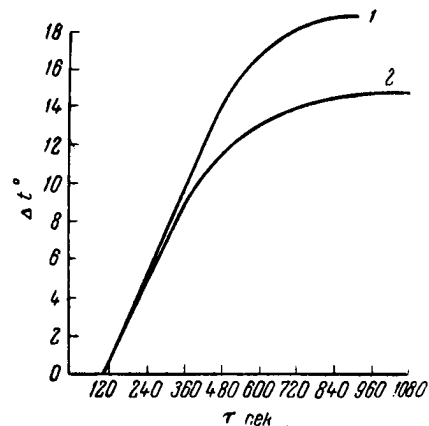


Рис. 3. Кривые разгона:
1—кривая разгона при нагрузке колонны 45%; 2—кривая разгона при нагрузке колонны 100%.

Снятие частотных кривых. Подготовка и проверка контрольно-измерительных приборов, регулятора и регулируемого участка, а также приведение объекта в состояние динамического равновесия производятся описанными выше способами. Величина возмущения выбирается такой, чтобы получить установившиеся колебания регулируемого параметра с амплитудой, достаточной для расчета, но находящейся в допустимых пределах.

Важным вопросом является выбор формы возмущающих воздействий на входе в регулируемый объект. В случае если объект близок по свойствам к линейной системе, желательным видом входных колебаний являются синусоидальные колебания

$$x(t) = A \sin \omega t \quad (1)$$

где A —амплитуда входных колебаний;
 ω —круговая частота процесса;
 t —время.

В линейной системе колебания на выходе могут отличаться от колебаний на входе только по величине амплитуд и по фазе уже имеющихся гармоник. Следовательно, установившиеся колебания регулируемой величины имеют вид

$$y(t) = B \sin(\omega t \pm \alpha) \quad (2)$$

где B —амплитуда выходных колебаний;
 α —сдвиг фазы выходных колебаний.

Для получения амплитудно-фазовой характеристики объекта при наличии синусоидальных колебаний достаточно сравнить выходные и входные колебания при различных частотах ω . Однако создание гармонических колебаний на входе в объект в заводских условиях сложно. Необходимы сложные и громоздкие приспособления, присоединение которых к регулирующему органу и наладка требуют много времени. Установка специальных приспособлений и замена регулирующего органа нарушают нормальный технологический режим и затрудняют эксплуатацию объекта.

Для упрощения постановки опытов, без нарушения обычного режима работы объекта и снижения точности получаемых результатов, рекомендуется возбуждение на входе в объект периодических колебаний в виде прямоугольной волны⁶⁻⁹. Такие колебания могут производиться вручную при помощи любого, имеющегося на входе в исследуемый объект, регулирующего органа.

Возмущение подачи охлаждающей воды производится регулирующим клапаном с ограниченным ходом. На время проведения опыта на штоке клапана укрепляется ограничитель хода, позволяющий перемещать клапан только в пределах, необходимых для создания желательной амплитуды колебаний температуры. Требуемое ограничение хода определяется, исходя из выбранной величины возмущения, по рабочей расходной характеристике клапана. При проведении опытов на промышленном работающем объекте со взрывоопасным технологическим процессом ограничитель хода должен легко устанавливаться и сниматься ввиду возможности внезапного изменения нагрузки объекта. Работа с ограничителем хода клапана требует принятия мер, обеспечивающих постоянство нагрузки регулируемого объекта.

Создание установившихся колебаний без ограничителя хода клапана затруднительно. В этом случае требуются жесткая возвратная пружина, слабая затяжка сальниковой набивки с хорошей смазкой и пневматическое позиционное реле, облегчающее установку клапана точно в заданное положение и уменьшающее нечувствительность клапана.

По опубликованным в печати методам рекомендуется на всех частотах возбуждать периодические колебания с амплитудой, равной предельной величине возмущения, допустимой при снятии кривой разгона. После записи двух-трех периодов установившихся колебаний период возмущений изменяется и записываются новые установившиеся колебания при неизменной величине возмущения⁶⁻⁹. Существенными недостатками этого способа являются резкое уменьшение амплитуд выходных колебаний по мере возрастания их частоты и сползание оси колебаний. Обработка таких диаграмм, особенно на высоких частотах, затруднительна и приводит к понижению точности расчета.

В отличие от рассмотренного способа при проведенных нами опытах была установлена заданная зона изменения регулируемого параметра, по выходе из которой производилось возмущение, возвращающее параметр в заданную зону (рис. 4). При повышении температуры реакционной жидкости в нижней секции окислительной колонны до величины t_{max} (точки 1 и 3) производилось скачкообразное увеличение подачи охлаждающей воды, приводящее к понижению температуры. При понижении температуры до t_{min} (точка 2) скачкообразно уменьшалась подача охлаждающей воды. Возмущения подачи охлаждающей воды Q производились до получения записи трех периодов установившихся колебаний регулируемой температуры. Регулируемый участок обладает хорошими фильтрующими свойствами, установившиеся колебания наступали быстро—в среднем через 3 периода.

Нужно учесть, что вследствие запаздывания про-

цесса в регулируемом участке, после изменения знака возмущающего воздействия, температура продолжает изменяться некоторое время в прежнем направлении и дает существенный выбег из заданной зоны. Поэтому заданная зона должна быть всегда уже допустимых пределов изменения температуры. Выбег регулируемого параметра из заданной зоны тем значительнее, чем больше запаздывания в регулируемом участке и величина возмущения.

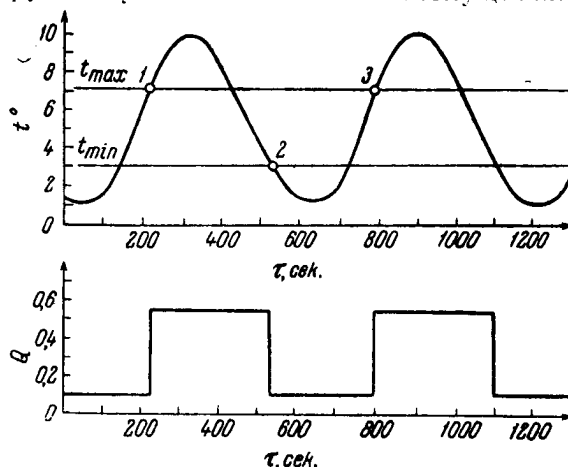


Рис. 4. Частотная кривая при постоянных величинах возмущений Q и заданной зоны изменения регулируемого параметра $t_{max}-t_{min}$.

Изменяя величину возмущения и ширину заданной зоны, получают колебания регулируемого параметра с требуемой частотой (рис. 5).

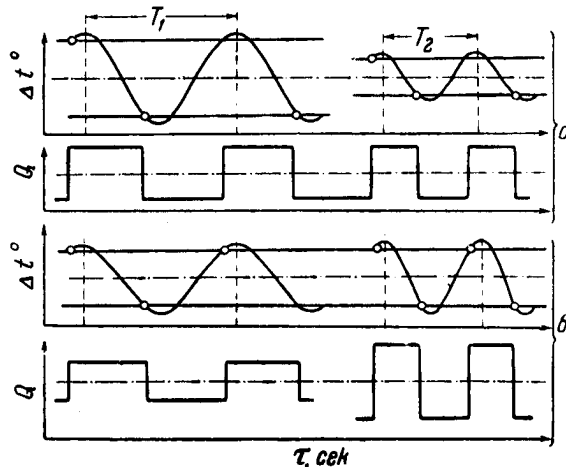


Рис. 5. Частотные кривые:

a —величина возмущения постоянная, а ширина заданной зоны переменная; b —ширина заданной зоны постоянная, а величина возмущения переменная; T_1 и T_2 —периоды колебаний процесса.

Если предварительно сделан расчет амплитудно-фазовой характеристики по кривой разгона системы автоматического регулирования, то частотная характеристика снимается только для периода колебаний, вызвавшего сомнение при расчете. Если кривая разгона не снималась, то нужно определить частотную характеристику при нескольких периодах колебаний, охватывающих весь диапазон рабочих частот процесса регулирования, как, например, при частоте двухпозиционного регулирования, затем при частотах, равных 0,8; 0,6 и 0,4 от этой частоты. Частота колебаний при двухпозиционном регулировании

является верхним пределом диапазона рабочих частот для регулируемой системы с изодромным регулятором, так как она соответствует сдвигу фаз колебаний на 180°.

При получении вялых, нечетких колебаний следует увеличить величину возмущения и одновременно изменить ширину заданной зоны для получения нужного периода возмущений. Обнаружив посторонние возмущения, искажающие вынужденные колебания параметра, следует провести опыт заново. Частотные характеристики снимаются, как и кривые разгона, при максимальной и минимальной нагрузках объекта регулирования.

Расчет амплитудно-фазовой характеристики по кривой разгона производится по методу, разработанному А. А. Тагаевской². Кривая разгона системы автоматического регулирования разбивается ординатами, проведенными через равные промежутки времени τ , как показано на рис. 6. При плавных кривых достаточная для практических целей точность достигается обычно при числе ординат от 10 до 15.

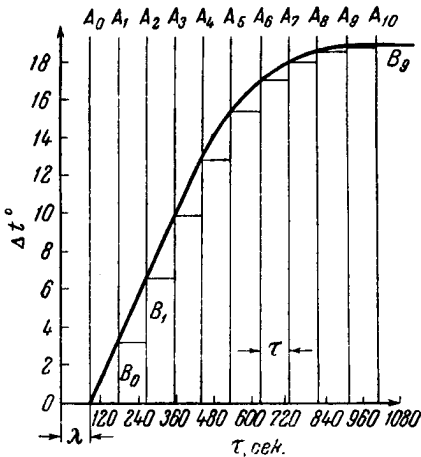


Рис. 6. Разбиение кривой разгона ординатами.

Правильность выбора интервала разбиения τ проверяется следующим образом. Вычисляют амплитудно-фазовую характеристику для одной относительной частоты, например $\alpha=0,25$ при разбиении кривой на K интервалов, а затем увеличивают число интервалов разбиения вдвое и вычисляют амплитудно-фазовую характеристику для вдвое меньшей относительной частоты ($\alpha=0,125$). Если модули или фазы полученных амплитудно-фазовых характеристик существенно отличаются друг от друга, то для дальнейших расчетов нужно увеличить число участков разбиения в полтора-два раза. Такая же проверка правильности расчета производится в случае получения сомнительного результата при рабочей частоте процесса.

Большинство объектов и систем автоматического регулирования имеет кривые разгона, аналогичные по форме одной из кривых, представленных на рис. 7.

Для кривых разгона, аналогичных изображенным на рис. 7,а и 7,б, вычисление амплитудно-фазовой характеристики рекомендуется производить по формуле

$$W_{(i\alpha)} = \frac{i\pi\alpha}{e^{i\pi\alpha} - 1} \left[\sum_0^{\infty} B_k e^{-i\pi k\alpha} + A_0 e^{i\pi\alpha} \right] \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{\omega}{\omega_c}$ — относительная частота;
 ω_c — круговая частота процесса;
 $\omega_c = \pi/\tau$ — частота среза;
 τ — интервал разбиения;
 $B_k = A_{k+1} - A_k$ — первая разность ординат;
 k — порядковый номер ($k=1, 2, 3$ и т. д.);
 A_0 — первая ордината.

Если кривая разгона имеет вид, изображенный на рис. 7,в, то нужно пользоваться формулой:

$$W_{(i\alpha)} = \frac{i\pi\alpha}{(e^{i\pi\alpha} - 1)^2} \left[\sum_0^{\infty} D_k e^{-i\pi k\alpha} + B_0 e^{i\pi\alpha} \right] \quad (4)$$

где $B_0 = A_1 - A_0$ — первая разность ординат;
 $D_k = B_{k+1} - B_k$ — вторая разность ординат;
 $k=1, 2, 3$ и т. д.

В приведенных формулах величины амплитудно-фазовых характеристик даны для случая воздействия на систему максимально возможного возмущения, принятого за единицу, нанесенного, например, перемещением регулирующего органа из одного крайнего положения в другое. На практике обычно наносится возмущение меньше максимального; в таком случае величину $W_{(i\alpha)}$ нужно разделить на коэффициент возмущения, равный отношению величины произведенного возмущения к 100%-ному возмущению

$$z = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_{max}} \quad (5)$$

где Q_1 — величина возмущающего параметра до нанесения возмущения;

Q_2 — величина возмущающего параметра после нанесения возмущения;

Q_{max} — максимальная величина возмущающего параметра.

При наличии начального запаздывания λ (см. рис. 6) формулы для вычисления амплитудно-фазовой характеристики имеют вид

$$W_{\lambda(i\alpha)} = e^{-i\pi\alpha \frac{\lambda}{\tau}} W_{(i\alpha)} \quad (6)$$

В общем случае величина амплитудно-фазовой характеристики выражается формулой

$$W = e^{-i\pi\alpha \frac{\lambda}{\tau}} W_{(i\alpha)} \frac{1}{z} \quad (7)$$

В приведенных формулах амплитудно-фазовая характеристика является функцией относительной частоты α , меняющейся в пределах $0 \leq \alpha \leq 1$.

В указанной работе² вычислены коэффициенты, стоящие перед квадратной скобкой в уравнениях (3) и (4), и приведена таблица для вычисления ряда B_k и D_k . Пользование таблицей в значительной мере упрощает расчет.

Пример расчета. Ниже дается расчет амплитудно-фазовой характеристики системы автоматического регулирования температуры в нижней секции окислительной колонны при нагрузке объекта, равной 45% от максимальной.

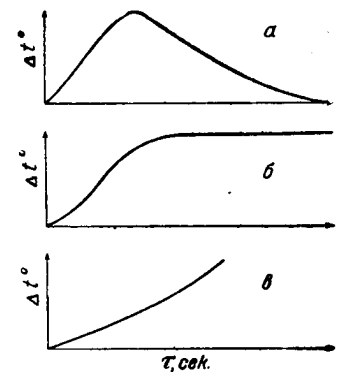


Рис. 7. Типичные формы кривых разгона.

Исследуемая кривая разгона (см. рис. 6) относится ко второй группе переходных процессов (см. рис. 7, б) с наличием участка запаздывания λ . Следовательно, вычисление амплитудно-фазовой характеристики должно производиться по развернутой формуле (7)

$$W = e^{-i\pi\alpha \frac{\lambda}{\tau}} \frac{i\pi\alpha}{e^{i\pi\alpha} - 1} \left[\sum_0^{\infty} B_k e^{-i\pi k\alpha} + A_0 e^{i\pi\alpha} \right] \frac{1}{z}$$

Вычислим одну точку амплитудно-фазовой характеристики для относительной частоты $\alpha=0,187$.

1. Кривая разгона получена скачкообразным единичным изменением подачи охлаждающей воды от $Q_1=78$ до $Q_2=280$ условных единиц. Максимальная пропускная способность регулирующего клапана $Q_{max}=1000$ условных единиц. Величина коэффициента возмущения $z=0,202$.

2. Разбиваем исследуемый участок кривой (с момента отклонения температуры до установления нового состояния равновесия) на 10 равных частей, величины первых разностей B_k (в °C) заносим в табл. 1.

В данном примере величина одного участка разбиения $\tau=96$ сек. совпала с величиной начального запаздывания $\lambda=96$ сек. (см. рис. 6). Такое совпадение несколько упрощает расчет, но не является обязательным. Определяем частоту среза $\omega_c = \frac{\pi}{\tau} = 0,033 \text{ сек}^{-1}$.

Таблица 1

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B_k	3,52	3,52	3,52	3,40	2,70	1,60	0,95	0,59	0,34	0,11

3. По таблице (см. работу А. А. Тагаевской²) находим для $\alpha=0,187$ величину коэффициента

$$K_1 = \frac{i\pi\alpha}{e^{i\pi\alpha} - 1} = 1,012 \cdot e^{-i 17^\circ 0'}$$

4. Множитель, учитывающий начальное запаздывание λ

$$e^{-i\pi\alpha \frac{\lambda}{\tau}} = e^{-i 180^\circ \cdot 0,187 \cdot 1} = e^{-i 33^\circ 45'}$$

5. Находим выражение, стоящее в квадратных скобках формулы (7)

$$A_0 = 0; \quad \sum_0^{\infty} B_k e^{-i\pi k\alpha} = \sum_0^{\infty} B_k \cos k\pi\alpha - i \sum_0^{\infty} B_k \sin k\pi\alpha$$

Для подсчета $\sum \cos k\pi\alpha$ и $\sum \sin k\pi\alpha$ пользуемся таблицей, приведенной в работе А. А. Тагаевской². Искомое значение $\cos k\pi\alpha$ и $\sin k\pi\alpha$ в этой таблице находится на пересечении горизонтальных графов \cos и \sin для выбранного α с вертикальными графами k .

Например, для $k=1$ находим по таблице для $\alpha=0,187$ $\sin k\pi\alpha=0,556$ и $\cos k\pi\alpha=0,831$.

Для $k=1$ первая разность $B_k=B_1=3,52$. Следовательно:

$$B_k \cos k\pi\alpha = 3,52 \cdot 0,831 = 2,92$$

$$B_k \sin k\pi\alpha = 3,25 \cdot 0,556 = 1,96$$

Аналогично находим $B_k \sin k\pi\alpha$ и $B_k \cos k\pi\alpha$ для других величин k и, суммируя их:

$$\sum_0^{\infty} B_k \sin k\pi\alpha = 0 + 1,96 + 3,25 + 3,34 + 1,91 + 0,31 - 0,36 - 0,49 - 0,34 - 0,09 = 9,49$$

$$\sum_0^{\infty} B_k \cos k\pi\alpha = 3,52 + 2,92 + 1,35 - 0,66 - 1,91 - 1,57 - 0,88 - 0,33 + 0 + 0,06 = 2,50$$

Как известно, комплексную величину $B_k e^{-i\pi k\alpha}$ можно представить следующим образом:

$$B_k(a - ib) = B_k e^{-i \arctg \frac{b}{a}}$$

$$B_k(-a - ib) = B_k e^{-i \left(\frac{\pi}{2} + \arctg \frac{a}{b} \right)}$$

$$B_k(-a + ib) = B_k e^{-i \left(\pi + \arctg \frac{b}{a} \right)}$$

$$B_k(a + ib) = B_k e^{-i \left(\frac{3}{2} \pi + \arctg \frac{a}{b} \right)}$$

Таким образом, все выражение, стоящее в квадратных скобках развернутой формулы (7), равно

$$\sum_0^{\infty} B_k e^{-i\pi k\alpha} = \sum_0^{\infty} B_k \cos k\pi\alpha - i \sum_0^{\infty} B_k \sin k\pi\alpha = 2,50 - i \cdot 9,49 = \sqrt{9,49^2 + 2,50^2} e^{-i \arctg \frac{9,49}{2,50}} = 9,75 e^{-i 75^\circ 13'}$$

6. Модуль и фаза амплитудно-фазовой характеристики для относительной частоты $\alpha=0,187$ равны:

$$W_{(1\alpha)} = e^{-i 33^\circ 45'} \cdot 1,012 e^{-i 17^\circ 0'} \cdot 9,75 e^{-i 75^\circ 13'} \cdot \frac{1}{0,202} = 48,80 e^{-i 125^\circ 58'} = N \cdot e^{-i\varphi}$$

N —модуль амплитудно-фазовой характеристики, °C/100 усл. единиц охлаждающей воды;
 φ —фазовый угол, град. и мин.

7. Частота процесса $\omega = \alpha \cdot \omega_c = 0,187 \cdot 0,033 = 0,006 \text{ сек}^{-1}$.

Таким же образом найдены модули и фазы амплитудно-фазовой характеристики для относительных частот $\alpha=0,125$; $0,250$ и $0,312$. Производить расчет для $\alpha \geq 0,5$ не рекомендуется, так как при больших относительных частотах снижается точность результатов.

В табл. 2 приведена величина амплитудно-фазовой характеристики исследованной системы автоматического регулирования при нагрузке объекта 45%.

По рассчитанным точкам построен график амплитудно-фазовой характеристики регулируемой системы (рис. 8, кривая а). Кривая б представляет амплитудно-фазовую характеристику регулируемой системы при нагрузке объекта, равной 100%. Цифровые значения приведены в табл. 3.

Таблица 2

Точка	ω	N	φ
1	0	94,0	0
2	0,004	75,0	87°55'
3	0,006	48,8	125°58'
4	0,008	30,8	151°30'
5	0,010	20,6	167°22'

Таблица 3

Точка	ω	N	φ
1	0	55,8	0
2	0,004	38,2	81°10'
3	0,006	28,6	112°20'
4	0,010	20,0	142°30'
5	0,013	14,1	172°34'
6	0,019	8,8	214°45'

Проверка точности расчета произведена вычислением двух точек амплитудно-фазовой характеристики по частотной кривой регулируемого участка (точки А и Б на рис. 8).

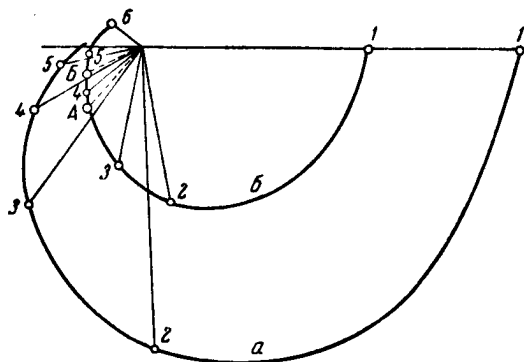


Рис. 8. Амплитудно-фазовые характеристики, рассчитанные по кривым разгона:

а—при нагрузке колонны 45%; б—при нагрузке колонны 100%; контрольные точки А и Б рассчитаны по частотной кривой.

Промышленные изодромные регуляторы путем соответствующей настройки могут создавать сдвиг входящих в них воздействий по фазе вперед на угол от 90 до 180°. Рабочий диапазон находится в пределах фазового угла от 120 до 150°. В этих пределах амплитудно-фазовая характеристика регулируемой системы должна быть определена с наибольшей точностью.

Выводы

1. Разработан метод экспериментального определения динамических характеристик типичных для

химической промышленности систем автоматического регулирования при помощи промышленных контрольно-измерительных приборов и регуляторов с увеличенным масштабом записи измеряемых параметров.

2. Предложен способ нанесения возмущений на входе в объект регулирования, при котором, независимо от величины возмущения, колебания регулируемого параметра остаются внутри заданной зоны.

3. Расчет амплитудно-фазовых характеристик по кривым разгона и по частотным кривым для исследованной системы автоматического регулирования показал хорошее совпадение результатов.

Литература

1. С. Г. Дудников, Автоматика и телемеханика, 14, № 3 (1953).
2. А. А. Тагаевская, Автоматика и телемеханика, 14, № 2 (1953).
3. А. П. Копелович, Д. В. Петров, Изв. ВТИ, № 5 (1953).
4. В. Л. Лосневский, Основы автоматического регулирования технологических процессов, Оборонгиз, М., 1949.
5. В. В. Солодовников, Автоматика и телемеханика, 8, № 2 (1947).
6. Е. Г. Дудников, И. М. Крассов, А. А. Тагаевская, В. П. Темный, П. Т. Баркалов, Автоматика и телемеханика, 14, № 4 (1953).
7. С. Г. Дудников, Изв. ВТИ, № 5 (1953).
8. В. Д. Миронов, Изв. ВТИ, № 8 (1950).
9. И. М. Крассов, А. А. Тагаевская, М. А. Васильева, Автоматика и телемеханика, 14, № 3 (1953).
10. Е. П. Стефани, Изв. ВТИ, № 5 (1951).

Исследование коррозии мягкой пайки в воздуходелительных аппаратах

А. С. МЕДВЕДЕВ

Мягкая пайка оловянно-свинцовыми припоями широко применяется при изготовлении воздуходелительных аппаратов. При эксплуатации соединений, паяные мягкими припоями, подвергаются воздействию как коррозионных факторов, так и периодических теплосмен в интервале от -196° до $+70^{\circ}$.

Ниже обсуждаются условия и характер коррозии паяных стандартными оловянно-свинцовыми припоями соединений в воздуходелительных аппаратах, а также вопросы взаимозаменяемости припоев по признаку их устойчивости против коррозии.

При работе воздуходелительных аппаратов в условиях низких температур коррозия металла, в том числе и мягкой пайки, практически исключается; не наблюдается также и физического разрушения входящего в состав припоя олова (явление «оловянной чумы»), так как олово в сплавах с сурьмой или свинцом этому разрушению не подвержено¹.

Коррозия металла возникает при положительных температурах и в присутствии влаги при периодическом отогреве аппаратов, который в большинстве случаев осуществляется путем продувки нагретым воздухом. Резкие теплосмены усиливают коррозию, так как при этом нарушаются сплошность и прочность сцепления продуктов коррозии с основным металлом вследствие их различного термического расширения.

Коррозия припоя и основного металла наблюдается как на внутренней, так и на наружной стороне стенок воздуходелительных аппаратов. Для некоторых аппаратов особенно характерной является коррозия, вызванная остатками паяльного флюса.

Обычно коррозии подвергаются паяные припоями ПОС-40 детали из латуни марок Л-62, ЛМЦ-58-2, ЛЖМЦ-59-1-1 и из красной меди, являющихся основным конструкционным материалом для изготовления аппаратов, а также детали из малоуглеродистой стали и иногда из стали 1Х18Н9Т.

¹ А. А. Бочвар, Металловедение, Металлургиздат, 1945, стр. 376.

Коррозия припоя с внутренней (рабочей) стороны стенок аппаратов может идти под действием образующегося здесь конденсата. Согласно некоторым проведенным ранее исследованиям этого коррозионного процесса², конденсат может содержать от 0,13 до 18 г/л углекислого натрия, до 2,2 г/л меди и некоторые органические соединения, при общей слабощелочной реакции раствора. Испытания показали, что коррозия носит здесь поверхностный характер и не представляет опасности. Медь и припой темнеют, сталь покрывается ржавчиной. Действие теплосмен в данном случае коррозии не усиливает. Припой ПОС-40 по отношению к меди в большинстве случаев является анодом. Указывается, в частности, что паяные соединения стали обладают большей стойкостью против коррозии, чем паяные соединения латуни.

Осмотры эксплуатируемых аппаратов подтверждают незначительные размеры коррозии внутренних поверхностей стенок.

Коррозия наружных поверхностей стенок воздуходелительных аппаратов происходит в местах контакта с влажной теплоизоляцией. Обычно в качестве изоляции применяется шлаковая вата, которая постепенно пропитывается влагой, при этом наиболее значительно в слоях, соприкасающихся со стенками. Развивающиеся здесь коррозионные процессы по своему механизму, очевидно, сходны с процессами, протекающими при пленках и капельной влаге, поскольку шлаковая вата является практически нейтральным веществом³.

Многолетний опыт эксплуатации воздуходелительных аппаратов дает основание полагать, что для пайки припоем ПОС-40 коррозия с наружной стороны аппаратов опасности не представляет. Для выяснения возможности применения более дешевого припоя ПОС-30 были поставлены соответствующие опыты по исследованию коррозионной стойкости паяных им соединений.

Коррозия мягкой пайки может происходить, как сказано выше, также под действием остатков паяльного флюса. В качестве флюса при пайке оловянно-свинцовыми припоями применяется 25—50%-ный раствор хлористого цинка, получаемый растворением либо готового хлористого цинка в воде, либо металлического цинка в соляной кислоте. Основным достоинством хлористого цинка как флюса является его высокая флюсующая активность. Однако хлористый цинк, являясь гигроскопическим веществом и оставаясь на деталях, вызывает сильную коррозию металла. Следует отметить, что раствор, приготовленный по второму способу, в коррозионном отношении более активен, так как содержит некоторое количество свободной соляной кислоты. Для предупреждения коррозии металла в зоне паяного шва остатки флюса после пайки удаляются путем тщательной промывки изделий.

Конструктивные особенности воздуходелительных аппаратов не всегда, однако, позволяют полностью удалять остатки флюса промывкой. В качестве примера приведем паяное соединение трубок

с трубной решеткой конденсатора (рис. 1). Вследствие большой толщины трубной решетки и трудности обеспечить посадку трубок в трубные гнезда с оптимальным зазором не всегда удается достигнуть полного затекания припоя, — такого, как показано для трубки *a*. Обычная пайка соответствует случаю *б*, когда в зазоре между трубкой и стенкой трубной решетки остается некоторое количество паяльного флюса, который удалить оттуда промывкой практически невозможно из-за малой величины

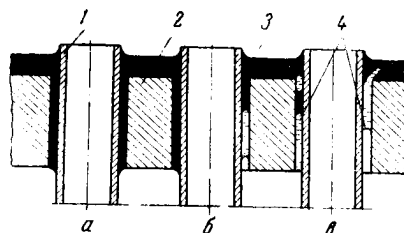


Рис. 1. Схематическое изображение пайки трубок с трубной решеткой (*a* — качественно впаянная трубка; *б* — обычно получающаяся пайка трубок; *в* — ненадежная пайка, могущая привести к появлению неплотностей);

1 — трубка (медная); 2 — трубная решетка (латунная или стальная); 3 — припой оловянно-свинцовый (ПОС-40); 4 — остатки паяльного флюса.

зазора. Оставшийся в зазоре флюс будет вызывать коррозию паяного соединения. Ненадежной является пайка, показанная на трубке *в*. В технической литературе имеется много указаний на необходимость удаления остатков паяльного флюса, однако сведения о характере и величине разрушения металла вследствие действия флюса до сих пор отсутствовали.

Методика исследования. Паяный оловянно-свинцовым припоем шов представляет собой в коррозионном отношении сложный многоэлектродный гальванический элемент, где в разрушении металла участвуют и макро- и микропары, а скорость разрушения зависит от многих причин. Поэтому для получения более правильного представления о коррозии и более полного учета действия возможных факторов основные исследования проводились путем испытания паяных образцов.

Испытанию подвергались паяные внахлестку плоские образцы размером 85 × 20 × 1 ± 2 мм из латуни Л-62, меди М-3, малоуглеродистой стали и стали 1Х18Н9Т. Образцы соединялись попарно в наиболее характерных для рабочих конструкций сочетаниях и паялись припоями ПОС-40 и ПОС-30; величина нахлестки шва составляла 10 мм. Для получения дополнительных данных о влиянии состава припоя параллельно с указанными образцами исследованию подвергались образцы, паяные припоем ПОС-18.

Первая группа образцов испытывалась при режиме, имитировавшем коррозионные условия на внутренней стороне стенок воздуходелительных аппаратов, вторая группа — при режиме, аналогичном условиям коррозии на наружной поверхности при контакте с теплоизоляцией, и третья группа подвергалась испытаниям в растворе хлористого цинка с целью определения разрушающего действия остатков флюса.

² Г. А. Асиновская, Автогенное дело, № 1, 15 (1941).

³ Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945.

Коррозионное разрушение пайки оценивалось: по изменению внешнего вида образцов и мест пайки после испытаний;

по микроскопическим исследованиям структуры паяных швов;

по кратковременным механическим испытаниям паяных образцов, подвергавшихся коррозии.

Результаты механических испытаний сравнивались с результатами кратковременных испытаний прочности на растяжение таких же образцов, не подвергавшихся коррозии и хранившихся в комнатных условиях столько же времени, сколько продолжались испытания первых образцов. Такая методика исключала искажающее влияние процессов старения на результаты механических испытаний.

Исследование коррозии, возможной в рабочем пространстве аппаратов. Для определения коррозии пайки на внутренней поверхности стенок воздухоотделительного аппарата образцы латунные, медные, стальные и из нержавеющей стали, паяные припоями ПОС-40, ПОС-30, ПОС-18, испытывались параллельно в течение 70—360 сут. при двух режимах. По первому из них образцы подвергались периодическому замораживанию в жидком кислороде в течение 30 мин. с последующим отогревом в сушильном шкафу в течение 1 часа при 60—70°; по второму режиму, после каждого замораживания в жидком кислороде в течение 30 мин. и отогрева на воздухе, образцы погружались на 1,5 часа в нагретый до 60—70° раствор Na_2CO_3 (10 г/л) и NaOH (5 г/л) с последующей промывкой теплой и затем холодной водой. Число испытаний варьировалось от 10 до 20. Все остальное время образцы находились в атмосферных условиях.

Первый режим воспроизводил температурные влияния, возникающие при периодическом отогреве воздухоотделительных аппаратов, второй—разрушающее действие конденсата при периодических отогревах. Раствор, заменявший в наших опытах конденсат, был концентрированнее последнего и создавал поэтому более жесткие условия коррозии, чему способствовало также хранение образцов на воздухе. Благодаря этому результаты проведенных испытаний можно считать соответствующими нормальной эксплуатации аппаратов в течение нескольких лет.

Внешний осмотр образцов показал, что коррозии подвергся как основной металл, так и припой. Наибольшее разрушение в виде интенсивного ржавления наблюдается на образцах из малоуглеродистой стали и наименьшее—из стали 1X18H9T, почти сохранившей первоначальное состояние. Медь и латунь сильно потемнели, местами покрылись пятнами зелени и занимают промежуточное положение. Припой на всех образцах покрылся серым налетом примерно в одинаковой степени.

При металлографических исследованиях наблюдалось незначительное поверхностное разрушение припоя по периметру пайки, без проникновения в глубину.

Кратковременные испытания паяных образцов на растяжение установили некоторое понижение механических свойств пайки. Понижение прочности следует объяснить, главным образом, коррозионным разрушением поверхностной пленки припоев в пая-

ных швах и частично старением пайки при нагревах до 60—70°. Какой-либо закономерности понижения прочности в зависимости от марки припоя или основного металла установить не удалось.

Таким образом, испытания подтвердили, что коррозия соединений, паяных оловянно-свинцовыми припоями ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18, в условиях рабочих пространств воздухоотделительных аппаратов при их эксплуатации носит поверхностный характер, примерно одинакова для всех названных припоев и опасности не представляет.

Исследование коррозии в условиях контакта с влажной шлаковой ватой. Паяные припоями ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18 образцы помещались в стеклянные стаканы со шлаковой ватой, влажность которой искусственно поддерживалась значительно выше предельно допустимой при работе воздухоотделительных аппаратов. Образцы замораживались периодически жидким кислородом, затем вместе с шлаковой ватой нагревались до 60—70°, выдерживались при этой температуре 30 мин. и постепенно охлаждались до комнатной температуры. Такой режим имитировал теплосмены, происходящие во время эксплуатации аппаратов. Кроме того, испытания при комнатной, а не при низкой температуре, создавали более жесткие условия коррозии, чем возникающие при эксплуатации аппаратов, и можно считать, что их продолжительность соответствовала нескольким годам нормальной работы аппаратов.

Результаты сравнительных кратковременных механических испытаний различных образцов при разной продолжительности испытаний и разном количестве циклов обработки приведены в табл. 1.

Визуально установлено, что наиболее сильно прокорродировали образцы из малоуглеродистой стали; медные и латунные образцы потемнели и местами на них имелись пятна зелени. Наименьшая коррозия наблюдалась у стали 1X18H9T. Пайка всех образцов покрылась серым налетом. В случае латунных образцов, паяных припоями ПОС-40 и ПОС-30, наблюдалось даже некоторое разрушение галтели припоев. Металлографические исследования показали, что коррозия в основном сводилась к поверхностному разрушению припоя по периметру пайки. В паяных швах на латуни проникание коррозии и разрушение припоев можно было наблюдать уже макроскопически.

При кратковременных испытаниях на растяжение наблюдалось понижение прочности пайки. Это в основном следует объяснить разрушением поверхностной пленки припоев и частично—старением при периодических нагревах.

Закономерности понижения прочности пайки в зависимости от применяемых припоев не наблюдалось.

Были проведены также электрохимические исследования коррозионной пары: припой ПОС-40—латунь Л-62. В качестве электролита была взята водная вытяжка шлаковой ваты. Пара дала разность потенциалов свыше 200 мВ, анодом являлся припой. Было установлено, что анод и катод поляризуются очень быстро. Хотя возникающий ток в таком коррозионном элементе и весьма мал, однако его появление

Таблица 1

Изменение прочности паяных соединений при кратковременных испытаниях на растяжение под влиянием коррозии в условиях контакта с влажной шлаковой ватой

Марка припоя и металла паяных образцов	Продолжительность воздействия коррозионной среды, сут.	Число замораживаний	Прочность образцов, кг/мм ²		Потери прочности %
			не подвергавшихся коррозии	подвергавшихся коррозии	
Медь М-3—ПОС-40—медь М-3	435	10	2,45	2,40	2
Латунь Л-62—ПОС-40—латунь Л-62	435	10	1,80	1,65	9
Сталь 2—ПОС-40—сталь 2	435	10	2,90	2,60	10
Сталь 1Х18Н9Т—ПОС-40—1Х18Н9Т	435	10	2,80	2,60	7
Медь М-3—ПОС-40—сталь 2	435	10	2,80	2,50	11
Медь М-3—ПОС-30—медь М-3	281	19	2,20	2,00	9
Латунь Л-62—ПОС-30—латунь Л-62	281	19	2,20	1,90	14
Сталь 2—ПОС-30—сталь 2	180	13	2,65	2,50	6
Сталь 1Х18Н9Т—ПОС-30—1Х18Н9Т	274	18	2,90	2,55	12
Медь М-3—ПОС-30—сталь 2	259	17	2,40	2,20	8
Латунь Л-62—ПОС-30—сталь 2	180	13	2,60	2,40	8
Медь М-3—ПОС-18—медь М-3	343	27	2,10	2,10	0
Латунь Л-62—ПОС-18—латунь Л-62	343	27	1,80	1,80	0
Сталь 2—ПОС-18—сталь 2	240	21	2,90	2,50	14
Медь М-3—ПОС-18—сталь 2	240	21	2,50	2,15	14

подтверждает принципиальную возможность разрушения припоя.

Исходя из опыта эксплуатации воздухоразделительных аппаратов и результатов проведенных лабораторных исследований, можно утверждать, что коррозия соединений, паяных припоями ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18, наблюдающаяся при контакте с влажной шлаковой ватой, значительно, чем коррозия со стороны внутренних поверхностей аппаратов, но также носит поверхностный характер и примерно одинакова для всех указанных припоев.

Исследование коррозии паяных швов в присутствии паяльного флюса. Для изучения разрушающего действия паяльного флюса различные образцы металла в сочетаниях, употребляемых в существующих конструкциях трубчатых аппаратов, паялись припоем ПОС-40 и помещались в стеклянные стаканы с раствором паяльного флюса.

В качестве коррозионноактивной среды использовался раствор хлористого цинка трех составов, указанных в табл. 2, где также приведены изменения прочности пайки различных образцов при кратко-

временных испытаниях в зависимости от условий коррозии. Для получения сравнительной картины коррозии наряду с двумя другими растворами, широко применяемыми в промышленности в качестве паяльных флюсов, был взят раствор химически чистого хлористого цинка.

Внешний осмотр образцов показал, что в первом растворе спаянные совместно латунные и медные образцы покрылись с поверхности серовато-белым налетом, припой почернел и на некоторую глубину превратился в хрупкую аморфную массу, легко разрушающуюся при надавливании твердым предметом. В сочетании медных образцов со стальными медь покрылась серовато-белым налетом, а сталь приобрела матовую травленную поверхность. Припой почернел, но разрушению подвергся незначительно. Во втором растворе коррозия образцов аналогична наблюдавшейся в первом случае, но разрушение припоя глубже проникает под нахлестку соединения. В третьем растворе медные образцы покрылись белым налетом, а латунные вследствие растворения цинка с поверхности приобрели цвет красной меди. Припой подвергся коррозии, как и в первых двух

Таблица 2

Изменение прочности паяных соединений при кратковременных испытаниях на растяжение образцов, паяных припоем ПОС-40, под влиянием коррозии в растворах паяльных флюсов

Коррозионная среда	Марка металла паяных образцов	Продолжительность испытаний, сут.	Прочность образцов, кг/мм ²		Потери прочности %
			не подвергавшихся коррозии	подвергавшихся коррозии	
25%-ный раствор хлористого цинка, полученный растворением чистой соли	латунь Л-62—медь М-3 медь М-3—сталь 3	280	2,50	1,80	28
			2,60	2,50	4
25%-ный раствор хлористого цинка, полученный растворением технического цинка в технической соляной кислоте	латунь Л-62—медь М-3	280	2,50	1,80	28
Раствор, содержащий 15% хлористого цинка и 5% хлористого аммония	латунь Л-62—медь М-3	280	2,50	2,00	20

растворах. Валики припоя почти везде частично, а у некоторых образцов полностью разрушены.

Металлографические исследования позволили установить, что коррозия образцов латуни, меди и стали носит поверхностный характер, независимо от состава раствора. Структура припоя в паяном шве обычная, но во всех случаях, кроме паяных образцов меди со сталью, наблюдалось сильное избирательное разрушение припоя, как это показано на рис. 2 и 3. У паяных образцов меди со сталью коррозия припоя—поверхностная.

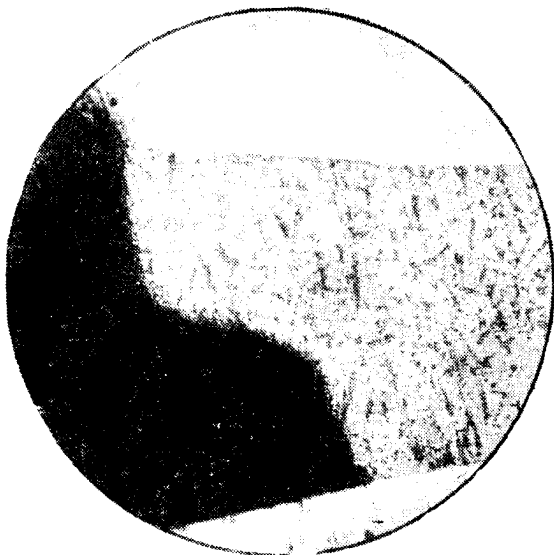


Рис. 2. Коррозия припоя ПОС-40 в соединении медь—латунь (сверху) при испытании в 25%-ном растворе хлористого цинка (без травления).

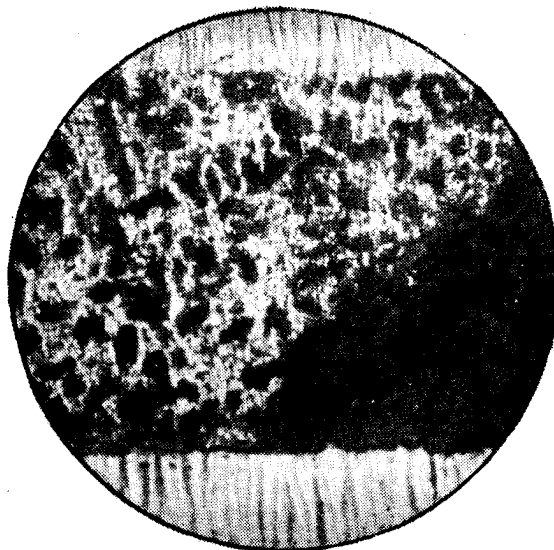


Рис. 3. Распространение коррозии припоя ПОС-40 в соединении латунь—медь (сверху) при испытании в 25%-ном техническом растворе хлористого цинка (без травления).

Кратковременные испытания на растяжение, в дополнение к результатам внешнего осмотра и металлографическим исследованиям, показали, что

наименьшее снижение прочности наблюдается у паяных образцов меди со сталью и наибольшее—у образцов меди с латунью в растворах хлористого цинка, где разрушение припоя достигало 1,5—2 мм в глубину.

Таблица 3
Электродные потенциалы припоев и основного металла в растворах паяльных флюсов, в

Марка припоя или металла	Флюс	
	25%-ный раствор хлористого цинка	Раствор: 15% $ZnCl_2$, 5% NH_4Cl
Припой ПОС-40	—0,293	—0,273
Припой ПОС-30	—0,288	—0,275
Припой ПОС-18	—0,243	—
Латунь Л-62	—0,107	—0,090
Медь М-3	—0,060	—0,010
Сталь 3	—0,304	—

Были проведены также электрохимические исследования гальванических пар, составленных из припоев ПОС-40, ПОС-30 и из латуни Л-62, меди или стали в растворе хлористого цинка. Для упрощения паяные соединения рассматривались как бинарные гальванические элементы припой—основной металл. Исследования позволили уточнить качественный характер коррозионных процессов, происходящих в паяных швах. Измерения электродных потенциалов металла образцов и припоев в растворах флюсов (табл. 3) показали, что припои ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18 более электроотрицательны, чем латунь Л-62 и медь, а потенциал стали имеет примерно такое же значение, как потенциал припоев ПОС-40 и ПОС-30. Являясь анодами в паяных соединениях латунных и медных деталей, припои в присутствии остатков паяльных флюсов в той или иной степени должны подвергаться коррозионному разрушению. В случае контакта со сталью коррозия припоев должна быть меньше.

Поляризационные кривые, представленные на рис. 4, показывают, что уменьшение разности потенциалов коррозионных пар происходит за счет сильной поляризации латунных или медных катодов, независимо от состава электролита, что и обуславливает торможение коррозионных процессов. Поляризация припоев во всех случаях очень незначительна и ограничивающим фактором быть не может. Поляризационные кривые различных припоев очень близки друг к другу, и величина максимального коррозионного тока исследованных пар примерно одинакова. Поэтому можно считать, что остатки паяльного флюса будут вызывать разрушение припоев ПОС-40 и ПОС-30 примерно в одинаковой степени. У пары припой ПОС-30—сталь-2 коррозионный эффект должен быть намного меньшим, так как возникающий при такой паре ток чрезвычайно мал.

Таким образом, на паяных оловянно-свинцовыми припоями соединениях, где основным металлом является медь и латунь, в присутствии остатков паяльного флюса происходит избирательное коррозионное разрушение припоя, приводящее к ослаблению прочности пайки, потере герметичности, а в некоторых случаях и к полному разрушению соединения.

Паяные соединения стальных деталей в аналогичных условиях разрушаются значительно меньше.

Результаты исследований выявляют одну из причин потери герметичности, наблюдаемой в трубчатках воздуходелительных аппаратов.

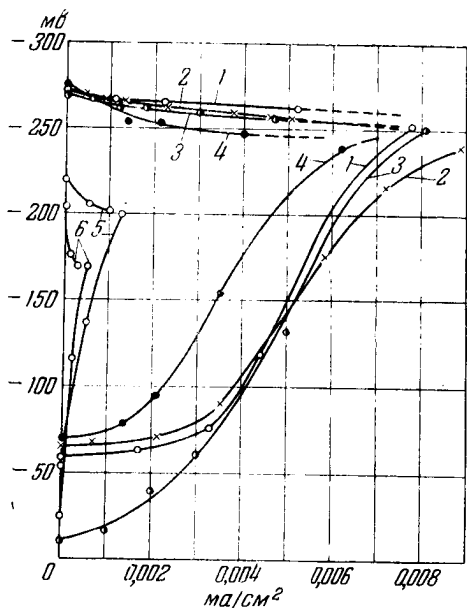


Рис. 4. Поляризационные диаграммы коррозионных пар припой—основной металл в растворах паяльных флюсов:

Кривые	Пары	Раствор
1	ПОС-40—Л1-62	25% $ZnCl_2$
2	ПОС-30—Л1-62	то же
3	ПОС-40—М-3	то же
4	ПОС-30—Л1-62	25% $ZnCl_2$ + 8,3% NH_4Cl
5	ПОС-40—Л1-62	25% $ZnCl_2$ + 2 г/л $K_2Cr_2O_7$
6	ПОС-40—Л1-62	25% $ZnCl_2$ + 5 г/л $K_2Cr_2O_7$

В практике для предотвращения коррозии в воздуходелительных аппаратах, удаление остатков флюса из которых затруднено, прибегают к обра-

ботке внутренней поверхности раствором двухромовокислого калия. В этой связи нами было исследовано пассивирующее действие хромпика. Представленные на рис. 4 поляризационные кривые для пары ПОС-40 и Л-62 показывают, что уже при содержании 2 г хромпика на 1 л флюса—25%-ного раствора хлористого цинка—максимальный коррозионный ток пары снижается почти в семь раз, а при содержании 5 г/л—примерно в двадцать раз.

Применение взамен хлористого цинка флюсов, не вызывающих коррозию (канифоль и различные пасты), едва ли возможно из-за их слабой флюсующей активности и низкой термической стойкости.

Помимо описанных исследований были проведены испытания паяных образцов на коррозию во флюсе в напряженном состоянии. Полученные при этом результаты аналогичны описанным. Очевидно, те малые напряжения, которые способна, не разрушаясь от ползучести, выдерживать мягкая пайка, не могут оказать заметного влияния на ход коррозионного процесса.

Выводы

1. Испытания коррозии образцов, паяных припоями ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18, при режимах, близких к условиям службы пайки в рабочих пространствах воздуходелительных аппаратов и в условиях контакта наружной поверхности стенок с влажной шлаковой ватой, показали, что коррозия носит поверхностный характер и что все три припоя дают швы примерно одинаковой коррозионной стойкости.

2. Испытания паяных припоем ПОС-40 образцов меди, латуни и стали в растворах хлористого цинка, представляющих собой обычные паяльные флюсы, показали, что в паяном соединении меди с латунью происходит сильное избирательное разрушение припоя, которое может стать причиной значительного ослабления пайки или потери герметичности, а в некоторых случаях и причиной разрушения. Пассивирование изделий возможно применением раствора двухромовокислого калия.

Защита теплообменников от водной коррозии

Г. М. СИНАЙСКИЙ, Н. П. СМЕРНОВ, Л. В. РАСПОПОВА,

Г. М. ВЕСТЕЛЬ, М. А. КРИСТЬЯН

Теплообменная аппаратура химических предприятий подвергается коррозии под действием не только компонентов реакции, но и охлаждающей воды. Этот вид коррозии очень распространен.

Ниже рассматриваются условия водной коррозии, когда для охлаждения аппаратов используется озерная вода и вода артезианских скважин; среднегодовой состав воды приведен в табл. 1.

Величина коррозионных потерь пластинок из Ст.-3 в проточной артезианской и озерной воде при 50° приведена в табл. 2.

В среднем за 3000 час. коррозионные потери составили около $6 \cdot 10^{-2}$ г/м² в час, т. е. за год 525 г/м².

Рассчитанная из этих потерь коррозионная проникаемость равна 0,07 мм в год, что отвечает установленной для предприятий МХП СССР норме, при которой применение защитных покрытий необязательно.

Однако наряду с общей коррозией наблюдается и местная коррозия, наиболее опасная для трубчатой аппаратуры. Образование раковин на большинстве труб теплообменных аппаратов объясняется неравномерной диффузией растворенного в воде кислорода к отдельным участкам поверхности металла вследствие образования ржавчины или других осадков.

Таблица 1

Среднегодовой состав и свойства воды					
Показатели	Показатели		Показатели	Показатели	
	Озерная вода	Артезианская вода		Озерная вода	Артезианская вода
Кислород, мг/л	8,7	11,4	Хлор, мг/л: свободный связанный	нет	нет
Окисляемость, мг/л	9,88	1,50		19,3	75,7
СО ₂ , мг/л:			Жесткость, °Ж: общая временная постоянная	149,5	760,0
свободная	5,14	25,0		18,3	68,0
связанная	66,0	138,5	8,51	17,1	
агрессивная	0,57	нет	9,9	51,2	
Щелочность, мл/100	2,85	6,40			
Железо, мг/л	0,60	3,17			

Таблица 2

Коррозионные потери Ст.-3 в проточной промышленной воде при 50°, г/м²·час·10⁻²

Вода	Продолжительность испытаний			
	500 час.	1000 час.	2000 час.	3000 час.
Озерная	6,50	4,88	5,60	6,02
Артезианская	7,30	5,65	5,55	6,60

Коррозионная проницаемость на отдельных участках труб достигает 2,0—2,5 мм в год, что приводит к появлению сквозных отверстий в стальных трубах диаметром 33/38 мм через один—полтора года после начала эксплуатации, а в некоторых случаях сквозные раковины появляются уже через несколько месяцев.

На предприятии, где общая поверхность охлаждаемой водой теплообменной аппаратуры составляет несколько десятков тысяч квадратных метров, ликвидация последствий коррозии требует больших затрат на капитальный ремонт аппаратов и их частичную замену. Кроме того, коррозия аппаратуры приводит к потере продукта, нарушению технологического режима и увеличению расхода воды вследствие ухудшения теплопередачи из-за образования ржавчины и оседающего ила. Ввиду значительной плотности осадка, отлагающегося на внутренней поверхности труб и на трубных решетках, очистка аппаратов производится стальными ершами. Образующиеся при этом царапины приводят к появлению анодных участков и усилению местной коррозии. Таким образом, проведение мероприятий по защите аппаратуры от водной коррозии совершенно необходимо.

Использование таких способов борьбы с водной коррозией, как химическая очистка воды, ввод ингибиторов и применение легированных сталей, ввиду значительного расхода воды на охлаждение (несколько тысяч кубических метров в час) и большого числа аппаратов нерентабельно и трудно осуществимо. Поэтому для уменьшения коррозионных потерь было решено использовать метод нанесения защитных покрытий на основе бакелитового лака. Преимущества этого способа—простота выполнения, низкая стоимость и легкость восстановления покрытий после их разрушения.

Бакелитирование как средство защиты химической аппаратуры от коррозии хорошо известно¹⁻³. Бакелитовые смолы с различного рода наполнителями используют в качестве конструктивного материала (фаолит, графолит, текстолит и др.) и в качестве защитных покрытий в виде лаковых пленок^{3, 5, 9-12}.

Коррозионная устойчивость бакелитового лака зависит от подготовки поверхности, числа слоев покрытия и режима термообработки.

В опубликованных статьях^{1, 6, 7, 8} по применению бакелитовых лаков описаны различные режимы термообработки, значительно отличающиеся друг от друга. Так, различные авторы предлагают производить промежуточную термообработку при температуре от 80 до 120° с выдержкой от 1 до 3 час.; последний слой рекомендуется обрабатывать при температуре от 150 до 170° с выдержкой от 1 до 36 час.

Применение покрытия на основе бакелита, обеспечивая коррозионную устойчивость, не должно вместе с тем заметно снижать коэффициент теплопередачи. В указанных выше работах этот вопрос почти не затрагивается и в них отсутствуют данные об изменении коэффициента теплопередачи в зависимости от толщины бакелитового покрытия.

Уточнение режима термообработки бакелитовых покрытий. Стальные пластинки (25×50×2 мм) предварительно очищались пескоструйной обработкой. Бакелитовый лак наносился на очищенную поверхность погружением в 38%-ный раствор смолы (марки А) в этиловом спирте-сырце (вязкость раствора 50—55 сек.*). Покрытия из бакелитового лака в комбинации с наполнителем (каолин, асбест, алюминиевая пудра, графит) наносились кистью. Наполнители добавлялись в лак непосредственно перед началом покрытия. Каждый слой лака высушивался на воздухе при комнатной температуре в течение 10—21 час., после чего пластинки помещались в сушильный шкаф, где температура за 4 часа поднималась до 100°. При этой температуре пластинки выдерживались 2 часа и затем постепенно охлаждались. После нанесения указанным способом заданного числа слоев производилась термическая обработка в течение 24 час. при 100, 130, 150, 175, 200 и 250°.

Наряду с влиянием на стойкость бакелитового покрытия числа слоев и конечной температуры термообработки исследовалось также и влияние наполнителей. Стойкость бакелитовых покрытий испытывалась в проточной озерной воде в термостате при 50°. Коррозионные потери определялись после испытания в течение 2700 час. Для этого по окончании опыта бакелитовое покрытие смывалось спиртовым раствором щелочи. Продукты коррозии удалялись обработкой 5%-ным раствором лимоннокислого аммония при 60° с последующей промывкой водой и спиртом. Убыль в весе пластинок рассчитывалась на 1 м² поверхности в час. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Проведенные опыты показали, что:

1) применение бакелитовых покрытий снижает коррозионные потери в промышленной воде в 15—20 раз (табл. 3);

* Определение велось по видоизмененному вискозиметру ФЭ-36.

Влияние бакелитовых покрытий на величину коррозионных потерь

Таблица 3

Покрытие (шестислойное)	Коррозионные потери г/м ² час·10 ⁻²		Прочность, пленки на удар*, кг·см					
	Температура термообработки							
	150°	175°	200°	250°	150°	175°	200°	250°
Бакелитовый лак без наполнителя	0,38	0,49	0,38	0,47	10	10	10	10
Бакелитовый лак с наполнителем:								
асбест	0,55	0,45	0,45	0,53	35	35	45	45
графит	0,44	2,20	2,65	4,00	50	50	50	50
алюминиевая пудра	0,48	2,81	1,63	2,04	20	45	45	45
алюминиевая пудра и каолин	0,47	1,69	1,96	2,10	20	35	30	35

* Прочность на удар определялась прибором «У-1».

2) коррозионные потери 4-, 6- и 10-слойных покрытий при термообработке при 150° практически одинаковы; повышение температуры термообработки от 100 до 150° позволяет уменьшить число покрытий (рис. 1);

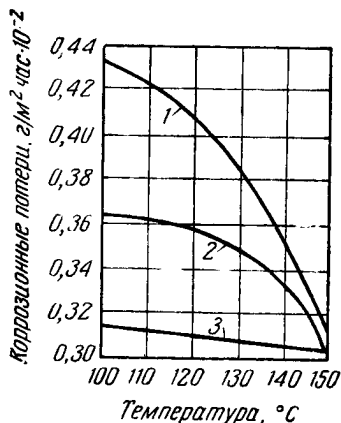


Рис. 1. Влияние максимальной температуры термообработки и числа покрытий на величину коррозионных потерь: 1—4 слоя; 2—6 слоев; 3—10 слоев.

3) повышение температуры термообработки от 150 до 250° не изменяет коррозионной устойчивости бакелитовых покрытий без наполнителей и с асбестом и резко уменьшает коррозионную устойчивость покрытия при использовании в качестве наполнителей алюминиевой пудры, каолина и графита (табл. 3);

4) прочность пленки бакелитовых покрытий на удар при введении в бакелитовый лак наполнителей повышается (табл. 3).

Определение коэффициента теплопередачи. Для определения коэффициента теплопередачи стальных трубок (диаметр 1/2"), покрытых защитным слоем бакелитового лака, была сконструирована модель трубчатого аппарата высотой 1800 мм и диаметром 400 мм (рис. 2). Наружная поверхность половины числа трубок аппарата покрывалась бакелитовым лаком в 4, 6 и 10 слоев. В некоторых опытах в состав защитного слоя вводился графит (5%) или алюминиевая пудра (4%). Незащищенные трубки перед установкой в аппарат подвергались пескоструйной обработке. Для определения коэффициента теплопередачи в трубки из паро-водяного смесителя подавалась горячая вода, а в межтрубное пространство аппарата вводилась охлаждающая промышленная вода. Аппарат работал по принципу противотока. В течение каждого опыта температура горячей воды и ее скорость в трубках поддерживались постоянными. Определения производились при различных скоростях воды в трубках (от 0,7 до 5,5 см/сек). Количе-

ство проходящей горячей и охлаждающей воды учитывалось по объему. Во всех случаях строго выдерживалось равенство между скоростью движения воды в бакелитированных и небакелитированных трубках.

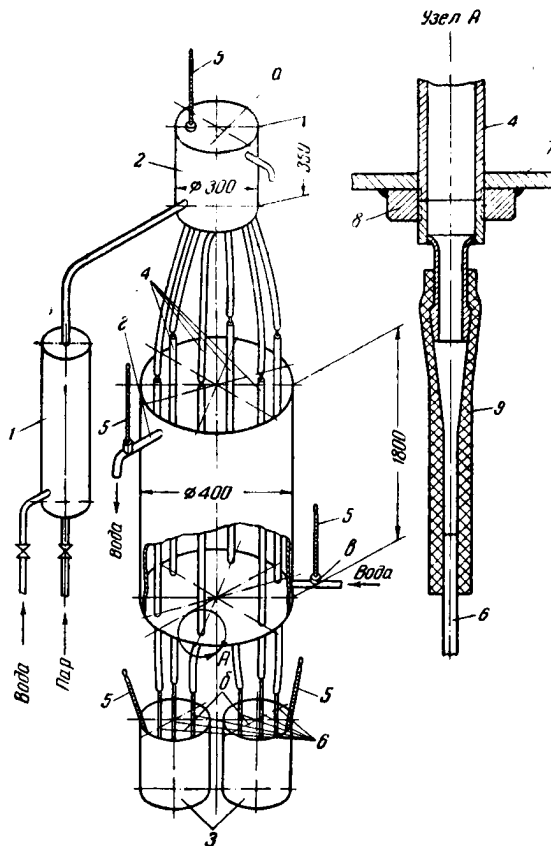


Рис. 2. Схема установки для определения коэффициента теплопередачи:

1—паро-водяной смеситель; 2—напорный бачок; 3—сборники; 4—испытываемые трубки; 5—термометры; 6—капилляры; 7—дилатометр; 8—гайка; 9—каучуковая трубка.

Коэффициент теплопередачи рассчитывался по формуле:

$$K = \frac{M \cdot (T_n - T_k)}{n \cdot L \cdot \pi \cdot d \cdot \tau \cdot \Delta t}$$

где M —количество воды, кг;
 T_n —температура горячей воды при входе в трубки, °С;
 T_k —температура воды при выходе из трубок, °С;
 n —число трубок;
 L —длина трубки, м;
 d —средний диаметр трубки, м;
 τ —продолжительность опыта, час;
 Δt —среднегарифмическая разность температур на входе и выходе воды в соответствующих точках (а, б, в, г).

Наиболее высокий коэффициент теплопередачи (табл. 4) обеспечивают защитные покрытия, в состав которых входит алюминиевая пудра. В этом случае коэффициент теплопередачи защищенных трубок составляет 94—97% от коэффициента теплопередачи непокрытых трубок.

При оценке коэффициента теплопередачи следует учитывать, что незащищенные трубки быстро покрываются ржавчиной, на которой оседают взвешенные в промышленной воде частицы, что приводит к существенному ухудшению условий теплопередачи. Как показывают результаты производственных испытаний, уже спустя несколько месяцев эксплуатации

Таблица 4

Зависимость коэффициента теплопередачи бакелитированных трубок от скорости движения воды и характера покрытий

Характер покрытия	Скорость движения воды			
	0,93 см/сек		3,08 см/сек	
	K ккал м ² ·час·°С	% от K незащищенных трубок	K ккал м ² ·час·°С	% от K незащищенных трубок
Бакелитовый лак, 4 слоя . . .	164	96,5	219	89,5
То же, 6 слоев	151	89,0	229	93,5
» » 10 слоев	147	86,5	198	81,0
» » 6 слоев + графит (5%)	160	94,0	231	94,5
» » 6 слоев + алюминиевая пудра (4%)	160	94,0	239	97,5
Сталь Ст.-3 (незащищенный контрольный образец) . . .	170	100	245	100

коэффициент теплопередачи незащищенных железных трубок становится меньше коэффициента теплопередачи бакелитированных трубок.

В результате проведенных лабораторных испытаний был установлен следующий режим бакелитирования при 4—6 слоях и вязкости лака в 50—55 сек.

Термообработка каждого из первых (трех или пяти) слоев:

1) воздушная сушка при комнатной температуре—12 час.;

2) повышение температуры до 100°—4—6 час.;

3) выдержка при 100°—2 часа;

4) охлаждение до 25—30°—4 часа.

Термообработка последнего (4-го или 6-го) слоя:

1) воздушная сушка при 25—30°—12 час.;

2) повышение температуры до 150°—6 час.;

3) выдержка при 150°—24 часа;

4) охлаждение до 25—30°—6 час.

З а щ и т а п р о м ы ш л е н н ы х а п п а р а т о в. Перед нанесением лака поверхность труб теплообменников тщательно очищалась от окалины, ржавчины и смазки. Смазка с внутренней поверхности труб и с трубных решеток удалялась ершами, смоченными в бензине. Затем производилась тщательная пескоструйная обработка, для чего шланг с соплом медленно продвигался вдоль труб сверху вниз до выхода сопла за нижнюю трубную решетку. Для очистки труб диаметром 33/38 мм применялось стальное сопло с внутренним диаметром 7 мм. После пескоструйной очистки трубы для удаления пыли продувались сухим воздухом.

При пескоструйной обработке поверхность металла становится шероховатой, что улучшает сцепление защитного покрытия с металлом. Во избежание появления ржавчины первый слой лака наносился сразу после окончания пескоструйной очистки и продувки труб. При покрытии труб лаком пользовались волосяными ершами. Для равномерного покрытия поверхности ершу, смоченному лаком и передвигаемому в трубе от одного конца к другому, придавалось также вращательное движение. Покрытие трубных решеток производилось кистью.

На внутреннюю поверхность трубок аппаратов наносилось 4—6 слоев защитного покрытия, в состав которого входило 4% алюминиевой пудры (от веса лака). Покрытие подвергалось термообработке по приведенному выше режиму.

Все операции по защите трубчатых теплообменников осуществлялись непосредственно в технологических цехах без демонтажа аппаратов. Нагрев и охлаждение аппарата производились со стороны межтрубного пространства, как показано на рис. 3. С этой целью из аппарата извлекалась одна труба и в освобожденных трубных очках нарезалась резьба

для крепления штуцеров (рис. 3, узел А). Межтрубная часть аппарата 1 заполнялась холодной водой через смеситель 2, после чего аппарат медленно нагревался

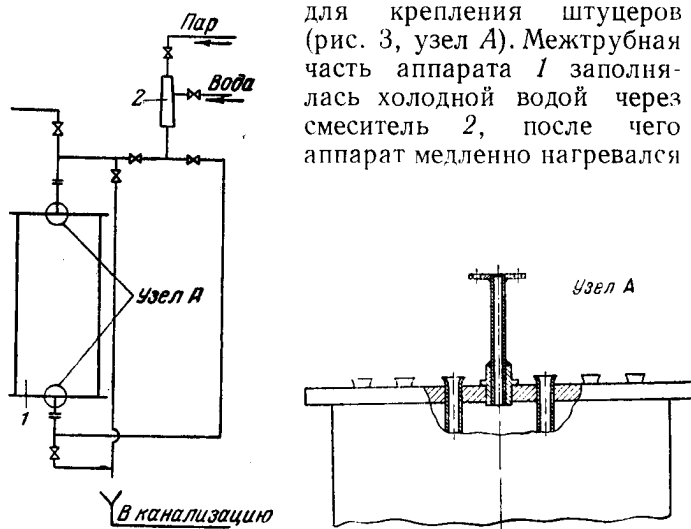


Рис. 3. Схема коммуникаций при бакелитировании.

постепенной подачей теплой воды снизу вверх. После повышения температуры в аппарате до 80—85° в него подавался только пар и в течение 2 час. поддерживалась температура 100°. Затем аппарат медленно охлаждался до температуры помещения подачей в межтрубное пространство сверху вниз.

При термообработке шестого слоя конденсат из межтрубного пространства спускался и в аппарат подавался перегретый пар. Повышение температуры до 150° производилось в течение 6 час., и после 24-часовой выдержки аппарат охлаждался при постепенном уменьшении подачи пара. Готовое покрытие приобретало темнозолотистый цвет.

Описанным выше способом в настоящее время покрыто большое число промышленных аппаратов. Во всех случаях бакелитированию подвергалось трубное пространство аппаратов. Некоторые данные о бакелитированных аппаратах приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Некоторые данные о бакелитированных аппаратах

Наименование аппаратов	Высота аппарата, мм	Число труб	Поверхность теплообмена м ²
Конденсаторы	5200	627	350
Дефлегматоры	4100	370	150
Теплообменники	2500	300	100

Сравнение эксплуатационных показателей незащищенных и бакелитированных аппаратов показывает несомненное преимущество последних.

В то время как незащищенные аппараты требовали систематической очистки и их эксплуатация

возможна в среднем в течение 22—24 мес., после чего они требуют капитального ремонта, ни один из бакелитированных аппаратов в течение 2 лет не был ни разу остановлен для чистки или ремонта. При плановых осмотрах защищенных аппаратов было установлено, что поверхность труб свободна от осадка, а небольшое количество рыхлого ила на верхней решетке аппарата легко удаляется струей воды.

Перепад температуры охлаждающей воды на входе в аппарат и на выходе из него значительно выше для бакелитированных аппаратов, и, что особенно важно, эта разность температур остается практически постоянной в течение длительного времени эксплуатации аппарата. В незащищенном аппарате температура обратной воды за период между двумя очередными чистками трубной части резко падает, что приводит к необходимости значительного повышения расхода воды для сохранения нужной степени охлаждения.

Результаты произведенных испытаний и эксплуатации бакелитированных аппаратов показывают, что бакелитирование как способ защиты теплообменной аппаратуры от коррозии охлаждающей водой заслуживает самого широкого распространения.

Литература

1. В. В. Самохин, ЖХП, № 10, 43 (1939).
2. М. С. Арутюнов, Азерб. Нефт. хоз., 9 (1938).
3. Е. Анненков, ЖХП, № 16, 1010 (1936).
4. Г. В. Чучкин, ЖХП, № 10, 635 (1936).
5. В. Кикут, ЖХП, № 7, 36 (1938).
6. И. М. Золотницкий, Хим. маш., 1 (1940).
7. К. А. Поляков, Неметаллические химически стойкие материалы, Госхимиздат, 1952.
8. Л. М. Навяжская, Неметаллические материалы.
9. А. Я. Дринберг, А. А. Снедов, А. В. Тихомиров, Технология лакокрасочных покрытий, Госхимиздат, 1951.
10. И. Я. Клинов, Хим. пром., № 10, 308 (1948).
11. В. П. Шишков, ЖХП, № 3, 21 (1941).
12. Е. И. Анненков, ЖХП, № 11—12, 847 (1937).

Теоретическая тарелка и единицы переноса

(По поводу статьи А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина
«О способах выражения движущей силы диффузионных процессов»¹)

Профессор В. Н. СТАБНИКОВ

В статье А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина подняты вопросы, весьма важные для всех, кто занимается диффузионными процессами. Однако не все утверждения авторов являются бесспорными.

О движущей силе диффузионных процессов и способе ее выражения. В начале статьи выдвинуто следующее положение: „Известны три способа выражения движущей силы диффузионных процессов с использованием: 1) средней движущей силы, 2) числа «теоретических тарелок», 3) числа единиц переноса“.

Первая часть этого положения не встречает возражений, правильность же второго и третьего пунктов вызывает некоторые сомнения.

В связи с тем, что такое употребление понятий теоретической тарелки и единицы переноса, как известно, не получило распространения, необходимо остановиться на том, насколько целесообразно выражать движущую силу через эти понятия.

Авторы статьи правильно указывают, что „Во всех диффузионных процессах движущей силой является разность между рабочей и равновесной концентрациями распределяемого между фазами вещества“. Из этого определения вытекает, что движущая сила диффузионного процесса может быть выражена в единицах концентрации или, если заменить концентрации парциальными давлениями, то в единицах давления. Во всех работах, посвященных процессам диффузии, движущая сила только так и выражается. Трудно указать работы, в которых для этой цели использовались бы понятия «теоретическая тарелка» или «число единиц переноса». Как то, так

и другое понятия имеют иное назначение: они употребляются для характеристики разделительной способности аппарата.

Оба понятия более сложны, чем движущая сила, и это можно показать, рассматривая общепринятые их определения, согласно которым теоретическая тарелка является эталоном для оценки эффективности реальной тарелки. Понятие «теоретическая тарелка» служит, таким образом, для оценки эффективности аппарата. Какова размерность теоретической тарелки? Может ли она выражаться как давление в $кг/м^2$ или как концентрация в $кг/кг$? Очевидно, такая постановка вопроса искусственна, что указывает на нецелесообразность использования этого понятия для измерения движущей силы. То же самое относится и к числу единиц переноса. Вот, например, как излагает этот вопрос В. Т. Фастовский²: «Если сложность разделения в тарельчатой колонне характеризуется требуемым числом теоретических тарелок, то в насадочной колонне это измеряется числом единиц перехода».

Таким образом, и здесь подчеркивается значение этого понятия для оценки эффективности разделения. Свообразие рассматриваемого понятия легко показать. Если оперировать концентрациями поглощаемого компонента в различных фазах, то общее число единиц переноса m может быть выражено так*:

$$m_y = \frac{y_k - y_n}{\Delta y_{ср.}} \quad (1); \quad m_x = \frac{x_n - x_k}{\Delta x_{ср.}} \quad (2)$$

² В. Т. Фастовский, Разделение газовых смесей, 1947.

* Все обозначения те же, что и в статье А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина.

¹ Хим. пром., № 9, 336 (1953).

Здесь движущей силой являются $\Delta y_{ср.}$ и $\Delta x_{ср.}$, а m_y и m_x являются функцией не только Δy и Δx , но также и $(y_c - y_u)$ или $(x_c - x_u)$. Уравнения (1) и (2) выражают сложный характер величин m_y и m_x как величин изменения рабочей концентрации, приходящейся на единицы движущей силы. Очевидно, эта величина не предназначена для изменения движущей силы. Она является мерой разделительной способности аппарата и служит для этих целей.

Таким образом, на вопрос о способах выражения движущей силы может быть дан только один ответ. Движущая сила диффузионного процесса выражается через разность рабочей и равновесной концентраций распределяемого вещества. Ни теоретическая тарелка, ни число единиц переноса для этой цели не должны употребляться.

К этому приходят и авторы статьи, так как в основном их работа посвящена не вопросу о способе выражения движущей силы, а способу выражения эффективности диффузионного процесса. С этой целью авторы статьи и сравнивают два способа выражения эффективности процесса: 1) через число теоретических тарелок, 2) через число единиц переноса. Рассмотрим эти способы.

Порочно ли понятие «теоретическая тарелка»? Согласно наиболее современным определениям под теоретической тарелкой понимают такой контакт между двумя неравновесными фазами, в результате которого между ними достигается состояние полного равновесия. Это состояние соответствует максимуму изменения фаз и является результатом обмена энергией и массой между фазами. Ранее мы указывали, что теоретическая тарелка является некоторым эталоном, с которым сравнивается практическая тарелка.

Применение такого рода эталонов в науке укоренилось издавна и не считается порочным. Можно было бы указать, например, на аналогию этого понятия с обратимым циклом Карно в термодинамике. Как известно, этот цикл является эталоном для сравнения с ним всякого другого необратимого цикла, осуществленного между источниками тепла с теми же температурами, что и идеальный цикл.

Аналогично этому число теоретических тарелок является эталоном для сравнения с ним числа реальных тарелок, необходимых для получения той или иной разности рабочих концентраций поглощаемого или выделяемого компонента. С этой точки зрения понятие коэффициента полезного действия тарелки (к. п. д.) приобретает совершенно реальный смысл, к. п. д. есть мера эффективности реальной тарелки. Если воспользоваться аналогией с термодинамическими понятиями, то этот коэффициент аналогичен термическому к. п. д. необратимого цикла.

Можно согласиться с тем, что применение термина «коэффициент полезного действия» для наименования меры эффективности не очень удачно. Может быть, лучше отказаться от этого наименования и заменить его термином «фактор эффективности» или «число эффективности», но от этого сущность дела не меняется.

Считая, что «теоретическая тарелка является прак-

тически лишь способом выражения движущей силы», авторы статьи приходят к выводу, что «понятие о коэффициенте полезного действия тарелки лишено физического смысла». Как видно из изложенного выше, как понятие теоретической тарелки, так и понятие к. п. д. тарелки имеет определенный физический смысл, и понятие «теоретическая тарелка» имеет право на существование, как и другие эталоны, применяемые в науке (идеальный газ, цикл Карно, теоретическая сушилка и т. д.).

В связи с понятием «теоретическая тарелка» следует остановиться также на понятии «ступени изменения концентрации», которое авторы статьи явно противопоставляют. Из изложенного в статье А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина ясно, что различие между этими понятиями кажущееся. Оба понятия отвечают некоторому идеальному контакту между фазами, при котором достигается предельно возможное изменение концентраций передаваемого из фазы в фазу компонента. Количество ступеней изменения концентрации совпадает с количеством теоретических тарелок. Совпадает также и метод их нахождения на диаграмме $x-y$. В чем же разница? Только в наименовании. Можно признать, что предлагаемое авторами статьи наименование более научно и, как мне кажется, должно вытеснить из употребления довольно неудачный термин «теоретическая тарелка». Но существо остается то же.

Как мы видели выше, давая определение теоретической тарелки, многие авторы не упоминают о бесконечной поверхности контакта. Следовательно, этот порок понятия «теоретическая тарелка», на который указывают авторы статьи, может быть легко обойден и не входит как обязательный в ее определение. Его следует поставить в вину некоторым авторам, которые жертвуют строгостью определений в пользу наглядности. Однако авторы статьи совершенно правы, указывая на существенный дефект расчетов, производимых при помощи теоретической тарелки. Именно при криволинейном графике равновесия эффективность идеальных контактов не одинакова. Это убедительно показано в статье А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина.

Другим слабым местом гипотезы теоретической тарелки является отсутствие надежных методов перехода от числа идеальных контактов к числу реальных тарелок. К сожалению, для этой цели до настоящего времени пользуются определяемыми весьма ориентировочно средними к. п. д. тарелок. Но, как мы увидим далее, этот недостаток не устраняется и при использовании числа единиц переноса. Недостаточная изученность кинетики процесса массообмена одинаково сказывается на конечных результатах расчета, как бы ни была точна его термодинамическая часть.

Несмотря на неточность наших представлений о к. п. д. тарелок, в технике все же накоплены некоторые сведения по этому вопросу. Эти сведения используются в технических расчетах диффузионных аппаратов. Поэтому, несмотря на несовершенство метода расчета, он является наиболее распространенным. Было бы неправильным отказаться от него по соображениям, изложенным в статье А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина, тем более, что пока практически ничего более точного взамен не предложено.

Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим рекомендуемый авторами статьи метод «числа единиц переноса».

Что дает применение «числа единиц переноса»? Метод оценки эффективности диффузионных аппаратов при помощи числа единиц переноса предложен для расчета аппаратов с непрерывным процессом массообмена.

Для насадочных абсорбционных и ректификационных колонн этот метод, с термодинамической точки зрения, приемлем и рекомендуется многими авторами. Слабое место этого метода заключается также в несовершенстве наших кинетических представлений. Для того чтобы от найденного числа единиц переноса перейти к высоте реальной колонны, необходимо знать высоту, соответствующую одной единице переноса. К сожалению, эта величина так же неточна, как и к. п. д. тарелки для тарельчатых аппаратов. Находится она, подобно к. п. д., опытным путем и изменяется в широких пределах при изменении гидродинамического режима работы аппарата. Однако, несмотря на этот недостаток, метод получил применение в технических расчетах.

В статье А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина приводится основное расчетное уравнение этого метода

$$H = h_y \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y_p - y}$$

где h_y —высота насадки, эквивалентная единице переноса;

$$\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y_p - y} = m \text{—общее число единиц переноса.}$$

Самый характер этого уравнения указывает на непрерывность изменения концентраций. Для решения этого уравнения не требуется построения ступенчатого графика. Если имеется рабочая линия и кривая равновесия, то значение $y_p - y$ может быть легко найдено для любого значения y . Построив кривую подинтегральной функции, определим методом графического интегрирования площадь под этой кривой, ограниченную заданными значениями y_n и y_k . Это даст нам количество необходимых единиц переноса. Однако иногда расчет насадочной колонны производится иначе. Построив рабочие линии, находят число теоретических тарелок обычным путем. В этом случае должна быть известна высота насадки, соответствующая одной теоретической тарелке. Эта высота должна быть найдена опытным путем.

А. Н. Плановский и А. Г. Касаткин предлагают обратное: применить число единиц переноса для оценки эффективности тарельчатых аппаратов. Для этой цели предлагается следующая методика. Если линия равновесия—прямая, то число теоретических тарелок (или, что то же, ступеней изменения концентрации) находится обычным графическим путем. Затем аналитическим путем определяется число единиц переноса, эквивалентных одной тарелке.

Смысл этой операции может быть выяснен следующим образом. Возьмем уравнение (12) рассматри-

ваемой статьи и преобразуем его

$$H = \frac{G}{f \cdot \sigma \cdot K_y} \cdot \int \frac{dy}{y_p - y}$$

Отсюда:

$$\int \frac{dy}{y_p - y} = \frac{H \cdot f \cdot \sigma \cdot K_y}{G} = \frac{V \cdot \sigma \cdot K_y}{G}$$

где V —объем насадки;

σ —удельная поверхность фазового контакта, m^2/m^3 ;

K_y —коэффициент массопередачи, $кг/м^2 \text{ час } \Delta y$;

G —количество передаваемого компонента, $кг/час$;

f —площадь поперечного сечения аппарата, m^2 .

Если предположить коэффициент массопередачи равным 1, а G равным 1 $кг/час$, то

$$\int \frac{dy}{y_p - y} = V \cdot \sigma$$

Мы видим, что число единиц переноса может быть представлено как поверхность контакта насадочной колонны, в которой в единицу времени передается единица веса направляемого из фазы в фазу компонента, при условии, что коэффициент массопередачи равен 1. Следовательно, переходя от числа тарелок к числу единиц переноса, мы заменяем тарельчатую колонну эквивалентной по эффекту насадочной колонной, работающей при некоторых «эталонных» условиях ($K_y=1$, $G=1$).

Таким образом, мы получаем возможность измерять эффективность тарельчатых колонн и численно выразить эту эффективность в единообразных единицах. В этом заключается достоинство предлагаемого метода.

Если линия равновесия криволинейна, то, как известно, эффективность отдельных тарелок не одинакова. Метод оценки эффективности теоретических тарелок, предложенный авторами статьи, и в этом случае дает возможность оценить эффективность в единообразных единицах. В данном случае это еще более ценно, так как дает в руки исследователя объективную меру эффективности отдельных тарелок (в единицах переноса или, иначе, в площади контакта эталонной колонны).

Предлагаемая методика оценки эффективности теоретических тарелок заслуживает положительной оценки, так как она дает возможность объективно оценить трудность разделения той или иной смеси, выражая ее в условных единицах. К сожалению, эта оценка может оказаться практически неточной так как она не учитывает кинетики массообмена.

Но, несмотря на это, предложение авторов статьи является значительным шагом вперед, так как устраняет неравноценность ступеней концентрации.

Что касается решения практической задачи—определения числа реальных тарелок, то предлагаемый метод в настоящее время имеет мало преимуществ перед методом теоретических тарелок.

Применение числа переноса не уточняет само по себе определения числа практических тарелок. На очереди стоит решение кинетической задачи и накопление опытного материала для перехода от числа единиц переноса к числу реальных тарелок.

ОБМЕН ОПЫТОМ

Применение углеводородов диарилметанового ряда в качестве высокотемпературных теплоносителей

И. Г. МАТВЕЕВ, Д. А. ДРАПКИНА, К. В. ВИЛЬШАУ, Р. Л. ГЛОБУС,
Н. И. ГЕЛЬПЕРИН

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов)

Самым распространенным в промышленности высокотемпературным органическим теплоносителем является даутерм, который может применяться как в жидкой, так и в паровой фазе и обладает рядом существенных преимуществ перед другими известными теплоносителями (масло, глицерин, нафталин и др.). Важнейшим его преимуществом является относительно низкое давление насыщенных паров при сравнительно высоких температурах (1 *ата* при 258°; 5,3 *ата* при 350°; 8,15 *ата* при 380°). К достоинствам даутерма следует отнести также сравнительно высокие коэффициенты теплоотдачи как в жидкой фазе, так и при конденсации паров, химическую инертность по отношению к черным металлам, малую токсичность, огне- и взрывобезопасность. Вместе с тем, даутерму присущи весьма существенные недостатки, как-то: сравнительно высокая температура затвердевания (+12,3°), быстрое осмоление при температурах выше 350°, приводящее к частым остановкам аппаратуры для ее очистки и для регенерации самого теплоносителя, а также его способность проникать через уплотнительные прокладки, что сильно усложняет и удорожает конструкции разъемных соединений аппаратов и трубопроводов.

Вследствие указанных недостатков даутерма, осложняющих его применение, необходимы дальнейшие работы по изысканию новых высокотемпературных теплоносителей.

Проводимые нами в течение нескольких лет работы по синтезу углеводородов дифенилметанового ряда и их производных показали, что некоторые из этих углеводородов могут успешно применяться в качестве высокотемпературных теплоносителей. К числу таких углеводородов относятся дитоллилметан, диксиллилметан, дикумилметан и тетраизопропилдифенилметан.

Синтез названных углеводородов осуществляется методом конденсации простейших углеводородов с формальдегидом; при этом все названные углеводороды получаются не в виде индивидуальных соединений, а в виде смеси, в которой преобладает содержание пара-пара-изомеров.

Выходы продуктов конденсации достигают 70—80%, считая на формальдегид или исходный углеводород. Лишь в случае тетраизопропилдифенилметана выход составляет 50—55% при расчете на формальдегид.

Исследования показали, что принятая методика синтеза углеводородов обеспечивает постоянство состава смеси изомеров, в связи с чем углеводороды, полученные из разных партий сырья, имеют практически одинаковые значения таких констант, как удельный вес, температуры кипения и затвердевания.

В табл. 1, 2, 3 приведены физические константы названных углеводородов дифенилметанового ряда, которые могут быть использованы в качестве высокотемпературных теплоносителей. В двух таблицах для сравнения приводятся данные для даутерма¹.

Таблица 1

Физические константы теплоносителей

Показатели	Дитоллилметан	Диксиллилметан	Дикумилметан	Тетраизопропилдифенилметан	Даутерм
Удельный вес d_4^{20} , г/см ³	0,9826	0,9778	0,9450	0,9278	1,060
Температура, °С:					
кипения при 760 мм рт. ст.	293	325	336	384	258
затвердевания					
от	—30	—40	—22	—8	+12,3
до	—36	—44	—24	—10	
вспышки	142	151	160	182	102
Вязкость при 20°, сантипуазы	4,77	29,2	8,77	253,0	4,35
Поверхностное натяжение при 21°, дин/см	38,2	—	34,4	—	40,1

Данные табл. 1 показывают, что рассматриваемые углеводороды представляют собой жидкости, отличающиеся значительным температурным интервалом существования жидкой фазы при низкой температуре затвердевания.

Для дитоллилметана (ДТМ) и дикумилметана (ДКМ) были определены удельные веса и вязкость при различных температурах, а также установлены значения упругости паров и рассчитаны удельные теплоемкости (табл. 2 и 3). Удельный вес определялся пикнометром, вязкость—вискозиметром Остваль-

¹ С. З. Каган и А. В. Четкина, Органические высокотемпературные теплоносители, Госхимиздат, 1951.

да, упругость паров*—по методу истечения из малых отверстий². Поверхностное натяжение определялось на крутильных весах, температура вспышки—в открытом сосуде по Бренкену и температура кипения—по Павлевскому. Удельные теплоемкости рассчитаны по формуле Курбатова³. Теплоемкость ДТМ при 20°, определенная нами экспериментально, отличается от вычисленной на 0,001 кал/к°С.

Таблица 2

Удельный вес, вязкость и теплоемкость дитолилметана и дикумилметана при различных температурах

Показатели	Теплоносители	Температура					
		20°	35°	50°	65°	80°	95°
Удельный вес, г/см ³	ДТМ	0,9826	0,9716	0,9600	0,9490	0,9380	0,9272
	ДКМ	0,9450	0,9378	0,9283	0,9187	0,9092	0,8997
Вязкость, сантипуазы	ДТМ	4,77	2,90	1,92	1,29	1,01	0,74
	ДКМ	8,77	4,09	2,66	1,90	1,32	0,979
Удельная теплоемкость, кал/к°С	ДТМ	0,371	—	0,392	—	1,412	—
	ДКМ	0,245	—	0,2565	—	0,268	—

* Определение упругости паров проводилось в лаборатории химической термодинамики МГУ.

² Зильберман-Грановская, ЖФХ, 14, вып. 5—6, 759 (1940).

³ Б. Я. Курбатов, ЖОХ, 22, 1139 (1950).

Таблица 3

Упругости паров ДТМ, ДКМ и даутерма при различных температурах, мм рт. ст.

Теплоноситель	30	50	100	130
ДТМ	0,00135	0,0257	0,631	2,82
ДКМ	0,00041	0,00245	0,0932	0,513
Даутерм	—	—	4,5	19

Значительно более низкие упругости паров углеводородов дифенилметанового ряда в сравнении с даутермом должны обусловить снижение их потерь при использовании в качестве жидких теплоносителей и уменьшение давления в случае их применения в паровой фазе.

Из приведенных данных видно, что предложенные в качестве теплоносителей углеводороды превосходят даутерм по всем основным показателям. Кроме того, по предварительным данным стоимость предлагаемых теплоносителей будет значительно ниже стоимости даутерма.

Метод синтеза ДТМ проверен на укрупненной производственной установке на Кусковском химическом заводе. Полученный ДТМ с 1953 г. успешно применяется в опытно-производственных условиях в качестве теплоносителя при температуре 280—300°.

Способ ускоренного определения длительности действия катализаторов

А. И. НАУМОВ, З. Г. ЛАНТЕВА

(Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей имени К. Е. Ворошилова)

При подборе катализаторов для промышленных контактных процессов приходится учитывать способность катализатора сохранять активность в течение длительного времени. Часто требуемый срок работы неподвижных катализаторов составляет 500—1000 час.

В связи с отсутствием ускоренного метода для определения влияния какого-либо фактора на срок службы катализатора требуются длительные опыты. На первый взгляд кажется, что разработать такой метод принципиально невозможно. Однако это справедливо только в том случае, когда при температуре реакции происходит постепенная перестройка внутренней структуры катализатора, вызывающая необратимое падение его активности. Наиболее распространенными являются случаи, когда дезактивация катализатора обусловлена его необратимым отравлением примесями в исходных веществах или продуктами реакции. При этом, если процесс протекает в диффузионной области (а промышленные катализаторы работают часто именно в этой области), то определение длительности действия катализатора может быть ускорено во всех случаях путем перевода реакции в кинетическую область. Следует отметить, что при протекании реакции в диффузионной области монотонное падение активности ката-

лизатора может не наблюдаться, хотя поверхность начинает постепенно терять активность с самого начала работы катализатора. Это не позволяет воспользоваться методом экстраполяции для оценки возможного времени работы катализатора.

При переводе в кинетическую область скорость подачи реагентов можно увеличить на несколько порядков. Вследствие этого влияние на длительность работы катализатора всех факторов, связанных с самым ходом процесса, должно сказаться значительно быстрее. Перевод реакции в кинетическую область легко осуществляется при уменьшении величины частиц катализатора до того размера, ниже которого скорость реакции уже не возрастает. Для снижения сопротивления контактного слоя при малом размере частиц катализатора и большой скорости подачи реагентов испытание следует вести с небольшим количеством катализатора (около 0,5 мл), что целесообразно и для достижения изотермичности процесса.

Высказанные нами соображения о принципиальной возможности определения длительности действия катализаторов в более короткий срок мы подвергли экспериментальной проверке. С этой целью проведены испытания двух различных образцов катализаторов. В первом случае оба образца состояли из

частиц обычного размера в 4—5 мм, во втором—150—270 м.

Катализаторы приготовлены на основе активной окиси алюминия. Выбранная нами реакция на кусочках в 4—5 мм протекает во внутренней диффузионной области. Катализаторы постепенно и необратимо отравляются примесями, содержащимися в исходных реагентах, и продуктами превращения последних. Время катализа на кусочках 4—5 мм до заметного падения активности катализатора составляет 700 и 1500 час. На измельченных кусочках реакция про-

текает в переходной, приближающейся к внутренней кинетической области. Скорость реакции при этом увеличивается в 40—50 раз. Соответственно этому и скорость подачи реагентов была увеличена в 40—50 раз. Реакция велась с применением 0,5 мл катализатора. В этих условиях время катализа до явного падения активности катализатора снизилось до 40 и 70 час. соответственно, т. е. в 18—20 раз. Этим методом мы с успехом пользовались и в дальнейшем для определения длительности действия ряда образцов катализаторов.



Определение содержания Т-кислоты в Аш-кислоте люминесцентным хроматографическим методом

Д. Н. ВАСКЕВИЧ

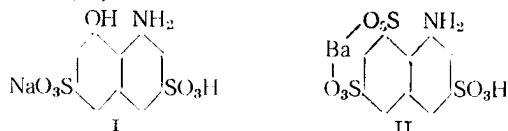
(Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда ВЦСПС)

В техническом анализе, так же как и при исследовании воздушной среды производственных предприятий, часто приходится иметь дело со смесями веществ или с примесью одного из них в другом. В тех случаях, когда вещества обладают близкими химическими и физическими свойствами, определение компонентов смеси представляет трудности.

В настоящей работе рассматривается метод определения примеси Т-кислоты (1-амино-3,6,8-трисульфоуксусная кислота нафталина) к Аш-кислоте (1-амино-8-оксидисульфокислота нафталина); такая смесь встречается в производстве ряда химических продуктов.

При выборе метода анализа мы остановились на описанном в литературе способе люминесцентного хроматографического анализа, применяемом главным образом для идентификации компонентов смеси^{1,2}. Особенно успешно этот прием применяется в биологии при анализе смесей методом бумажной хроматографии³. В данном случае была использована разница в люминесценции обоих веществ: в ультрафиолетовом свете Аш-кислота люминесцирует фиолетовым цветом с голубым оттенком, а Т-кислота — желтым. Разделение компонентов смеси производилось в колонке, наполненной активной окисью алюминия.

В качестве исходных веществ брали моновалентную соль Аш-кислоты (I) и кислую бариевую соль Т-кислоты (II):



Так как на результаты люминесцентного анализа сильно влияют примеси, применявшиеся вещества были дважды перекристаллизованы.*

Методика наблюдения люминесценции. Наблюдения люминесценции велось в аппарате Л-80, состоящем из

* Перекристаллизация проводилась до постоянного цвета люминесценции разбавленных растворов веществ. Таким образом, здесь в качестве контроля чистоты препарата использована его люминесценция.

источника ультрафиолетового излучения — лампы ПРК-4 и светофильтра УФС-3, пропускающего практически только ультрафиолетовое излучение с максимумом в области 340—360 мμ. Поток ультрафиолетового излучения направлялся горизонтально. Было установлено, что большая точность наблюдения получается, если рассматривать пробирки с растворами люминесцирующего вещества сверху, а не под углом 60—70°, как это обычно принято. Пробирки при этом закрывались черной бумагой, в которой прорезаны отверстия по диаметру пробирок. Такой способ наблюдения, как показали наши опыты, увеличивает чувствительность анализа в 2—3 раза. При работе с растворами бесцветными в видимом свете и сильно разбавленными, как это было при данных опытах, можно не опасаться абсорбции возникающего свечения молекулами вещества.

Определение Аш- и Т-кислоты. Под действием ультрафиолетового излучения водные растворы Аш-кислоты, как упоминалось выше, люминесцируют фиолетовым цветом с голубым оттенком. В условиях наших опытов открываемый минимум составлял 0,1 мμ в объеме 10 мл; предельное разбавление было 1 : 10⁸.*

Поскольку люминесценция во многих случаях зависит от реакции среды, нами были определены значения рН растворов разной концентрации. Определение велось с хингидронным электродом на потенциометре П-4. Получены следующие значения:

Концентрация Аш-кислоты, мμ/мл	0,1	1	10	100	1000
рН	5,50	5,43	5,50	4,50	3,11

Из этих данных видно, что в области концентраций до 10 мμ/мл величина рН мало изменяется. Поэтому все опыты проводились в этой области концентраций, которая, кроме того, оказалась наиболее удобной для люминесцентного анализа.

Рядом опытов было установлено, что наиболее четкая стандартная серия для визуального определения концентраций должна содержать в 10 мл воды следующие количества Аш-кислоты (мμ): 0; 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10.

Стандартная серия получалась разведением исходного водного раствора Аш-кислоты до соответствующей

* Здесь и далее мы применяем для обозначения микрограммовых количеств (10⁻⁶ г) обозначения мμ, а не γ.

шей концентрации. Проверка производилась параллельно на трех стандартных сериях и дала удовлетворительную воспроизводимость. Точность метода проверена на растворах известной концентрации (табл. 1).

Таблица 1

Определение Аш-кислоты

Взято μг/10 мл	Найдено, μг/10 мл	Взято μг/10 мл	Найдено, μг/10 мл
0	0; 0	7	7; 7
0,2	0,2; 0,2	8	8; 8; 9
1	1; 1	10	10; 10; 10
4	4; 5; 4; 4	20	20; 20; 20
6	6; 6; 6	40	40; 40; 40

Как сказано выше, водные растворы Т-кислоты под действием ультрафиолетового излучения люминесцируют желтым цветом. Открываемый минимум в условиях наших опытов был равен 0,3 μг/10 мл; предельное разбавление 1 : 3,3 · 10⁷.

Величина рН растворов разных концентраций Т-кислоты была определена в тех же условиях, что и для Аш-кислоты:

Концентрация, μг/мл	0,1	1	10	100	1000
рН	6,48	6,39	6,53	4,67	2,32

Стандартная серия содержала следующие количества Т-кислоты (μг в 10 мл воды): 0; 0,3; 0,6; 1; 3; 5; 7; 10.

Результаты определения известных концентраций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение Т-кислоты

Взято, μг/10 мл	Найдено, μг/10 мл	Взято, μг/10 мл	Найдено, μг/10 мл
0	0; 0	5	4; 5; 5; 5
0,3	0,3; 0,3	10	10; 10; 10; 10
1	1; 1; 1	15	15; 12; 15; 15
3	3; 3; 3; 3	20	20; 20; 20; 20

А н а л и з с м е с е й. Для быстрого приближенного определения состава смеси можно рекомендовать сравнение цвета раствора под действием ультрафиолетового излучения с цветом стандартной серии, содержащей разные количества обоих компонентов. По мере увеличения содержания Т-кислоты цвет серии меняется от фиолетового с голубым оттенком до желтого через промежуточные цвета фиолетово-желтый и желто-серый с фиолетовым оттенком.

Особенно удобно определять таким образом смесь Аш-кислоты в Т-кислоте. Вследствие большей интенсивности люминесценции Аш-кислоты рассматриваемым методом нельзя определять небольшие количества Т-кислоты в Аш-кислоте.

Для анализа технического продукта, представляющего собой смесь большого количества Аш-кислоты с Т-кислотой, была использована разная адсорбция этих веществ на активной окиси алюминия*.

* Другие примеси, присутствующие в техническом продукте в незначительных количествах, при принятых разбавлениях не люминесцируют; концентрация их выходит за пределы, определяемые люминесцентным методом анализа, и не влияет на точность анализа.

Методика разделения компонентов по существу не отличалась от обычно принятой⁴, а высокая чувствительность метода, требующего малых количеств препарата, позволила применить аппаратуру небольших размеров и быстро (около 1 часа) проводить операцию разделения.

Для разделения применялись колонки диаметром 3 мм и длиной 110 мм. Наполнение колонки вели сухим способом; уплотнение адсорбента производили методом 4—5-кратного свободного падения с высоты 60 см. В качестве адсорбента применяли стандартную окись алюминия для хроматографии (реактив № 65 по каталогу Главхимреактива). Перед опытом колонка промывалась дистиллированной водой. Для ускорения прохождения раствора через колонку обычно создавался слабый вакуум в несколько миллиметров ртутного столба.

При пропускании смеси растворов через колонку в фильтрованном ультрафиолетовом свете были четко видны две зоны: верхняя—фиолетово-голубая зона Аш-кислоты и нижняя—желтая зона Т-кислоты. Смешанной зоны не наблюдалось. Отметим, что люминесценция в колонке становится хорошо видимой только при концентрации растворов, содержащих не менее 10—20 μг/мл. Хотя из растворов, содержащих 1 μг/мл, адсорбция и происходит, но свечение колонки недостаточно сильное для визуального наблюдения—колонка остается темной.

Разделение компонентов производилось вымыванием их водой. При этом Т-кислота (желтая зона) передвигалась вниз с гораздо большей скоростью, чем Аш-кислота. Разная сорбируемость на окиси алюминия в нашем случае, видимо, объясняется разным количеством сульфогрупп в молекуле: Т-кислота содержит три, а Аш-кислота—две сульфогруппы.

Для разделения брали 0,3—0,5 мл раствора. Вытеснение происходило после вымывания примерно четырехкратным количеством воды.

Контроль за выделением был визуальный: колонка все время находилась в поле ультрафиолетового излучения. Как только кончалось вытеснение водой Т-кислоты (из колонки начинал идти раствор фиолетово-голубого цвета), меняли приемник. Для выделения Аш-кислоты колонку промывали последовательно ацетоном, спиртом или спирто-бензольной смесью (1 : 1). Однако положительные результаты не были достигнуты. Около половины всего количества Аш-кислоты прочно адсорбировалось окисью алюминия. Таким образом было установлено, что при хроматографическом разделении смеси Т- и Аш-кислот в наших условиях возможно количественное вымывание только Т-кислоты.

Результаты опытов

Выделенный раствор Т-кислоты доводили до объема 10 мл в мерной колбе, откуда брали разные количества его в пробирку, доводили объем до 10 мл и сравнивали с описанной выше стандартной серией. Результаты определения приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что ошибка определения составляет 1—2 μг, т. е. является обычной для визуального способа наблюдения.

Отрицательное значение ошибки во всех случаях объясняется тем, что мы меняли приемник раньше, чем вся Т-кислота была извлечена.

Таблица 3

Определение Т-кислоты в смеси с Аш-кислотой

Отношение Аш-кислота: Т-кислота (весовое)	Взято Т-кислоты г.г	Найдено Т-кислоты г.г	Ошибка	
			г.г	%
20 : 80	40	40	0	0
50 : 50	50	50	0	0
90 : 10	10	9	-1	-10
95 : 5	40	38	-2	-5
97 : 3	25	24	-1	-4

Выводы

1. Исследовано определение Аш-кислоты и Т-кислоты люминесцентным методом. Открываемый минимум составляет соответственно 0,1 $\mu\text{г}/10 \text{ мл}$ и 0,3 $\mu\text{г}/10 \text{ мл}$, предельное разбавление — $1 : 10^8$ и $3,3 : 10^7$.

2. Разработан люминесцентный метод количественного определения Аш-кислоты и Т-кислоты.

3. Исследована возможность определения смесей Аш- и Т-кислот по цвету люминесценции смеси растворов этих веществ.

4. Предложен хроматографический метод разделения Аш-кислоты и Т-кислоты и количественного определения последней.

Литература

1. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, изд. АН СССР, 1948, стр. 72, 73, 87, 223.
2. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. Ф. Романов, Хроматографический анализ, Госхимиздат, 1955, стр. 92.
3. В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, Хроматография в биологии, изд. АН СССР, 1953, стр. 41.
4. См., например, Н. А. Фукс, Метод Цвета (хроматография) в органической химии, РИМИОС, Госхимиздат, 1951; Л. М. Кульберг, Г. С. Альтерзон, Капельный анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 108.

Метод бромометрического определения монохлорфеноксиуксусных кислот в гербицидном препарате 2,4-Д

Кандидат химических наук А. Н. ШЕБУЕВ, А. И. ПЕШЕХОНОВА,
К. Г. КИРИЛЕНКО, Н. К. ҚУРЧЕНИНОВА

(Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей имени К. Е. Ворошилова)

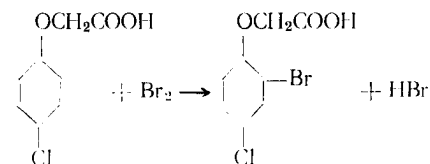
Наиболее распространенным гербицидом является препарат 2,4-Д, избирательно действующий на двудольные растения.

Препарат 2,4-Д — смесь хлор- и полихлорфеноксиуксусных кислот, из которых практический интерес для применения в качестве гербицида представляет 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, так как моно- и трихлорфеноксиуксусные кислоты малоактивны¹.

Принятые в настоящее время химические методы анализа гербицидов, в частности препарата 2,4-Д, не позволяют судить о качестве данного препарата и о содержании в нем биологически менее активного вещества — монохлорфеноксиуксусной кислоты. Титрование выделенных из технического препарата хлорфеноксиуксусных кислот щелочью в присутствии метилового красного² позволяет определять лишь сумму всех кислот.

Нами разработан метод, позволяющий определить в продукте хлорирования феноксиуксусной кислоты содержание монохлорфеноксиуксусных кислот. Этот метод основан на взаимодействии последних с бромом в условиях, при которых ди- и трихлорзамещенные феноксиуксусной кислоты не бромруются.

Реакция протекает по следующей схеме:



Метод анализа. 3—3,5 г дихлорфеноксиуксусной кислоты (высушенной до постоянного веса при 70—80°) или 4—4,5 г препарата 2,4-Д, взвешенные с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 250 мл и прибавляют 150 мл дистиллированной воды и 10—15%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумагу.

Содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения осадка, проверяя время от времени наличие избытка щелочи.

Полученный раствор охлаждают до 20—25°, добавляют до метки дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 100 мл раствора в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл, прибавляют 50 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата*, 10 мл х. ч. соляной кислоты и, быстро закрыв колбу пробкой, оставляют стоять 10 мин. в темном месте при 20—25°. Затем колбу ставят на

¹ Thompson и др., Bot. gazette, № 4, 107, 486, (1946); Hoffman, Iowa State Coll. J., 24, 189 (1950); Хим. и хим. технол., 4, 116 (1951).

² К. С. Бокарев, Н. Н. Мельников, Хим. пром., № 1, 42 (1954).

* Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора бромид-бромата берут 2,9 г KBrO_3 и 10 г KBr .

10 мин. в ледяную воду, после чего прибавляют 10 мл 20 %-ного раствора иодистого калия. Содержимое колбы взбалтывают. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Индикатор — раствор водорастворимого крахмала.

В тех же условиях проводят слепой опыт, определяя расход тиосульфата на 50 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата.

Содержание монохлорфеноксиуксусных кислот рассчитывают по формуле

$$X = \frac{186,6(A - B) K \cdot 100 \cdot V}{2 \cdot 10\,000 \cdot v \cdot G}$$

где *A* — количество раствора тиосульфата натрия (титрование при слепом опыте), мл;
B — количество раствора тиосульфата натрия (титрование испытуемого раствора), мл;

$\frac{186,6}{2}$ — эквивалентный вес монохлорфеноксиуксусной кислоты;

K — коэффициент для приведения концентрации тиосульфата натрия точно к 0,1 н.;

V — объем колбы (250 мл);

v — объем пипетки (100 мл);

G — навеска анализируемого продукта, г.

При анализе препарата 2,4-Д концентрацию хлорфеноксиуксусных кислот определяют методом экстракции². Коэффициент пересчета взятой навески на содержание вещества вводят в знаменатель указанной формулы.

При наличии в анализируемом продукте дихлорфенола последний в условиях анализа бромится с образованием $C_6H_2Cl_2BrOH$. Поэтому при расчете необходимо вводить соответствующую поправку. Методом экстракции и титрованием с двумя индикаторами — фенолфталеином и метиловым красным² — можно определить в продукте содержание дихлорфенола (*K*), пересчитать его на монохлорфеноксиуксусную кислоту $\frac{K \cdot 186,6}{163}$

и полученную величину вычесть из величины *X*, определенной методом бромирования. Истинное содержание монохлорфеноксиуксусной кислоты в анализируемом продукте $C = X - \frac{K \cdot 186,6}{163}$.

Таблица 1

Кислота	Состав, %		
	C	H	Cl
Монохлорфеноксиуксусная, $C_8H_7O_3Cl$, т. плавл. 159,5—160,5°			
найдено	51,38	3,76	19,25
вычислено	51,5	3,75	19,0
Дихлорфеноксиуксусная, $C_8H_6O_3Cl_2$, т. плавл. 140—141°			
найдено	43,42	2,75	32,28
вычислено	43,4	2,72	32,1
Трихлорфеноксиуксусная, $C_8H_5O_3Cl_3$, т. плавл. 182,5—183°			
найдено	37,62	2,08	42,17
вычислено	37,5	1,96	41,58

Метод проверен на чистых моно-, ди- и трихлорфеноксиуксусных кислотах и смеси моно- и дихлорзамещенных.

В табл. 1 дана характеристика чистых препаратов, применявшихся при разработке методики.

Результаты бромирования монохлорфеноксиуксусной кислоты приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ пп.	Взято $C_8H_7O_3Cl$ г на 1000 мл раствора	Объем для анализа мл	Бромид-бромат в пересчете на 0,1 н. раствор тиосульфата, мл		Найдено $C_8H_7O_3Cl$, % от взятой
			расход	избыток	
1	5,0036	24,73	26,65	27,04	100,40
2	5,0036	24,73	26,55	27,15	100,0
3	5,0036	24,73	26,55	27,15	100,0
4	5,0036	24,73	26,45	27,23	99,7
5	5,0036	24,73	26,45	27,23	99,7
6	0,2428*	—	26,16	27,52	100,4

* Навеска анализировалась целиком, без предварительного разбавления.

При обработке дихлор- и трихлорфеноксиуксусных кислот раствором бромид-бромата в указанных выше условиях бром не расходуется.

Данные по бромированию искусственной смеси чистых моно- и дихлорфеноксиуксусных кислот представлены в табл. 3.

Таблица 3

№ пп.	Навески кислот, г		Концентрация $C_8H_7O_3Cl$ в анализируемом продукте %	Бромид-бромат в пересчете на 0,1 н. раствор тиосульфата, мл		Получено концентрированной $C_8H_7O_3Cl$ %
	2,4-дихлорфеноксиуксусной	монохлорфеноксиуксусной		связалось	избыток*	
1	0,9824	0,0664	6,33	6,95	39,97	6,18
2	0,9824	0,0664	6,33	6,61	40,31	5,94
3	0,9824	0,0664	6,33	6,51	40,41	5,85
4	0,9813	0,1164	10,60	12,82	45,36	10,26
5	0,9813	0,1164	10,60	12,09	45,41	10,22
6	0,9813	0,1164	10,60	12,14	45,36	10,28
7	0,4925	0,0833	14,50	8,91	38,38	14,50
8	0,4888	0,1071	17,97	11,85	35,44	18,53
9	0,5987	0,1128	18,80	11,95	35,15	18,60

* При бромировании $C_8H_7O_3Cl$ в присутствии $C_8H_6O_3Cl_2$ и $C_8H_5O_3Cl_3$ избыток брома должен составлять не менее 300%.

Выводы

Разработан метод определения монохлорфеноксиуксусных кислот в гербицидном препарате 2,4-Д, позволяющий в сочетании с методом титрования выделенных кислот с двумя индикаторами определять в техническом продукте содержание биологически активного вещества.



Электромагнитный клапан для переключения пневматических линий

Б. И. МОРДКОВИЧ, А. Н. МАНЬКИН

[(Опытно-конструкторское бюро автоматики, МХП)

Опытно-конструкторским бюро автоматики МХП разработан* и выпускается электромагнитный клапан типа КЭ-2, предназначенный для переключения пневматических линий с давлением воздуха до 2 кг/см^2 и расходом воздуха до 30 л/мин .

Устройство электромагнитного клапана показано на рис. 1.

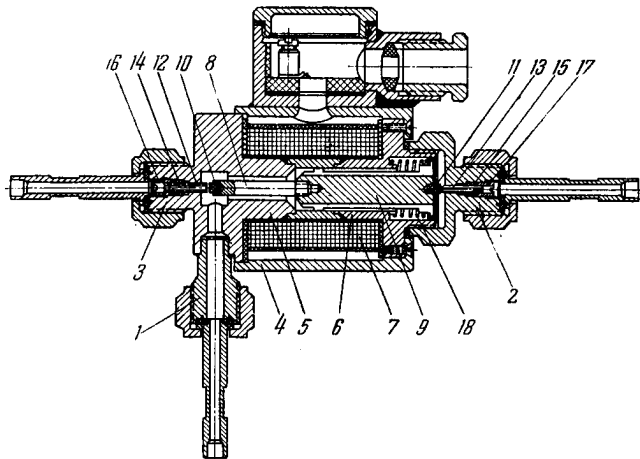


Рис. 1. Схема устройства электромагнитного клапана.

В железном корпусе 4 помещена катушка электромагнита с полюсными башмаками 5 и 6 и обмоткой 7. Внутри катушки движется железный якорь 9, в который ввинчен шток 8 из немагнитного материала (нержавеющая сталь). Якорь и шток снабжены резиновыми пробками 10 и 11, которые могут закрывать сопло 12 или сопло 13.

Сопла 12 и 13—регулируемые, они ввинчены в штуцеры 2 и 3 и закреплены в сальниковых уплотнениях, которые состоят из резиновых пробок 14, 15 и нажимных винтов 16, 17. Штуцеры 1, 2, 3 соединяются с трубопроводами посредством ниппелей с накидными гайками.

При отсутствии тока в обмотке электромагнита якорь 9 под действием своей пружины 18 закрывает сопло 13 и открывает сопло 12, в результате чего штуцер 3 сообщается со штуцером 1.

При включении тока в обмотку электромагнита якорь перемещается, закрывает сопло 12 и открывает сопло 13, чем создается сообщение между штуцером 2 и штуцером 1 по внутренним каналам якоря (по пазам в теле якоря и зазору между штоком 8 и полюсным башмаком 5).

Электромагнитный клапан питается от сети постоянного тока напряжением 12, 24 или 36 в (в зависимости от заказа).

* Кроме авторов статьи, в разработке принимали участие сотрудники ОКБА тт. Рашкован Л. В., Ихлов И. А. и Дерюгин В. В.

Питание электромагнитного клапана КЭ-2 постоянным током выбрано, исходя из того, что в схемах защиты и блокировки для надежности часто применяют питание постоянным током с резервной аккумуляторной батареей.

Электромагнитными клапанами предыдущей модификации (КЭ-1) оснащено несколько производственных систем дистанционного управления. Эти клапаны работают уже более трех лет.

Потребляемая мощность—около 3 вт. Электромагнитный клапан рассчитан для длительной работы при температуре окружающей среды от $+5$ до $+40^\circ$. Колебания питающего напряжения на $\pm 15\%$ от номинального значения на работе электромагнитного клапана не сказываются. Электромагнитный клапан работает на чистом сухом воздухе при давлении до 2 кг/см^2 . Расход воздуха через электромагнитный клапан при перепаде давления между штуцерами 2 кг/см^2 составляет $30\text{—}35 \text{ л/мин}$. Величина утечки воздуха через закрытые сопла при указанном перепаде давления—не более $0,15 \text{ л/мин}$.

Рабочее положение электромагнитного клапана—горизонтальное; его габаритные размеры $220 \times 150 \times 55 \text{ мм}$, вес около 1,5 кг.

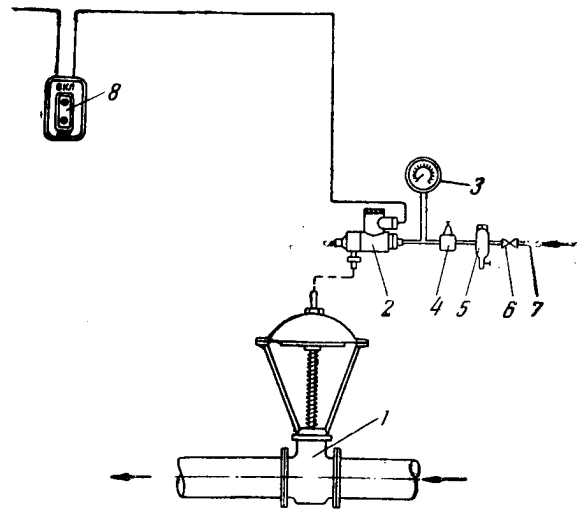


Рис. 2. Схема установки, включающей электромагнитный клапан:

1—запорный пневматический клапан; 2—электромагнитный клапан; 3—манометр; 4—редуктор; 5—фильтр; 6—запорный вентиль; 7—заводская магистраль сжатого воздуха; 8—выключатель.

Электромагнитные клапаны типа КЭ-2 могут использоваться для управления подачей воздуха к различным пневматическим исполнительным механизмам (например, мембранным клапанам), в схемах двухпозиционного дистанционного управления (в том числе и программного с помощью таймера), а также во всевозможных схемах защиты и блокировки (рис. 2).

Если выключение цепи электромагнита производить с помощью обычного контактного термометра

или контактного манометра, то можно осуществить схему простейшего электропневматического двухпозиционного автоматического регулятора температуры или давления.

Важнейшей областью применения электромагнитных клапанов КЭ-2 являются схемы автоматизированного запуска и остановки систем, оснащенных обыч-

ными пневматическими автоматическими регуляторами. Одна из таких схем автоматизированного запуска разработана ОКБА и внедрена на Винницком суперфосфатном заводе.

В настоящее время выпуск клапанов КЭ-2 осуществляется опытным производством ВИСИ (Харьков, ул. Кибальчича, 10).

Генератор конструкции „ГСД“ для получения CO_2

В. В. ДЮКАРЕВ и Н. В. СОХНЕНКО

(Завод «Уралхиммаш»)

На заводе сконструирована, изготовлена и эксплуатируется свыше пяти лет установка для получения двуокиси углерода, предназначенной для приготовления газированной воды (рис. 1).

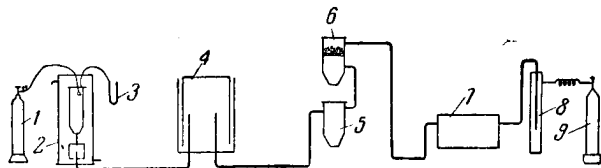


Рис. 1. Схема установки:

1—баллон с редуктором для кислорода; 2—генератор; 3—U-образный водяной манометр; 4—мокрый газгольдер; 5—барботер; 6—коксый фильтр; 7—компрессор; 8—масловодоотделитель; 9—баллон для CO_2 .

В камеру сгорания генератора 2 загружается мелкий кокс. Поверх кокса кладут и поджигают древесную стружку. Как только стружка разгорится, генератор быстро закрывают крышкой и из баллона 1 через редуктор подают кислород. Давление в камере сгорания контролируется U-образным водяным манометром 3.

Первые порции газа, содержащие CO_2 , выбрасываются в атмосферу. Через несколько минут содержание CO_2 в газе достигает 85—90% и газ направляется в мокрый газгольдер 4, откуда через барботер 5 и коксовый фильтр 6 он поступает в компрессор 7 и затем через масловодоотделитель 8 в баллон 9. Барботер заполнен водой, которая периодически сменяется.

В настоящее время в установке применяется генератор конструкции «ГСД», разработанной авторами. Устройство генератора показано на рис. 2. По сравнению с ранее применявшимся генератором он имеет вдвое меньшие размеры и обслуживается непосредственно с пола, не требуя для этого специальных площадок и лестниц. Предусмотрена возможность быстрого открывания и закрывания крышки. В крышке имеется смотровой глазок 9, позволяющий наблюдать за процессом горения кокса. В генераторе прежней конструкции для охлаждения газа применялся змеевик, который приходилось

1—2 раза в месяц очищать от золы и других загрязнений. В генераторе «ГСД» змеевик заменен цилиндрической камерой 3, очистка которой производится через имеющийся в ней лючок один раз в год.

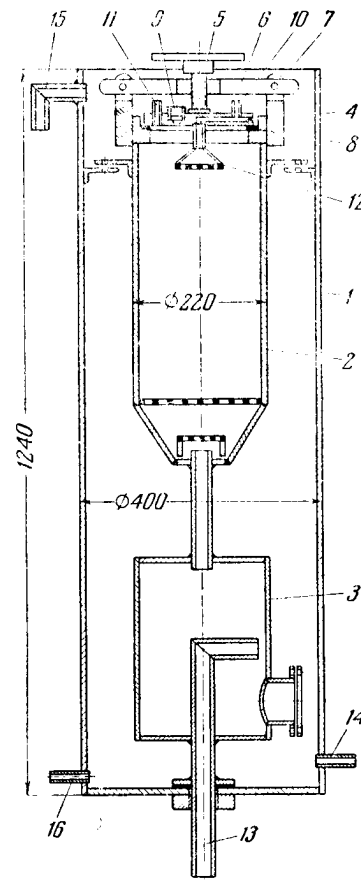


Рис. 2. Генератор «ГСД»:

1—кожух; 2—камера сгорания; 3—цилиндр охлаждения газа; 4—крышка; 5—нажимной винт; 6—планка; 7—съемный шплинт; 8—асбестовая прокладка; 9—смотровой глазок; 10—штуцер для кислорода; 11—штуцер к манометру; 12—ввод кислорода; 13—вывод газа; 14—вывод охлаждающей воды; 15—вывод охлаждающей воды; 16—штуцер для спуска воды.

Производительность установки— $2 \text{ м}^3/\text{час}$ двуокиси углерода. Одновременно в камеру сгорания загружается до 10 кг кокса.

Вся установка очень проста и, за исключением компрессора, может быть изготовлена силами любого завода.

Оправка для гнутья обечаек из винипластовых листов

М. В. ГИЛЬГЕРТ

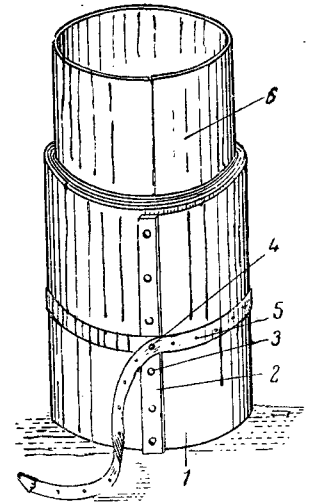
(Дербеневский химический завод имени И. В. Сталина)

Листовой винипласт широко применяется для изготовления различных сосудов, аппаратов и вентиляционных воздуховодов, работающих в агрессивных средах и собираемых из цилиндрических обечаек. Обечайки изготавливаются гнутьем винипласта в горячем состоянии на деревянных или железных оправках, причем для каждого диаметра обечайки требуется отдельная оправка.

На Дербеневском химическом заводе по предложению тов. Доронина Н. М. применена универсальная оправка (рисунок), простая по конструкции и позволяющая изготавливать обечайки диаметром от 100 до 800 мм. Оправка представляет собой рулон винипластовой фольги 1 толщиной 1 мм. Наружный конец ленты фольги окантован стальной полоской 2, прикрепленной заклепками 3 и имеющей штырь 4. Скрепляется рулон при помощи пояса 5, изготовленного из прорезиненного ремня и надеваемого своими отверстиями на штырь 4. Такое устройство позволяет перематыванием рулона и скреплением его поясом 5 получать оправки для изготовления обечаек различного диаметра.

Винипласт раскраивают по размерам обечайки с учетом припуска на усадку винипласта, равную 15—20 мм на 1 м длины, разогревают до размягчения (150—180°) и, соединив концы заготовки встык, вставляют внутрь оправки. Благодаря своей упругости заготовка расправляется и принимает форму цилиндра 6, сохраняющуюся после охлаждения винипласта. Для обеспечения необходимой жесткости оправка должна иметь при максимальном внутреннем диаметре 800 мм не менее 4—6 витков.

По мере износа внутренних витков они обрезаются.



Повышение надежности приводов разбрызгивающих устройств в сернокислотных башнях

В. А. ЧЕРНЯВСКИЙ

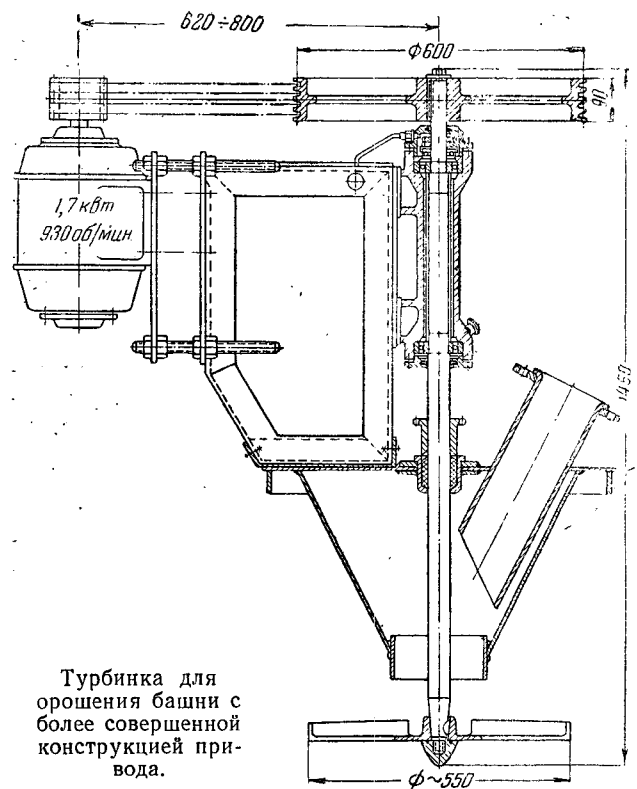
(Невский химический завод)

Устойчивое и равномерное орошение башен имеет существенное значение для нормальной работы сернокислотных цехов. Перебои в орошении расстраивают работу башен, снижают их производительность и резко увеличивают потери азотной кислоты.

Перебои в орошении возникают большей частью из-за неполадок с приводами турбинок, включающими в себя шестеренчатый редуктор и плоскоремennую передачу. В условиях размещения приводов на крышках башен систематически нарушается центровка редукторов, проскальзывают ремни. Необходимость постоянного наблюдения за приводами и частого их регулирования отнимает много времени у башенщиков и ремонтных слесарей.

По предложению автора на Невском химическом заводе были изготовлены и внедрены приводы с клиноремennой передачей, общий вид которых изображен на рисунке. Приводы имеют малый вес, что позволяет устанавливать их на облегченных конструкциях. В эксплуатации они просты, надежны, бесшумны и практически не нуждаются в наблюдении. Они могут быть изготовлены силами любого ремонтного цеха.

С внедрением указанных приводов прекратились нарушения режима орошения башен, в несколько раз уменьшился расход смазочных материалов, сократился расход электроэнергии.



Турбинка для орошения башни с более совершенной конструкцией привода.

ЗА РУБЕЖОМ

Химические средства удаления листьев и высушивания растений

Ю. А. БАСКАКОВ и Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

За последние 20—25 лет в практике сельского хозяйства, наряду с применением химических средств борьбы с вредителями, нашли широкое распространение гербициды и стимуляторы роста растений—группа веществ, часто объединяемая общим названием «регуляторы роста растений». Одной из интересных областей использования регуляторов роста растений является применение их в качестве средств удаления листьев (дефолианты) и высушивания (дессиканты) растений.

Использование дефолиантов и десикантов позволяет применять комплексную механизацию уборки урожая многих технических кормовых и продовольственных культур и ускоряет созревание растений; это также представляет значительный интерес, так как выведение новых высокоурожайных сортов культурных растений и применение новых видов удобрений, внекорневой подкормки азотом, средств улучшения структуры почвы, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов приводят к удлинению периода вегетации и к более позднему созреванию культур. Применение дефолиантов и десикантов создает благоприятные условия для борьбы с сорняками и различными вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур, развивающимися на зеленых частях растений в осенний период.

Дефолиантами называют вещества, вызывающие опадение листьев растений, подобное естественному листопаду. Дефолианты при правильном их применении не оказывают отрицательного влияния на ход созревания репродуктивных органов растений и поэтому их можно применять за 15 и более дней до сбора урожая. Их назначение—удалять листья некоторых двудольных растений, которые в нормальных условиях обладают способностью сбрасывать листья, а также древесных и кустарниковых растений. К настоящему времени дефолианты нашли применение для ряда сельскохозяйственных культур, в основном—хлопчатника¹. Успешное проведение предуборочного удаления листьев хлопчатника с помощью химических препаратов позволяет заменить процесс ручного сбора хлопка машинной уборкой. Наряду с этим химическое удаление листьев хлопчатника способствует проветриванию хлопкового поля, снижает относительно высокую влажность надземного воздуха и повышает его температуру, что приводит к ускорению созревания хлопка и быстрейшему раскрытию коробочек. Применение дефолиантов предохраняет

от массового размножения хлопковой тли и третьего поколения хлопковой совки, а также от поражения хлопка-сырца грибковыми и бактериальными болезнями.

За последнее время довольно широкое распространение для дефолиации хлопчатника нашли цианамиды кальция и натрия, хлоратно-боратные смеси и хлорат магния. В меньших масштабах применяются цианаты, эндоталь, пентахлорфенол, ксантогенаты и др. Обработка дефолиантами обычно производится с помощью авиопыливания при расходе 34—45 кг дуста препаратов на гектар. Однако более эффективным является опрыскивание, причем в этом случае расход активного начала препарата снижается в два и более раз.

Предуборочная дефолиация сои¹⁻⁶ ускоряет созревание и за короткий срок снижает влажность бобов до 14%, что позволяет применять комбайн для уборки этой культуры, а также значительно снижает количество сорняков в посевах сои. Удовлетворительные результаты получены и при использовании эндотала, хлорацетата натрия, пентахлорфенола, хлоратов, цианатов и цианамида натрия. Следует отметить, однако, что химическое удаление листьев сои широкого распространения пока не получило.

Некоторое применение дефолианты нашли для культуры томатов, при своевременной обработке которых ускоряется дозревание плодов^{1,3,5}. Успешно используется дефолиация с целью подготовки саженцев к перевозке и хранению^{3,4,7,8}. Широко применяется дефолиация роз^{1,9,10}. Хорошие результаты на древесных и кустарниковых растениях получены с помощью препаратов эндотала¹¹.

Дессиканты применяются для предуборочного подсушивания бурно вегетирующих растений, когда клубни и семена частично созрели, а растение в естественных условиях не приспособлено к сбрасыванию листьев. В отличие от дефолиантов подсушиватели вызывают резкое нарушение процессов жизнедеятельности и быстрое отмирание растений, причем листья растений не опадают, а засыхают. Поэтому во избежание возможных потерь урожая десиканты применяют только за несколько дней до уборки. Для подсушивания растений чаще всего используют контактные гербициды, специальные химические препараты или дефолианты, причем в более высоких концентрациях, чем для дефолиации. В настоящее время химическими средствами подсушивания обрабатывают многие однодольные расте-

ния, а также корне- и клубнеплоды. Прежде всего высушиватели начали применяться на картофельных полях^{2, 12-18}. Предуборочное уничтожение ботвы картофеля ускоряет созревание и облегчает механическую уборку клубней, а также предотвращает поражение клубней фитофторой и бактериальными заболеваниями: кольцевой и ямчатой гнилью.

Для высушивания ботвы картофеля применяют водный и масляный растворы динитро-*о-втор*-бутилфенола, эндоталь, цианамид кальция и препараты пентахлорфенола, содержащие высшие алкилфенолы. На семенниках таких трав, как клевер^{5, 19, 22}, люцерна^{5, 19-21}, люпиц^{22, 23}, обработка высушивателями началась совсем недавно, однако в настоящее время уже 1/4 посевов семенников трав в США обрабатывается этими препаратами. Применение высушивателей на перечисленных выше культурах позволяет избежать больших потерь семян при уборке. Предуборочное химическое подсушивание посевов семенной люцерны контактными гербицидами с последующей уборкой комбайном через 2—3 дня после опрыскивания повышает урожай семян на 11—38%. При обычных методах уборки люцерны 1/3 урожая семян теряется²⁴. Наилучшие результаты получены при использовании на семенниках трав в качестве десикантов динитроалкилфенолов, причем наряду с ускорением созревания наблюдается значительное увеличение урожая семян, посевные качества которых не снижаются. Многолетние культуры (люцерна, клевер и др.) на следующий год после обработки развиваются нормально.

Изучено действие десикантов на посевах риса^{2, 19, 25}, проса¹⁹, кукурузы²⁵, льна^{2, 24}, сорго²⁵. Уборка риса комбайном и хранение его возможно при условии, если влажность зерен не превышает 14%. Это может быть достигнуто за короткий срок с помощью десикантов: эндотала, хлората натрия и хлоратно-боратной смеси². Подсушивание льна с помощью динитроалкилфенолов производится только при сырой погоде². Несомненно, что в дальнейшем число сельскохозяйственных культур, обрабатываемых дефолиантами и десикантами, значительно возрастет.

По характеру физиологического действия на растения дефолианты и подсушиватели можно условно подразделить на три группы: 1) контактные гербициды, 2) стимуляторы роста, 3) антиауксины и ингибиторы роста растений.

Наиболее многочисленна группа контактных гербицидов. К ней можно отнести почти все препараты, применяемые на практике: хлораты, цианаты, хлор-ацетаты, пентахлорфенол, динитроалкилфенолы, цианамиды, ксантогенаты. Контактные гербициды обладают только местным фитотоксическим действием и не перемещаются по растению, вследствие чего при своевременной обработке растений дефолиантами этой группы они не влияют на качество сельскохозяйственных продуктов. Однако большим неудобством контактных гербицидов для дефолиации является необходимость распределять препараты равномерно на всех листьях, подлежащих удалению.

В литературе приводятся только отдельные случаи использования стимуляторов роста растений в качестве дефолиантов. Наоборот, известны случаи,

когда стимуляторы роста растений (гетероауксин, *z*-нафтилуксусную кислоту, 2,4-Д) в низких концентрациях предложено применять для предотвращения нежелательного опадения листьев²⁸⁻³⁰. Перспективнее применение стимуляторов роста в гербицидных концентрациях с целью предуборочного подсушивания растений.

За последнее время в качестве дефолиантов изучаются также соединения, известные под названием антагонистов стимуляторов роста, или антиауксинов³³⁻³⁵. Антиауксины перемещаются по растению и тормозят действие ауксинов. Так, например, они восстанавливают рост растений, задержанный высокими концентрациями стимуляторов роста растений. К антиауксинам, которые оказались активными дефолиантами, относятся галоидбензойные кислоты, некоторые галоидфенолы, транскоричная кислота и некоторые другие соединения. К дефолиантам этой группы можно отнести и эндоксогексагидрофталевою кислоту, натриевая соль которой входит в состав препарата эндоталь, являющегося дефолиантом и подсушивателем. В отличие от контактных гербицидов для успешного удаления листьев с помощью дефолиантов-антиауксинов не обязательно обработка препаратом всего растения, а достаточно попадание его на точку роста растений.

Из веществ—ингибиторов роста растений некоторое применение в качестве дефолианта нашел 3-амино-1,2,4-триазол³⁶; однако по активности он значительно уступает другим известным дефолиантам и, повидимому, более целесообразно использовать его, а также гидразид малеиновой кислоты и кумарин в качестве добавок к препаратам-дефолиантам с целью предотвращения вторичного отрастания листьев у растений, обработанных дефолиантами.

Дефолирующее действие препаратов с различным характером физиологической активности указывает на различный механизм их действия на растения. Поэтому вполне понятно, что в настоящее время нет единого мнения по этому вопросу².

Наличие различных гипотез, объясняющих механизм действия дефолиантов, не позволяет развернуть работы по изысканию новых дефолиантов на основе четких представлений о механизме дефолиации. Такие поисковые работы носят исключительно эмпирический характер.

Для удобства описания химических соединений—активных дефолиантов и подсушивателей—они могут быть разбиты на группы по их химическому строению.

Неорганические соединения. Первыми гербицидами, нашедшими практическое применение, были неорганические соединения: соли меди, нитрат и хлорид натрия, сульфат аммония, серная кислота и др. Наиболее активным десикантом из числа этих соединений оказалась разбавленная серная кислота, которая в 30-х годах довольно широко применялась в Англии для подсушивания ботвы картофеля. Однако вследствие корродирующих свойств и сильного закисления почвы серная кислота вытеснена другими более эффективными препаратами.

Из производных мышьяка активным десикантом на картофеле оказался арсенит натрия, препараты которого под названиями «Пенайт-6» и «Вайн-кил-

лер» до настоящего времени применяются в США¹⁶⁻¹⁸. По активности и скорости действия арсенит натрия несколько уступает препаратам динитроалкилфенолов. Широкому применению соединений мышьяка препятствует их высокая токсичность для теплокровных.

В 1945 г. в качестве дефолианта запатентован фтористый натрий, применять который рекомендовано с добавкой гигроскопических веществ (CaCl_2 , MgCl_2) и поверхностноактивных соединений (например, натриевая соль изопропилнафтолсульфокислоты). Однако указаний на практическое использование препаратов такого состава в литературе нет.

В качестве синергиста цианамидных препаратов служит кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6), который, являясь малоэффективным дефолиантом⁴³, значительно усиливает активность препаратов на основе цианамидов натрия и кальция.

Из всех неорганических соединений наиболее широкое применение для предуборочного удаления листьев нашли соли хлорноватой кислоты. Впервые они были предложены в 1945 г. наряду с другими кислородсодержащими соединениями хлора: хлоритами и гипохлоритами⁴⁴. Масштабы применения дефолиантов на основе хлоратов, особенно натрия и магния, непрерывно возрастают, и до настоящего времени они успешно конкурируют с органическими дефолиантами.

Хлорат натрия относится к числу веществ мало токсичных—при испытании на кроликах его летальная доза составила 8—12 г на 1 кг живого веса. Однако в литературе известен случай смертельного отравления людей при применении хлората натрия в сельском хозяйстве⁴⁵. Большим недостатком хлората натрия является его высокая взрыво- и огнеопасность. Отмечены случаи, когда хлорат натрия при хранении на складах взрывался по невыясненным причинам; установлена также возможность воспламенения сухих частей растений, на которые попал хлорат натрия⁴⁷. Вследствие этого к хлорату натрия предложено добавлять различные гигроскопические соединения (CaCl_2 , MgCl_2 и др.) или же предварительно обрабатывать наземные части растений восстановителями—сульфидами и гидросульфидами. Однако указанные способы значительно затрудняют применение хлората натрия. Кроме того, отмечено, что при добавлении даже 2% хлоридов значительно повышается корродирующее действие хлората натрия на металлы и сплавы⁴⁸.

В США широко применяют для дефолиации различных растений препараты, содержащие наряду с хлоратом натрия также полибораты или метаборат натрия. Полибораты натрия ($\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$) не являются инертной добавкой, снижающей огнеопасность хлоратов. Они являются активными контактными гербицидами сплошного действия, нашедшими самостоятельное применение в сельском хозяйстве для стерилизации почвы от семян сорняков⁴⁹. Входя в состав препаратов для удаления листьев, полибораты являются синергистами и в значительной степени усиливают активность хлората натрия. Активность полиборатов натрия в препаратах-дефолиантах зависит от их растворимости в

воде и гигроскопичности, а также от содержания в них бора.

Бура по активности значительно уступает пентаборату натрия ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

В США широко применяют препараты следующих составов: 40% хлората натрия +60% пентабората натрия; 40% хлората натрия +45% пентабората натрия +11% тетрабората натрия (остальное вода). Дефолианты таких составов пригодны для удаления листьев хлопчатника при норме расхода 5,6—11,2 кг на гектар^{50, 52}. Хлоратно-боратные смеси рекомендованы также для дефолиации сои и высушивания риса². Применение этих препаратов в качестве десикантов на других растениях (например, на картофеле) мало эффективно^{21*}.

Хлоратно-боратные смеси готовятся простым смешением составных частей или же смесь предварительно нагревают для удаления части кристаллизационной воды и затем растирают в порошок⁵³. Легкорастворимые в воде аморфные препараты получают из водных растворов ингредиентов при сушке в распылительной сушилке⁵⁴.

Еще больший практический интерес для применения в качестве дефолианта представляет гексагидрат хлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{55, 56}, обладающий высокой активностью в качестве дефолианта и свободный от многих недостатков хлората натрия. Он представляет собой бесцветное вещество, кристаллы которого имеют форму длинных ромбических игл или листочков; $d=1,80$; при 35° частично плавится с выделением воды и переходит в тетрагидрат; растворимость в воде при 0° —53%, при 18°—56,5%, при 29°—60,23% и при 35°—63,65%. Гексагидрат хлората магния хорошо растворяется также в спирте и ацетоне. Вследствие высокой гигроскопичности он не взрывает и безопасен в пожарном отношении и поэтому в дефолианты, содержащие хлорат магния, нет необходимости вводить полибораты или другие добавки. По своим токсическим свойствам гексагидрат хлората магния близок к хлорату натрия и показал себя как активный дефолиант, обеспечивающий более быстрое и полное удаление листьев хлопчатника по сравнению даже с хлоратно-боратными смесями^{55**}.

Дефолианты на основе гексагидрата хлората магния в США выпускаются в водном растворе или гранулах под различными фирменными названиями: пэнко-де-фол-ат, ниагара-дефолиант, магрон. Эти препараты представляют собой технический гексагидрат хлората магния или его концентрированный

* В связи с высокой стоимостью боратов в СССР хлорат натрия может найти применение при наличии более дешевых добавок, активирующих хлорат натрия и снижающих его огнеопасность.

** Хлорат магния является одним из наиболее перспективных препаратов из неорганических соединений и для условий Советского Союза. Испытания его на хлопчатнике, проведенные по нашему предложению, дали вполне удовлетворительные результаты [Ю. В. Ракигин, К. Е. Овчаров, Л. Г. Брегетова, Физиол. раст., № 2, 177 (1955)]. Вопрос о внедрении этого препарата в практику хлопководства СССР должен быть решен после проведения широких производственных испытаний и тщательного изучения его огнеопасности, в частности возможности и условий воспламенения хлопка, обработанного раствором хлората магния. Серьезным вопросом, подлежащим изучению, в данном случае является также подбор коррозионноустойчивой тары.

водный раствор с содержанием от 15 до 58% безводного хлората магния. Для предуборочного удаления листьев хлопчатника гексагидрат хлората магния применяется только для опрыскивания при норме расхода 7,9—11,2 кг на гектар, или 4,5—6,5 кг в пересчете на безводный $Mg(ClO_3)_2$.

Гексагидрат хлората магния можно получать хлорированием суспензии гидрата окиси или окиси магния в воде. При этом способе на одну молекулу хлората получают пять молекул хлористого магния. Хлорат из этой смеси выделяют дробной кристаллизацией или экстракцией ацетоном. Выделенный хлорат содержит до 10% $MgCl_2$. Чистый хлорат магния легко получается по обменной реакции $MgSO_4$ и $Ba(ClO_3)_2$ ⁵⁷. Получение хлората магния электролизом концентрированного раствора хлористого магния в присутствии бихроматов затрудняется выделением плохо растворимого в воде гидрата окиси магния.

Хлораты других щелочных и щелочноземельных металлов в качестве дефолиантов не применяются. Хлорат калия малоэффективен, а хлорат аммония весьма взрывоопасен.

У г л е в о д о р о д ы. Опадение листьев цитрусовых при обработке их водными эмульсиями нефтяных масел отмечено впервые при изучении инсектицидных свойств масел⁵⁸. В дальнейшем было установлено, что наиболее активными дефолиантами являются масла с низким содержанием несulfурирующегося остатка, т. е. содержащие большое количество ароматических и непредельных соединений. Ограниченное применение нефтяные масла нашли для высушивания семенников клевера и люпина²². Более широко нефтяные масла используются с различными активирующими добавками: полихлорфенолами^{31, 59}, пентахлорфенолом⁶⁰ и динитроалкилфенолами.

Из индивидуальных углеводородов некоторый интерес как дефолиант представляет этилен^{9, 26, 61, 62}. Установлено, что этилен, присутствуя в воздухе в концентрации 1%, вызывает за короткий срок (около 4 дней) полное удаление листьев у многих растений. Некоторое применение этилен нашел для удаления листьев роз^{9, 26} в теплицах перед пересадкой в грунт. С этой целью предлагалось также использовать этилен, выделяемый фруктами при их хранении⁶². Неудобства, связанные с применением газообразного вещества в полевых условиях, не позволяют использовать этот эффективный дефолиант.

То же можно сказать о других газообразных соединениях, вызывающих дефолиацию растений.—светильном газе³¹, ацетилене и окиси углерода⁶⁰, которые к тому же значительно менее активны*.

С п и р т ы и ф е н о л ы. У алифатических спиртов высокая физиологическая активность появляется только в том случае, если в их молекуле содержится галоген или двойная связь. Простейшее соединение такого рода—этиленхлоргидрин, который является дефолиантом, приблизительно в 300 раз более активным, чем этилен³⁹. Однако практическое исполь-

зование этиленхлоргидрина затруднительно так же, как и применение этилена и других газообразных и легколетучих препаратов.

Среди активных контактных гербицидов—производных фенола—некоторые соединения являются эффективными дефолиантами и десикантами. К таким соединениям в первую очередь могут быть отнесены галонфенолы.

Наиболее широкое применение для претуборочного удаления листьев и высушивания растений нашли препараты, содержащие в качестве активного начала пентахлорфенол^{60, 63, 64}, представляющий собой белое кристаллическое вещество с т. плавл. 190—191° и т. кип. 310°; $d=1,978$. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется всего лишь 1,8 мг пентахлорфенола. Растворимость его в нефтепродуктах повышается с увеличением содержания в них ароматических соединений и особенно хорошо он растворяется в алифатических спиртах и фенолах. Пентахлорфенол токсичен для теплокровных животных; смертельная доза для кроликов составляет 36 мг на 1 кг живого веса. Наибольшую опасность представляют его масляные растворы, так как в этом виде он способен всасываться через кожу и вызывать серьезные отравления.

Получается пентахлорфенол прямым хлорированием фенола при повышенной температуре в присутствии катализаторов: хлористого алюминия*, активированного угля или аминов гетероциклического ряда⁶⁵. В некоторых случаях хлорирование ведут до образования гексахлорфенола, который затем в присутствии растворителей восстанавливают до пентахлорфенола⁶⁵. Более чистый пентахлорфенол с выходом выше 90% получают из гексахлорбензола при щелочном гидролизе, который проводят в автоклаве в метаноле при 135° или в воде при 200°. В качестве дефолианта пентахлорфенол применяют как в виде дустов для опыливания, так и в виде эмульсий. Для приготовления дустов предложено использовать пентахлорфенол или его соли.

Более активны препараты пентахлорфенола в виде водных эмульсий или растворов в минеральных маслах. Концентраты эмульсий содержат около 40% пентахлорфенола и 35% ароматических нефтяных углеводородов. Концентрат такого состава применяют при различном (до 10-кратного) разбавлении водой или дизельным топливом (норма расхода 28,5—47,5 кг на гектар)⁶¹.

В США выпускается также ряд препаратов под общим названием «алфенол», которые содержат, наряду с пентахлорфенолом, смесь высших алкилфенолов и эмульгатор. В зависимости от соотношения составных частей препараты «алфенол» применяют для дефолиации хлопчатника, сои или же для высушивания ботвы картофеля.

Препараты «алфенол» выпускают в виде растворимого в минеральных маслах концентрата с содержанием 90% алфенола или же в виде препарата для разбавления водой, содержащего 45% смеси активных начал.

* Литература приведена в статье: Н. Н. Мельников и Ю. А. Баскаков, Усп. химии, 23, 142 (1954).

* Литература приведена в книге: Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений, Госхимиздат, 1954.

Изучение применения в качестве дессиканта и дефолианта препаратов пентахлорфенола и пентахлорфенолятов различных металлов и аминов представляет несомненный интерес в связи с сравнительно невысокой стоимостью этих продуктов.

Технические смеси фенолов, входящих в состав кислых фракций каменноугольной смолы, нашли в Англии также самостоятельное применение при подсушивании ботвы у картофеля^{13,16,66,67}. Для этой цели служат обычно 10%-ные водные эмульсии препаратов¹⁴. Однако в настоящее время для предуборочного подсушивания ботвы картофеля имеются более эффективные препараты, в частности динитроалкилфенолы. Запатентовано применение и других галоидфенолов⁵⁹.

Динитро-*о-втор*-бутилфенол оказался весьма активным дессикантом и по эффективности, наряду с энтолатом, превосходит все известные к настоящему времени высушиватели^{16,24,68,69}. 2-*втор*-Бутил-4,6-динитрофенол представляет собой твердое кристаллическое вещество желтого цвета с т. плавл. 42°, плохо растворимое в воде (0,07% при 25°) и хорошо—в органических растворителях. 2-*втор*-Бутил-4,6-динитрофенол весьма токсичен: смертельная доза для животных составляет около 60 мг/кг живого веса. Получают динитро-*втор*-бутилфенол прямым нитрованием 2-*втор*-бутилфенола или 2-*втор*-бутил-1-оксипензол-4-сульфокислоты. Исходный алкилфенол готовят алкилированием *n*-фенолсульфокислоты или *n*-бромфенола с последующим удалением сульфогруппы или брома.

Динитро-*о-втор*-бутилфенол в настоящее время широко применяют при предуборочном высушивании ботвы картофеля^{2,16,68,69}, семенников трав^{2,22,24} и льна². Применяют обычно 2—10%-ные эмульсии динитро-*втор*-бутилфенола типа масло—вода или масляные растворы препарата при норме расхода до 95 л на гектар¹⁶. Значительно уступают динитро-*втор*-бутилфенолу по активности динитро-*о*-крезол и динитро-*о-втор*-амилфенол, вследствие чего эти соединения в качестве дессикантов применяются в меньших масштабах*.

Органические кислоты. Среди алифатических кислот, подобно алифатическим спиртам, физиологически активны соединения, содержащие в молекуле наряду с карбоксилем галоиды или имеющие двойную связь^{70,71}.

В качестве дефолиантов запатентованы моногалоидуксусные и галоидпропионовые кислоты^{72,73}. Дефолиация и ускорение созревания хлопчатника, бобов, томатов и перца достигаются согласно патенту применением хлор-, бром- и иодуксусных кислот, натриевой, калиевой, кадмиевой, медной, кальциевой, магниевой, аммониевой, цинковой, триэтаноламиновой и изопропиламинной солей хлоруксусной кислоты, а также α - и β -хлор- и бромпропионовых кислот и их натриевых и калиевых солей^{72,73}. Наиболее детально изучена активность в качестве де-

фолианта монохлоруксусной кислоты и некоторых ее солей⁵⁰. При опрыскивании бобовых растений, гибридной розы, яблонь и груш 1%-ным раствором монохлоруксусной кислоты или ее триэтаноламиновой соли у растений за короткий срок опадают все листья, причем обработка препаратом не наносит никакого вреда растениям и одновременно достигается уничтожение сорняков⁷¹. При применении более концентрированных растворов монохлоруксусной кислоты (например, 3,5%-ного) листья засыхают, но не опадают.

В полевых условиях изучено применение натриевой соли монохлоруксусной кислоты для дефолиации сои, хлопчатника и для предуборочной подсушки риса². С этой целью хлорацетат применяют в виде водных растворов технического продукта, содержащего 85% натриевой соли. Для получения удовлетворительной дефолиации хлопчатника рекомендуется монохлорацетат натрия при норме расхода 5,6—7,8 кг на гектар. Это соединение получают взаимодействием карбоната натрия с расплавленной монохлоруксусной кислотой, причем теплота нейтрализации используется для испарения образующейся при реакции воды.

Представляет интерес также изучение в качестве дефолиантов других производных монохлоруксусной кислоты, показавших себя более активными гербицидами, чем натриевая соль монохлоруксусной кислоты. К таким производным следует отнести полихлорфеноловые эфиры⁷⁴ и в особенности рекомендованные в 1954—1955 г. как исключительно активные гербициды *N,N*-диэтил- и *N,N*-диаллилхлорацетамиды⁷⁵.

Из непредельных одноосновных кислот активным дефолиантом оказалась ундециленовая кислота $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}]$, которая по активности и характеру действия очень близка к монохлоруксусной кислоте. Применяют ундециленовую кислоту в свободном виде, так как соли ее, в частности триэтаноламиновая, значительно менее активны⁷⁴.

Изучена активность в качестве дефолиантов большой группы замещенных при азоте имидов малеиновой кислоты⁷⁶; по убыванию активности эти соединения располагаются в следующем порядке: *N*-1-нафтиламид > *N*-2,4-дихлорфенилимид > *N*-3-хлорфенилимид > *N*-2,5-дихлорфенилимид > *N*-4-хлорфенилимид > *N*-фенилимид > *N*-*о*-хлорфенилимид > *N*-октил-имид > *N*-2,4,6-трихлорфенилимид > *N*-2-метилфенилимид. Практически неактивными оказались *N*-2,4-дихлорбензилимид, *N*-изопропилимид малеиновой кислоты и α -хлор-*N*-фенилсукцинимид. Имиды применялись в виде водных эмульсий, содержащих наряду с эмульгатором 1,2,3-трихлорпропан и очищенный керосин. Полная дефолиация черенков персиков достигается при применении *N*-1-нафтил-, *N*-2,4-дихлорфенил- и *N*-3-хлорфенилимидов в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ М.

В ряду алициклических кислот найдена группа соединений, эффективных в качестве дефолиантов и дессикантов. Одним из самых активных соединений этой группы является экзо-цис-изомер эндооксегексагидрофталевой кислоты. Эта 3,6-эндооксегексагидрофталева кислота представляет собой белое кристаллическое вещество с т. плавл. 122—123°. Она умеренно

* Динитро-*о-втор*-бутилфенол и динитро-*о*-крезол не только обладают св-вами гербицидов контактного действия и дессикантов, но являются сильными инсектицидами и фунгицидами, применяемыми для обработки плодовых деревьев в ранневесенний или поздневесенний период; поэтому изучение данной группы соединений представляет большой интерес и для использования их в сельском хозяйстве СССР.

растворима в горячей воде, из которой кристаллизуется в виде моногидрата; при нагревании легко переходит в ангидрид; с едкими щелочами и аминами дает хорошо растворимые в воде соли. Эта кислота весьма токсична для теплокровных; для белых крыс ее летальная доза составляет 35 мг/кг живого веса; при интравенозном введении она вызывает смерть кролика при дозировке 5—10 мг/кг живого веса⁷⁷; воздействие на кожу 1—4 %-ных водных растворов эндоксогексагидрофталевой кислоты вызывает легкое раздражение. Коммулятивным действием кислота не обладает и довольно быстро обезвреживается и удаляется из организма животных⁷⁸.

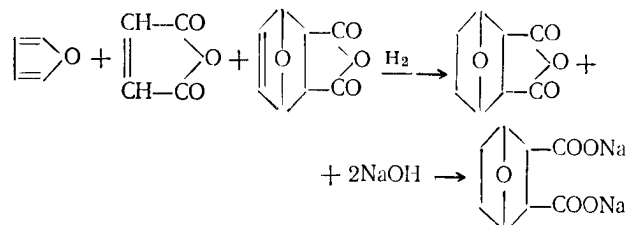
Эндоксогексагидрофталевая кислота—активный дефолиант и при норме расхода 1—2 кг на гектар применяется для удаления листьев хлопчатника^{11, 50, 80}, бобов^{2, 24}, сои^{2, 24}, плодовых деревьев¹¹ и в других случаях. При более высоких нормах расхода она эффективна как дессикант на картофеле^{4, 79}, рисе^{2, 24}, кукурузе²⁴, льне²⁴, сорговых растениях²⁴ и семенниках трав⁶⁸.

Во всех случаях эндоксогексагидрофталевою кислоту применяют в виде ее хорошо растворимой в воде динатриевой соли, которую в литературе часто называют препаратом эндоталь. Эффективность действия эндоксогексагидрофталевой кислоты в значительной мере усиливается в присутствии самых разнообразных синергистических добавок. Наиболее широкое применение в качестве синергиста нашел сульфат аммония. Применяемые в настоящее время для удаления листьев хлопчатника препараты обычно содержат только 6,3—16 % динатриевой соли эндоксогексагидрофталевой кислоты, а остальные 93,7—84 % представляют собой сульфат аммония и неионные смачиватели⁴¹.

В качестве синергистов эндоталья предложено применять и другие соли аммония—хлорид, нитрат и фосфат⁸¹. Активность эндоксогексагидрофталевой кислоты усиливается и при применении ее в смеси с глюкозой, фруктозой или сахарозой^{37, 82}, а также с моно- и диоксилифатическими моно-, ди- и трикарбонными кислотами, содержащими от 2 до 6 углеродных атомов, или с солями этих кислот, в частности гликолевой и молочной кислот и их солями³. Дефолиация саженцев древесных и кустарниковых растений, особенно роз, успешно достигается применением комбинированных препаратов, содержащих, наряду с эндоксогексагидрофталевою кислотой, медный купорос и хлорную медь⁴, а также при добавлении к водным растворам эндоталья метилового или этилового спирта или аскорбиновой кислоты²⁹.

Большим недостатком эндоксогексагидрофталевой кислоты как дефолианта является способность ее в незначительных концентрациях стимулировать рост растений⁸⁵, что является, повидимому, причиной часто наблюдаемого вторичного отрастания листьев хлопчатника, обработанного этим препаратом³². Для задержки вторичного отрастания листьев на 1—2 недели предложено добавлять к препаратам эндоксогексагидрофталевой кислоты ингибиторы роста растений, как, например, аминотриазол, гидразид маленовой кислоты, кумарин и некоторые другие соединения^{35, 37}.

Динатриевую соль эндоксогексагидрофталевой кислоты получают по следующей схеме



Конденсация фурана и малеинового ангидрида одинаково успешно и с количественным выходом протекает в присутствии различных органических растворителей (эфира, диоксана)^{86, 87}. При этом получается только экзо-цис-изомер. Гидрирование ангидрида эндоксогексагидрофталевой кислоты проводят в присутствии органических растворителей над коллоидным палладием⁸⁶. Получаемый при этом ангидрид может быть легко переведен в динатриевую соль кислоты непродолжительным нагреванием с водным раствором едкого натра. Получение динатриевой соли эндоксогексагидрофталевой кислоты в больших количествах удобнее осуществлять гидрированием динатриевой соли эндоксотетрагидрофталевой кислоты при повышенном давлении в водном растворе в присутствии никеля Ренея или кобальта. Выходы при этом способе превышают 95 %⁸⁸.

Кроме эндоксогексагидрофталевой кислоты в качестве дефолиантов предложены многочисленные ее производные. Однако ни одно из этих соединений не нашло практического применения и все они, по-видимому, в значительной мере уступают по активности эндоксогексагидрофталевой кислоте.

Сравнительно давно⁴ открыта способность 2,3,5-триодбензойной кислоты вызывать удаление листьев у бобовых растений. При испытании на проростках обыкновенной фасоли 2,3,5-триодбензойная кислота оказалась более эффективным дефолиантом, чем все другие изученные соединения³³. Однако данных о применении 2,3,5-триодбензойной кислоты для предуборочного удаления листьев в полевых условиях в литературе нет. Также представляет лишь теоретический интерес другой антиауксин—транс-коричная кислота, вызывающая опадение листьев хлопчатника¹⁰, но не нашедшая практического применения.

Рассмотренные выше органические кислоты, относящиеся к числу контактных гербицидов и антиауксинов, оказались довольно активными дефолиантами. Дессикантами же является другая большая группа физиологически активных соединений—производные феноксиуксусной кислоты в такой концентрации, в которой они действуют как гербициды сплошного действия. Особенно активным дессикантом оказался раствор 2,4-Д в минеральных маслах, применение которого на хлопчатнике изучалось в течение ряда лет³². Однако отмечено вредное влияние 2,4-Д на урожай хлопчатника и качество волокна, что препятствует практическому применению этого препарата.

Органические соединения серы. Большую группу дефолиантов и дессикантов составляют соединения, в молекулах которых содержатся атомы серы. Впервые способность серысодер-

жанных веществ удалять листья у растений открыта на примере поверхностноактивных веществ—алкиларилсульфонатов типа накконол, близких по составу к применяемому в Советском Союзе смачивателю сульфанолю. Активным дефолиантом оказался препарат накконол NR⁷⁻¹¹, который содержит около 60 % минеральных солей, в основном сульфата натрия. Для его получения используют керосиновую фракцию с т. кип. 200—300° и низким содержанием олефинов и ароматических углеводородов. Средний молекулярный вес фракции соответствует алифатическому углеводороду C¹⁴. Хлоруглеводороды конденсируют с бензолом в присутствии хлористого алюминия, сульфатируют и сушат⁸⁹. Накконол NR рекомендуют применять для дефолиации плодовых саженцев и роз в виде 4 %-ного водного раствора¹¹.

Недавно в качестве дефолиантов запатентована новая группа химических соединений—сульфоксиды с общей формулой R—(SO)_m—R' и R—S—S—(O)—R', где R и R'—алкил-, циклоалкил-, арил-, алкарлил или аралкил-радикалы, содержащие не более 12 углеродных атомов, и m равен 1 и 2⁹⁰.

Запатентовано также применение перхлорметилмеркаптана CCl₃SCl, обладающего комплексным физиологическим действием и являющегося дефолиантом, десикантом, гербицидом и фунгицидом. Для дефолиации рекомендуют применять его в виде 5 %-ной водной эмульсии*. Перхлорметилмеркаптан получают при хлорировании сероуглерода в присутствии иода и при температуре ниже 50°. Для очистки от примесей хлористой серы, сероуглерода и др. предложено нагревать продукт хлорирования в присутствии серного ангидрида⁹¹. Необходимо отметить, однако, что перхлорметилмеркаптан обладает высокой токсичностью для животных.

Практическое применение в качестве дефолиантов находят некоторые производные ксантогеновой кислоты, а именно изопропил- и этилксантогенаты натрия

$\text{ROC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SNa} \end{array}$. Для борьбы с сорняками рекомендуют

ван изопропилксантогенат, который в виде водного раствора с концентрацией выше 1 % вызывает также опадение листьев у многих видов растений, за исключением деревьев*. Изопропилксантогенат предложен и как десикант для подсушивания ботвы картофеля. Для дефолиации хлопчатника нашел применение этилксантогенат, хотя по гербицидной активности это соединение в значительной степени уступает изопропилксантогенату. Хорошие результаты получены на непольном хлопчатнике. Этилксантогенат (технический 85—100 %-ный препарат) применяют в виде водных растворов при норме расхода активного начала 7—9 кг на гектар^{32**}.

Для химического удаления листьев хлопчатника и бобовых растений предложены тритиокарбонаты, имеющие общую формулу R—S_m—C—S_n—R', где

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$$

R и R'—алкил-, циклоалкил-, арил, алкарлил и аралкил-группы, m=1, 2 или 3; n=2 или 3. Применять их рекомендуют в виде водных эмульсий или растворов в парафиновых углеводородах. По патентным данным 11—22 кг активного начала препарата на гектар достаточно для полного удаления листьев хлопчатника⁶³.

Согласно патентным данным из гетероциклических соединений, содержащих серу, активными дефолиантами являются метил-3-тионафтилкетон⁹², 2-аллил⁹³ и 2-винилмеркаптобензотиазолы⁹⁴. Применять эти соединения рекомендовано в виде эмульсий.

Азотсодержащие органические соединения. Соединения циана. В группу соединений циана условно может быть объединено большое число активных дефолиантов и подсушивателей: соли циановой и роданистоводородной кислот, а также соли цианамидов. Запатентованы в качестве дефолиантов различные соединения, содержащие в молекуле нитрильную группу: аминоацетонитрил, β-аминопропионитрил, нитрил глюконовой кислоты и др.⁹⁵. Из солей циановой кислоты наиболее доступен цианат калия, который нашел применение в качестве дефолианта. Циановокислый калий представляет собой белое, зернистое, гигроскопическое вещество, хорошо растворимое в воде, но не растворимое в большинстве спиртов. Он практически не ядовит для человека и животных, не огнеопасен и не вызывает коррозии металлов. Технический продукт, используемый в качестве дефолианта на хлопчатнике, содержит 92 % активного начала. Его применяют путем опрыскивания при норме расхода 5—10 кг на гектар. Иногда применяют и пылевидный препарат цианата калия. В качестве десиканта на картофеле цианат калия мало эффективен. Активность препаратов цианата калия несколько усиливается при применении в смеси с карбонатами калия и 25 % алкилбензолсульфонатов. Предложен, в частности, препарат, содержащий 91 вес. ч. KCNO и 9 вес. ч. K₂CO₃⁹⁶.

Из производных циана самое широкое применение в качестве дефолиантов нашли соли цианамидов и в первую очередь цианамид кальция. Чистый цианамид кальция—бесцветное кристаллическое вещество с удельным весом d=2,3, растворимость которого в воде при 25° составляет 25 г в 1 л. Технический цианамид кальция содержит значительное количество не растворимых или плохо растворимых в воде примесей: CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ и др., что затрудняет его применение путем опрыскивания. Кроме того, цианамид кальция в водном растворе не стоек и распадается с образованием свободного цианамидов, дициандиамидов, мочевины и карбоната аммония.

Высказанное предположение о возможности восстановления молекул цианамидов кальция в тканях растений до синильной кислоты не подтвердилось при изучении действия меченого цианамидов бария BaC¹⁴N₂ на некоторые виды растений⁹⁷. При этом установлено, что цианамид в растении вначале переходит в дициандиамид, который через 2—3 дня исчезает, а значительная радиоактивность обнаруживается в аланине. Промежуточного образования синильной кислоты не наблюдалось. В боль-

* Литература приведена в книге: Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений, Госхимиздат, 1954.

** Этилксантогенат и изопропилксантогенат натрия как доступные и дешевые препараты должны быть тщательно изучены в СССР для применения в качестве десикантов и дефолиантов.

ших масштабах цианамид кальция применяют для искусственного удаления листьев хлопчатника. Вполне удовлетворительные результаты с хлопчатником получают при нормах расхода цианамид кальция 40—60 кг на гектар. Некоторое применение цианамид кальция нашел в качестве дефолианта для сои⁷¹ и фруктовых деревьев*. Необходимо отметить, что цианамид кальция используют в сельском хозяйстве также в качестве концентрированного азотсодержащего удобрения и как гербицид для обработки посевов табака. Предложено применять его как контактный инсектицид, а в последнее время открыто системное инсектицидное действие цианамид кальция⁹⁸. Все это создает предпосылки для комплексного использования цианамид кальция в сельском хозяйстве**.

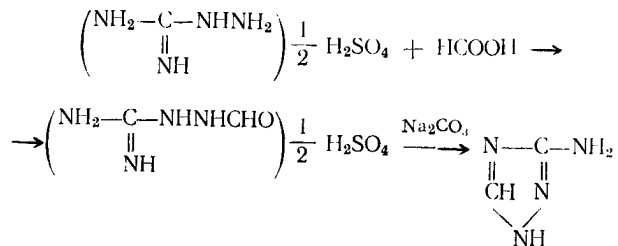
Активность цианамид кальция значительно возрастает в присутствии Na_2SiF_6 , что, возможно, связано с переходом в водном растворе в более активный кислый цианамид натрия $\text{NaN}(\text{CN})_2$. В отличие от цианамид кальция $\text{NaN}(\text{CN})_2$ хорошо растворим в воде и более устойчив в водных растворах, что позволяет применять его как в виде дуста, так и для опрыскивания. Пылевидные препараты моносодийцианамид кальция могут быть легко получены обработкой цианамид кальция содой в воде при 60° с последующей подсушкой образующейся соли. Полученный таким путем препарат содержит до 27% $\text{NaN}(\text{CN})_2$ и для опрыскивания не пригоден из-за наличия нерастворимого в воде карбоната кальция. Препараты цианамид натрия, применяемые путем опрыскивания, содержат до 75% активного начала и могут быть получены одним из следующих способов^{99,101}: взаимодействием карбида натрия с аммиаком⁹⁹, по реакции цианистого натрия с азотом в присутствии металлического натрия¹⁰⁰, взаимодействием цианистого натрия с амидом натрия и из едкого натра и дидицидиамида¹⁰¹. Расход $\text{NaN}(\text{CN})_2$ при опрыскивании хлопчатников меньше, чем при опылинии, и составляет 4,8—6,6 кг на гектар в пересчете на 100%-ный продукт.

Производные мочевины и другие азотсодержащие органические соединения. Мочевина практически не токсична для растений и пожелтение листьев, часто наблюдаемое при внекорневой подкормке растений водными растворами технических препаратов мочевины, вызывается биуретом, находящимся в качестве примеси в этих препаратах¹⁰². Однако некоторые из производных мочевины обладают свойствами дефолиантов. Совсем недавно для удаления листьев бобов, кукурузы и хлопчатника, а также для предуборочной подсушки ботвы картофеля и семенных трав предложены тетраалкилмочевины, в которых каждая алкильная группа содержит от 1 до 10 углеродных атомов и соответствующие тетраалкилтио-

мочевин¹⁰³. Соединения такого рода рекомендуют применять в виде водных суспензий, эмульсий или дустов.

Кроме соединений циана и производных мочевины, активностью в качестве дефолиантов обладают еще и некоторые ациклические и гетероциклические соединения, содержащие азот. В частности, довольно активными дефолиантами, а также гербицидами являются продукты конденсации алкилполиаминов (этилендиамин, триметилендиамин, дипропилен триамин, диэтилен триамин и триэтилен тетрамин) с монохлорированными углеводородами керосиновых фракций¹⁰⁴. Из гетероциклических соединений запатентована¹⁰⁵ большая группа четвертичных аммонийных оснований, получаемых по реакции 2(алкилсульфонил)этилгалоидов, содержащих от 6 до 20 углеродных атомов, с пиридином, хинолином, изохинолином, а также с их галоид- и алкилзамещенными при углеороде.

Из гетероциклических соединений, содержащих азот, наиболее интересен 3-амино-1,2,4-триазол^{45,106,107}. Это соединение представляет собой кристаллический порошок с т. плавл. 159°. Оно хорошо растворимо в воде и в горячем этиловом спирте, плохо растворимо в эфире и некоторых углеводородах. 3-Амино-1,2,4-триазол получается с хорошим выходом из аминогуанидина в результате следующих реакций:



Аминотриазол при норме расхода 1,12 кг на гектар обеспечивает удовлетворительную дефолиацию хлопчатника и в то же время значительное подавление сорняков. При добавлении аминотриазола к другим дефолиантам, например к моносодийцианамиду, он усиливает активность препаратов. Большой интерес представляет применение аминотриазола с эндоталем с целью предотвращения вторичного отрастания листьев хлопчатника¹⁰⁷; при этом обработка аминотриазолом не влияет отрицательно на урожай хлопчатника и качество его семян и волокна.

Литература

1. Д. Альгрэн, Г. Клигмэн, Д. Вольф, Борьба с сорными растениями, И. Л., М., 1953.
2. L. M. Stahler, J. Agr. Food Chem., 1, 193 (1953).
3. M. V. Bailey, Sci. Monthly, 61, № 3, 234 (1945).
4. M. V. Bailey, Agr. Chemicals, 2, № 11, 2470 (1947).
5. J. R. Fryer, Univ. Alberta Dept. of Extension Press Bull., 34, 4 (1949).
6. E. Barnes, Soybean Digest, 5, 98 (1945).
7. L. Chadwick, R. Houser, Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 5, 659 (1948).
8. A. M. S. Pridham, Proc. Northeast States Weed Control Conf., 1951, Suppl. 127.
9. J. Mulbrath, E. Hansen, H. Hartman, Science, 9, 100 (1940).
10. A. N. Roberts, Proc. Am. Soc., Hort. Sci., 56, 475 (1950).
11. A. M. S. Pridham, Proc. Am. Soc., Hort. Sci., 59, 475 (1952).

* Литература приведена в книге: Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений, Госхимиздат, 1954.

** Большим недостатком цианамид кальция как дефолианта является его малая активность в условиях пониженной влажности воздуха. Для устранения этого недостатка предложено листья хлопчатника предварительно опрыскивать растворами гигроскопических веществ: MgCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [М. Н. Набиев, Б. Г. Алеев, Ю. М. Шакиров, ДАН УзССР, № 6, 19 (1954)].

12. C. H. Bates, L. D. Martin, *Agriculture*, **42**, 231 (1935); D. H. Findlay, E. T. Sykes, *Agriculture*, **41**, 546 (1937); K. V. Fernow, O. Smith, *Ext. Bull. Cornell Agric. Exp. Sta.*, № 653 (1944); G. Samuel, *Agriculture*, **5**, 277 (1944).
13. M. G. Hayman, *Am. Potato J.*, **24**, 110 (1947).
14. A. R. Wilson, A. E. W. Boyd, *Agriculture*, **54**, 201 (1947).
15. A. M. Binkley, *Am. Potato J.*, **25**, 371 (1948); F. Mc Goldrick, O. Smith, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **51**, 401 (1948); A. E. Rich, *Am. Potato J.*, **27**, 87 (1950).
16. A. E. W. Boyd, *Scot. Agric.*, 1952, 204.
17. C. E. Cuningham, P. V. Eastman, M. Goven, *Am. Potato J.*, **20**, 8 (1952).
18. C. R. Skoglev, *Am. Potato J.*, **30**, 140 (1953).
19. E. Holmes, *Power Farmer*, **9**, № 2, 73 (1952).
20. G. S. Cooper, W. G. Corns, *Scientific Agric.*, **32**, 281 (1952).
21. W. G. Corns, G. S. Cooper, *Scientific Agric.*, **31**, 269 (1951).
22. W. G. Corns, *Univ. Alberta Dept. of Extension Press Bull.*, № 1 (1952).
23. *Tidskr. Planteavl.*, **58**, № 1, 147 (1952); *Tidsskr. Fravl.*, **20**, № 21, 374 (1952); V. Poulsen, *Dansk Fravl.*, **34**, № 2, 15 (1951).
24. D. Fleming, *What is new in crops and soils*, **5**, № 7, 23 (1952).
25. H. Veldstra, *Annual Rev. of Plant Physiol.*, **4**, 151—198 (1953).
26. P. W. Zimmerman, W. Crocker, A. E. Hitchcock, *Contrib. Boyce Thoms Inst.*, **5**, 195 (1935).
27. P. W. Zimmerman, A. E. Hitchcock, W. Crocker, *Contrib. Boyce Thoms Inst.*, **2**, 459—81 (1931).
28. C. L. Worley, R. C. Grogan, *J. Tenn. Acad. Sci.*, **16**, 326 (1941); H. W. Hruschka, J. Kaufman, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **54**, 438 (1949); C. D. LaRue, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **22**, 254 (1936).
29. A. M. S. Pridham, *Northeast States Weed Control Conf.*, 1953, 341.
30. J. Milbrath, H. Hartman, *Science*, **92**, 401 (1940); C. R. M. Almeida, *Olearia*, **3**, 21 (1949).
31. W. C. Stewart, W. Ebeling, *Bot. Gaz.*, **108**, 286.
32. W. C. Hall, *Southern Seedman*, № 6, 42 (1954).
33. R. L. Weintraub, J. W. Brown, Nickerson, *Taylor Bot. Gaz.*, **112**, 348 (1952).
34. A. Whiting, Geraldine, Murry, *A mari Bot. Gaz.*, **102**, 447 (1947).
35. J. Overbeck, R. Blondeau, V. Horne, *Am. J. Bot.*, **28**, 589 (1951).
36. *J. Agric. Food Chem.*, **2**, № 6, 293 (1954).
37. W. C. Hall, G. B. Trachelut, U. C. Laue, *Texas Agr. Expl. Bull.*, № 759, 3—24 (1953).
38. G. Livingston, *Plant Physiol.*, **25**, 711 (1950).
39. Gawadi, G. Avery, *Am. J. Bot.*, **27**, 172 (1950).
40. W. C. Hall, *Bot. Gaz.*, **113**, 340 (1952).
41. W. C. Hall, *Plant Physiol.*, **26**, № 4 (1952).
42. *Am. pat.* 2368274, C. A., **39**, 4428 (1945).
43. A. Clifford, C. A. Hampel, *Chem. Eng. News*, **27**, 2420 (1949).
44. *Am. pat.* 2368275, C. A., **39**, 4428 (1945).
45. L. C. Brown, *Proc. 8-th Cotton Defoliation Conf.*, 1954, 37; W. C. Hall, S. P. Johnson, *Proc. 8-th Cotton Defoliation Conf.*, 1954, 45.
46. Scheibl, *Deutsche Z. Ges. gericht. Med.*, **20**, 134 (1951).
47. N. Peters, *Nachricht f. deutsch. Pflanzenschutzdienst*, **32**, 16 (1952).
48. P. Münchberg, *Naturwiss. Rundschau*, **7**, № 10, 423 (1954).
49. J. D. Stone, L. M. Smith, *Agr. Chemicals*, **9**, № 5, 50 (1954).
50. R. O. Thomas, W. F. Buchell, J. M. Jackson, *Ark Agr. Exp. Rept. Ser.* № 27, 3—21 (1951); C. A., **46**, 11559 (1952).
51. *Comm. Fertil.*, 1953, **87**, № 2, 58.
52. *Agr. Chemicals*, **6**, № 8, 59 (1951).
53. *Инд. пат.* 48566, *Реф. ж. Химия*, № 12, 31180 (1954).
54. *А страл. пат.* 158285 (1954)
55. A. G. Ash, E. H. Carr, *Agr. Chemicals*, **8**, № 7, 42, 107 (1953).
56. *J. Agric. Food Chem.*, **2**, № 11, 538 (1954).
57. A. Wächter, *J. prakt. Chem.*, **10**, 325 (1943).
58. E. R. De Ong, H. Knight, J. C. Chamberlin, Hilgaria, **2**, 351—384 (1927); N. S. Steward, W. Ebeling, *Bot. Gaz.*, **108**, 286—294 (1946).
59. *Am. pat.* 2599827, *Chem. Z.*, **124**, 9608 (1953).
60. A. M. S. Pridham, R. Hsu, *Proc. Northeast Weed Control. Conf.*, 221 (1954); C. A., **38**, 14087 (1954).
61. E. H. Fischer, A. J. Ricker, T. C. Allen, *Phytopath.*, **36**, 504—523 (1946).
62. J. Skook, *Bot. Gaz.*, **101**, 486 (1945).
63. *Am. pat.* 2416259, C. A., **32**, 3902 (1948).
64. *Agr. Chemicals*, **8**, № 9, 93 (1953).
65. *Зар.-рем. пат.* 888701, *Chem. Z.*, 1953, 9635.
66. L. B. Singh, *J. Hort. Science*, **24**, 159 (1948).
67. *Fertil. Feedingstuff*, **37**, 310 (1951).
68. *Agr. Chemicals*, **9**, № 7, 52 (1954).
69. D. C. McLachlan, L. T. Richardson, *Am. Potato J.*, **28**, 687 (1951).
70. P. Poignant, *Compt. rend.*, **239**, 822 (1954).
71. P. Poignant, *Compt. rend.*, **239**, 1408 (1954).
72. *Am. pat.* 2649364, C. A., **47**, 12746 (1953).
73. *Am. pat.* 2649365, C. A., **47**, 12746 (1953).
74. P. W. Zimmerman, A. E. Hitchcock, *Proc. Northeast Weed Control. Conf.*, 1951, 231.
75. *J. Agric. Food Chem.*, **3**, № 1, 75 (1955).
76. J. Overbeck, R. Blondeau, W. Horne, *Am. J. Bot.*, **42**, № 3, 205 (1955).
77. F. Goldstein, *Federation Proc.*, **11**, № 1, 1, 349 (1954).
78. S. E. Srensek, W. D. Harkness, G. Woodard, *Federation Proc.*, **11**, № 1, 1, 302 (1952).
79. *Agr. Chemicals*, **7**, № 7, 6 (1952).
80. J. L. Poland, *Mimeo Report Niagara Chem. Div. Food Machinery and Chem. Corp. Middeport N. Y.*, 1951.
81. N. Tischler, G. P. Quimba, W. M. Bejuki, *Proc. Northeast Weed Control Conf.*, 1951, 35—44.
82. H. C. Lane, W. C. Hall, *Science*, **116**, 427 (1952).
83. *Am. pat.* 2637642, C. A., **47**, 7730 (1953).
84. A. M. S. Pridham, R. Hsu, *Proc. Northeast Weed Control Conf.*, 1954, 219.
85. *Am. pat.* 2576080 (1951).
86. O. Diels, S. Olsen, *J. prakt. Chem.*, (2), **156**, 285 (1940).
87. O. Diels, K. Alder, *Ber.*, **62**, 554 (1929).
88. *Am. пат.* 2550494 (1950)
89. А. Шварц, Дж. Перри, *Поверхностноактивные вещества*, И. Л., М., 1953.
90. *Am. пат.* 2654667, C. A., **48**, 1621 (1954).
91. *Am. пат.* 2664442, C. A., **48**, 3384 (1954).
92. *Am. пат.* 2634201, C. A., **47**, 7152 (1953).
93. *Am. пат.* 2637646, C. A., **47**, 776 (1953).
94. *Am. пат.* 2637647, C. A., **47**, 7726 (1953).
95. *Am. пат.* 2636801, C. A., **39**, 5392 (1945).
96. *Am. пат.* 2658826, C. A., **48**, 2314 (1954); *канад. пат.* 504102
97. E. Hofmann, A. Amberger, A. Süß, *Naturwiss.*, **41**, 481 (1954).
98. H. D. Kunz, *Pflanzenpath. und Pflanzenschutz*, **61**, № 10, 481 (1954).
99. A. Perret, Krawezinski, *Helv. Chim. Acta.*, **15**, 1009 (1932).
100. K. Sakuzawa, M. Handa, R. Hara, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37**, 701B (1934).
101. G. Grube, G. Matz, *Z. phys. Chem.*, **118**, 145 (1926).
102. *Jones, Science*, **120**, 499 (1954).
103. *Am. пат.* 2668758, C. A., **48**, 6642 (1954).
104. *Am. пат.* 2687348, C. A., **49**, 2668 (1955).
105. *Am. пат.* 2657988, C. A., **48**, 2313 (1954).
106. *Am. пат.* 2670282, C. A., **48**, 6642 (1954).
107. L. C. Brown, H. A. Hyer, *Agron. J.*, **46**, 580 (1954).

Х Р О Н И К А

Итоги работы химической промышленности за 9 месяцев 1955 г.

На основе развернувшегося социалистического соревнования и более полного использования имеющихся резервов мощностей химическая промышленность выполнила план по валовой продукции за III квартал 1955 г. на 103,9% и план за 9 мес. на 103,8%.

Производительность труда на предприятиях Министерства выросла за 9 мес. 1955 г. на 12,7% и за III квартал на 14% по сравнению с тем же периодом 1954 г. Установленное Правительством задание по росту производительности труда перевыполнено за истекший период 1955 г. на 2,8%.

Себестоимость сравнимой товарной продукции за 9 мес. 1955 г. снизилась по сравнению с прошлым годом на 9% при плане 8,2%.

В III квартале 1955 г. предприятия Министерства химической промышленности осуществили ряд мероприятий по плану внедрения новой техники, направленных на дальнейшую механизацию производства, освоение новых технологических процессов и выпуск новых продуктов, а также ряд мероприятий по внедрению в промышленность передового опыта новаторов производства. Так, например, на Рубежанском химическом комбинате за счет использования свободных площадей организовано производство кислотного хром-желтого красителя. Дербеневский химический завод освоил семь новых марок прочных красителей. На непрерывный метод переведено производство суперфосфата на Молотовском химическом заводе. На заводе «Каучук» полностью автоматизировано управление гидравлическими прессами в производстве формовой техники, освоен новый метод обрезки выпрессовки формовых деталей путем замораживания, что позволило значительно повысить производительность труда; все производство транспортной ленты на этом заводе переведено на поточный метод.

Однако в работе химической промышленности за истекший период 1955 г. имеются серьезные недостатки.

Ряд важнейших мероприятий по плану внедрения новой техники выполняется неудовлетворительно, особенно на предприятиях Главкаучука, Главгорхимпрома и Главшинпрома. Попрежнему неудовлетворительно ведется строительство ряда предприятий и отдельных объектов, вследствие чего задерживается ввод новых мощностей по производству некоторых химических продуктов. План капитальных работ за 9 мес. с. г. по Министерству химической промышленности выполнен только на 87,6%. Плохо выполняется план по вводу в действие жилой площади на предприятиях Министерства.

Неудовлетворительно осваиваются мощности по дистилляции фталевого ангидрида на Челябинском лакокрасочном заводе, по производству серной кислоты на Самаркандском суперфосфатном заводе, цветных пресспорошков на Орехово-Зуевском заводе «Карболит», по производству дустов и по некоторым другим производствам.

Со стороны некоторых главных управлений ослаблено руководство работой предприятий и контроль, в результате чего не все заводы в III квартале 1955 г. выполнили установленный план. Такое положение имело место особенно в Главгорхимпроме (начальник тов. Ульянов Н. С., главный инженер тов. Яскевич А. Т.), в Главхимпроме (начальник тов. Мельник Б. Д., главный инженер тов. Марков Л. И.), и в Главхимпромстрое (начальник тов. Чернышков М. И., главный инженер тов. Дахно К. П.).

Руководители Главазота и Главхимпрома ослабили руководство социалистическим соревнованием и только этим следует объяснить, что ни одно предприятие указанных главных управлений не получило первого места по итогам работы за III квартал 1955 г.

Коллегия Министерства химической промышленности, обсудив итоги работы за 9 мес. 1955 г., объявила начальников главных управлений рассмотреть причины систематического невыполнения плана отдельными предприятиями и принять меры, обеспечивающие резкое улучшение работы отстающих предприятий, восполнить образовавшуюся задолженность по производству химических продуктов и обеспечить безусловное выполнение всеми предприятиями плана 1955 г. по внедрению новой техники.

Коллегия обязала руководителей строительных организаций принять оперативные меры к обеспечению максимальной сдачи в эксплуатацию пусковых объектов по плану 1955 г. и резкому улучшению строительства жилых зданий на предприятиях.

Коллегия приняла также ряд других решений, направленных на дальнейшее улучшение работы химической промышленности и обеспечение успешного выполнения плана 1955 г.

К.

Передовые предприятия химической промышленности

ВЦСПС и Министерство химической промышленности рассмотрели итоги Всесоюзного социалистического соревнования предприятий и строительных организаций Министерства за III квартал 1955 г. и присудили:

Переходящие Красные Знамена Совета Министров СССР семи предприятиям, в том числе заводу «Каучук», Московскому шинному заводу, Рубежанскому химическому комбинату и Молотовскому химическому заводу.

Переходящие Красные Знамена ВЦСПС и Министерства химической промышленности семи заводам, в том числе Ярославскому шинному заводу, Дзержинскому химическому заводу, Ленинградскому заводу химических реактивов «Красный химик», Свердловскому заводу резиновых технических изделий.

Вторые премии выданы одиннадцати и третьей премии—четырнадцати предприятиям и строительным организациям Министерства химической промышленности.

Совещание главных механиков заводов Главазота

В октябре 1955 г. состоялось совещание главных механиков заводов Главазота и начальников ремонтно-механических цехов с участием работников антикоррозийной службы и начальников отделов труда некоторых заводов. Основными вопросами, обсуждавшимися на совещании, были организация централизованного ремонта ведущего оборудования технологических цехов и специализация ремонтно-механических цехов по централизованному изготовлению деталей, имеющих массовое применение при ремонте машин и аппаратов на заводах Главазота. Одновременно с этим на совещании был уточнен перечень деталей и узлов машин и аппаратов, которые в процессе работы наиболее часто выходят из строя, лимитируя межремонтный пробег оборудования, и на изготовление которых требуется большая затрата квалифицированной рабочей силы. Участники совещания обсудили также мероприятия по увеличению долговечности деталей, вопросы, связанные с коррозией основного оборудования, и вопросы организации труда ремонтных рабочих.

В принятом совещанием решении всем заводам Главазота рекомендуется перейти в 1956 г. на централизованный ремонт оборудования аммиачных цехов путем создания специализированных бригад при производстве. Одновременно главным механикам заводов предложено принять меры к переходу в 1957 г. на такой же метод ремонта в остальных цехах заводов.

Совещание рекомендовало заводам всемерно расширять поузловой метод ремонта оборудования, сведя в основном ремонт машин и аппаратов к операциям по замене отдельных узлов и агрегатов в целом.

Для повышения усталостной прочности деталей компрессоров высокого давления на всех заводах Главазота намечено внедрить упрочнение поверхности деталей методом обкатки роликом под большим давлением по технологии, разработанной Центральным научно-исследовательским институтом тяжелого машиностроения. Всем заводам по опыту Сталиногорского химического комбината и Березниковского АТЗ предложено организовать пористое хромирование деталей, работающих на истирание.

В решении отмечено неудовлетворительное выполнение заводом «Красный металлист», Ярославским механическим и рядом других машиностроительных заводов МХП договорных обязательств по изготовлению запасных частей, а также низкое качество деталей, поставляемых этими заводами.

А. Соболев

Совещание работников нормативно-исследовательских групп по труду

В конце сентября с. г. в Москве состоялось совещание работников нормативно-исследовательских групп и отделов труда и заработной платы предприятий МХП, на котором обсуждались вопросы нормативно-исследовательской работы в химической промышленности. В совещании приняли участие около ста работников различных организаций МХП.

О состоянии нормативно-исследовательской работы и задачах по нормированию труда в химической промышленности сделал доклад начальник отдела рабочих кадров, труда и заработной платы Министерства тов. Ботоев М. Д.

В докладе и выступлениях участников совещания подчеркивалось, что решение задач, поставленных июльским Пленумом ЦК КПСС, требует коренного улучшения нормирования труда и установления технически обоснованных норм выработки на основе осуществления организационно-технических мероприятий, направленных на улучшение организации производства и труда.

Примеры работы отдельных нормативно-исследовательских групп Министерства химической промышленности наглядно показывают их влияние на трудовые и экономические показатели предприятий.

На Березниковском азототуковом заводе работники нормативно-исследовательской группы (руководитель группы тов. Вишневецкая П. Л.) совместно с технологами одного из цехов провели мероприятия по сокращению продолжительности производственных операций, в результате чего число операций за смену увеличилось на 23%. Кроме того, на основе проведенного обследования этот цех был объединен с другим цехом, причем было высвобождено 12 инженерно-технических работников. Удельный вес технически обоснованных норм выработки на заводе значительно повышен.

На комбинате «Апатит» работники нормативно-исследовательской группы (руководитель группы тов. Сергеев М. П.) предложили после обследования перевести на четырехсменную работу процессы добычи руды на откаточных горизонтах, что повысило производительность труда на этом участке на 20—25%.

Нормативно-исследовательская работа проводится и на ряде предприятий, где нет нормативно-исследовательских групп.

Так, на Кусковском химическом заводе нет такой специальной группы, однако силами работников отдела труда и заработной платы (начальник отдела тов. Филатова А. А.) проведены значительные нормативно-исследовательские работы в производстве блочного полистирола и формалина, в результате чего достигнут большой рост производительности труда, упорядочено техническое нормирование и организация труда.

По инициативе начальника отдела труда и заработной платы Соликамского калийного комбината тов. Ковыляева А. С. в 1955 г. разработан и издан справочник для цеховых работников по труду «Спутник нормировщика», в котором сконцентрированы необходимые данные по организации тру-

да и заработной плате. Наличие такого справочника облегчает работу цеховых нормировщиков.

Участниками совещания отмечены также существенные недостатки в нормативно-исследовательской работе.

Одним из таких недостатков является слабое привлечение рабочих и инженерно-технических работников предприятий к решению вопросов организации труда, недостаточное руководство работой нормативно-исследовательских групп со стороны заводских отделов труда и заработной платы и главных управлений. Руководители ряда предприятий не уделяют должного внимания вопросам нормирования труда, а начальники отделов труда и зарплаты не всегда проявляют необходимую настойчивость в осуществлении мер, обеспечивающих улучшение организации труда, упорядочения заработной платы и технического нормирования.

Только недооценкой значения нормативно-исследовательской работы со стороны руководства предприятий объясняется ее ослабление на Днепродзержинском азототуковом заводе, на заводах «Красный треугольник» и «Каучук» и на ряде других предприятий.

В организации нормативно-исследовательской работы были отмечены такие недостатки, как бесплановость, проведение неэффективных работ, использование персонала нормативно-исследовательских групп не по назначению, неукомплектованность групп, слабая методическая работа, недостаточный обмен опытом, отсутствие изучения зарубежной практики в области труда.

В результате обсуждения доклада и состоявшегося обмена мнениями участниками совещания было принято решение, в котором указывается, что важнейшей задачей нормативно-исследовательской работы является дальнейшее повышение производительности труда на предприятиях химической промышленности. Для выполнения этой задачи необходимо:

привлекать к нормативно-исследовательским работам рабочих, техников и инженеров, шире используя их предложения по улучшению организации производства и труда;

усилить разработку методических и инструктивных материалов по нормированию труда, расширив издание нормативных справочников и их использование на производстве;

укомплектовать в кратчайший срок действующие и вновь организуемые нормативно-исследовательские группы квалифицированными работниками;

осуществлять разработку сквозных тем по техническому нормированию силами Гипрохима (отдел разработки технических нормативов по труду) совместно с заводскими и отраслевыми нормативно-исследовательскими группами, в частности по составлению ведомственных норм на ремонт оборудования (насосы, компрессоры, вентиляторы, емкости, резервуары, колонны, станки и др.).

В решении также указано на необходимость увеличить внедрение технически обоснованных норм, разработанных с учетом освоения новой техники и передового опыта новаторов производства.

В. М. Анчугов

Итоги X Всесоюзного конкурса на лучшее предложение по экономии электрической и тепловой энергии

Государственная инспекция по промышленной энергетике Министерства электростанций и Научно-техническое общество энергетической промышленности начиная с 1945 г. ежегодно проводят Всесоюзный конкурс на лучшее предложение по экономии электрической и тепловой энергии.

За 10 лет на конкурсы поступило более 13 000 предложений от 38 000 новаторов производства, технологов, энергетиков, научных работников.

Внедрение поданных на конкурсы предложений позволило сэкономить 2 млрд. кВт-ч электроэнергии.

Экономия теплоэнергии составляет 4,5 млн. мегакалорий.

В проведенном в этом году X конкурсе приняли участие работники многих отраслей народного хозяйства, но наиболее полно была представлена химическая промышленность.

Из 70 выданных премий работники химической промышленности получили девять, в том числе одну вторую (10 000 руб.), три четвертых (по 2000 руб.) и пять пятых премий (по 1000 руб.).

Вторая премия присуждена коллективу энергетиков Московского шинного завода (В. П. Белодед, Е. Д. Зеланд, П. П. Вороненков и др.) за разработку и осуществление закрытой двухступенчатой схемы сбора конденсата. Это предложение позволяет полностью использовать тепло высокотемпературного (более 100°) конденсата на установках шинного и соседнего заводов, получить горячую воду для технологических и бытовых нужд за счет тепла пролетного пара или паро-конденсатной смеси и снизить расход пара повышенных параметров.

Высокотемпературный конденсат поступает в сборник конденсата первой степени давления, являющийся по существу сепаратором пара. Образующийся здесь пар низкого давления направляется в теплоиспользующие установки, а конденсат из сборника, предварительно охлаждаясь в поверхностном теплообменнике, поступает в сборник второй степени.

Конденсат из сборника второй степени, вместе с поступающим сюда из других систем производства конденсатом низкого давления, откачивается на ТЭЦ, а образующийся вторичный пар отводится во второй теплообменник. Общая экономия тепла составляет 22 000 мегакалорий в год.

Три четвертых премии присуждены за следующие предложения.

Коллективу работников Сталиногорского химического комбината имени И. В. Сталина (А. В. Крассотский, Л. И. Козлов, И. Я. Азбель и др.) за использование тепла сжатого технологического газа.

Сущность этого предложения заключается в том, что наиболее «горячий» поток воды, выходящей из секционных холодильников газовых компрессоров большой мощности, используется в химической водочистке теплоцентрали. Повышенный нагрев воды достигается путем установки подогревательных секций в дополнительных буферах-холодильниках 1-й и 2-й ступеней компрессоров; аналогично этому используется вода после холодильников 4-й, 5-й и 6-й ступеней. Экономия тепла в результате

внедрения этого предложения составляет более 21600 мегакалорий в год.

Коллективу работников нескольких предприятий (И. П. Аваев, Б. Н. Толгин, С. А. Зарецкий, Я. М. Верблюжский и др.) за изменение конструкции ванны для получения металлического натрия, в результате чего достигнута экономия электроэнергии на сумму около 9 млн. руб. в год.

Начальнику цеха КИП Челябинского химического завода Трусову А. Н. за разработку предложения и внедрение пропорционально-импульсного регулирования температуры промышленных объектов с паровым и электрическим приводом, обеспечивающего высокую точность регулирования.

Пять пятых премий присуждены за следующие предложения:

Коллективу работников Апатито-нефелиновой обогатительной фабрики комбината «Апатит» (А.Т. Яскевич, В. П. Шулип и др.) за проведенные мероприятия по технической реконструкции цеха нефелинового концентрата, давшие экономию электроэнергии свыше 5,5 млн. *квт-ч* в год.

Механику Карачаровского завода пластмасс тов. Завгороднему В. К. за разработку схемы и внед-

рение полуавтоматического управления гидропресом, обеспечивающего экономию в 730 тыс. *квт-ч* в год.

Начальнику цеха Ефремовского завода СК тов. Шадскому А. Г. и диспетчеру тов. Пихалову Е. Ф. за замену насадки из колец в отгонных колоннах на колосниковые тарелки, что дало годовую экономию 240 тыс. *квт-ч* и более 7 тыс. мегакалорий.

Главному инженеру Ленинградского завода «Красный химик» тов. Шмеккеру Я. М. и другим работникам завода за разработку и внедрение нового способа получения реактивной серной кислоты из газов сернокислотной системы; реализация предложения дает экономию 24,5 тыс. *квт-ч* и около 1400 *t* топлива в год.

Начальнику теплоцеха одного из заводов тов. Быстрову К. В. за внедрение автоматической подстанции перекачки конденсата с использованием конденсата сверхдопустимой щелочности, что значительно сократило потери тепла.

Член жюри конкурса
главный энергетик МХП Ю. Рыжнев



СОДЕРЖАНИЕ

Полнее использовать резервы роста производительности труда — С. З. Погостин	385
Промышленный метод получения концентратов тяжелого изотопа азота — С. И. Бабков и Н. М. Жаворснев	388
Возникновение напряжений при формировании лаковых пленок — Академик В. А. Каргин, кандидат химических наук Т. И. Соголсва и М. И. Карякина	392
Пути дальнейшего внедрения новой техники на горных предприятиях МХП — А. Н. Андричев	397
О механизме восстановления сульфатов углеродом в твердой фазе — Член-корреспондент АН СССР П. П. Бушнев и профессор М. И. Некрич	402
Безртурное обезвоживание мирабилита — Кандидат химических наук Ю. Я. Каганвич	404
Определение динамических характеристик систем автоматического регулирования при помощи промышленных приборов и регуляторов — И. В. Анисимов	408
Исследование коррозии мягкой пайки в воздухоразделительных аппаратах — А. С. Медведев	414
Защита теплообменников от водной коррозии — Г. М. Синайский, Н. П. Смирнов, Л. В. Распопова, Г. М. Вестель, М. А. Кристьян	419
Теоретическая тарелка и единицы переноса — Профессор В. Н. Стабников	423

ОБМЕН ОПЫТОМ

Применение углеводородов диарилметанового ряда в качестве высокотемпературных теплоносителей — И. Г. Матвеев, Д. А. Драпкина, К. В. Вилшау, Р. Л. Глбус, Н. И. Гельперин	426
Способ ускоренного определения длительности действия катализаторов — А. И. Наумов, З. Г. Лаптева	427
Определение содержания Т-кислоты в Аш-кислоте люминесцентным хроматографическим методом — Д. Н. Васкевич	428
Метод бромометрического определения монохлорфеноксиуксусных кислот в гербицидном препарате 2,4-Д — Кандидат химических наук А. Н. Шебуев, А. И. Пешехонсва, К. Г. Кириленко, Н. К. Курченинсва	430
Электромагнитный клапан для переключения пневматических линий — Б. И. Мордкович и А. Н. Минькин	432
Генератор конструкции „ГСД“ для получения СО ₂ — В. В. Дюкарев и Н. В. Сохненко	433
Оправка для гнутья обечаек из винопластовых листов — М. В. Гильгерт	434
Повышение надежности приводов разбрызгивающих устройств в сернокислотных башнях — В. А. Чернявский	434

ЗА РУБЕЖОМ

Химические средства удаления листьев и высушивания растений — Ю. А. Баскаков и Н. Н. Мельников	435
--	-----

ХРОНИКА	444
-------------------	-----

На первой странице обложки—один из цехов Руставского азотнотукового завода

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И. К. ЗАМАРАЕВ—главный редактор

Члены редколлегии: В. К. Андреев, М. И. Гарбар, Д. Л. Глиманенко, Н. М. Жагоронков, П. И. Захарченко, Н. А. Казарцев, А. Г. Касаткин, Я. С. Машкевич (отв. секретарь), Б. Д. Мельник, В. В. Офицеров, Г. В. Угаров, Н. Н. Цюрупа (зам. гл. редактора)

Адрес редакции: Москва, Б. Черкасский пер., 2/10. Тел. К 0-37-80, доб. 2-37, 3-35, 6-49

Издание ГОСХИМИЗДАТА

Техн. редактор Е. Г. Шлак

Подписано в печать 17/ХII 1955 г.
Т 08483

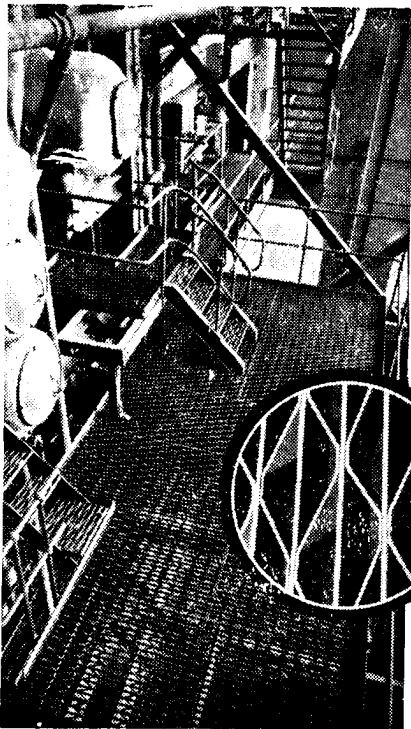
Бумага 60 × 92¹/₄ = 4 бумажных листа—8 печатных листов.
Заказ 1500

Цена 8 руб.

Уч.-изд. л. 9,3.
Тираж 4550 экз.

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угрешская

СТАЛЬНОЙ НАСТИЛ ДЛЯ ПОЛОВ СЕЙФТРЕД



1. Максимально возможная прочность при минимальном расходе стали.
2. Значительная экономия необходимых опорных балок.
3. Пропускает 82% света и воздуха.
4. Сварка методом сопротивления обеспечивает максимальную прочность.
5. Простота сборки и монтажа, не требующих квалифицированных рабочих.
6. Обеспечение чистоты. Грязь и т. п. проваливается сквозь решетку инструмента и прочие предметы остаются на настиле.

Выдержка из списка фирм, применяющих на своих установках настил для полов СЕЙФТРЕД

Austin Motor Company Limited.
Babcock & Wilcox Limited.
British Aluminium Company Limited.
British Thomson Houston Company Limited.
English Electric.
Furness Shipbuilding Company Limited.
General Electric.
Imperial Chemical Industries Limited.
Metropolitan Vickers.
Northern Aluminium Company Limited.
Shell Petroleum Company Limited.
Vickers Armstrong Limited.

Котельная № 5 силовой станции Клайд Миллс Британского Электрического Управления в Юго-Западном районе Шотландии.

Allan Kennedy & Co. Ltd., Maritime Street, Stockton-on-Tees, Англия

Цена 8 руб.

МХП СССР

ГОСХИМИЗДАТ

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА

НА 1956 ГОД

НА ЖУРНАЛ

„ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ“

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Журнал «Химическая промышленность» освещает различные вопросы в области развития химической промышленности на основе передовой техники, в области повышения производительности труда, снижения себестоимости и улучшения качества химической продукции

В соответствии с этим в журнале помещаются статьи, посвященные: достижениям химической науки и техники и их использованию в технологии химических производств; анализу работы предприятий и передовым методам производства; автоматизации регулирования и контроля технологических процессов и механизации трудоемких операций; методам расчета технологических процессов и аппаратуры; охране труда и технике безопасности при производстве химических продуктов; технико-экономическим показателям работы и организации производства на химических предприятиях; опыту различных отраслей химической науки и техники за рубежом.

В журнале публикуются различные материалы, рассчитанные на широкий круг инженерно-технических работников и высококвалифицированных рабочих, связанных с промышленностью основной и органической химии, высокополимеров, каучука и резины, горнохимической, промышленностью кислорода и смежных отраслей.

Журнал выходит в количестве восьми номеров в год по восемь печатных листов.

Подписная цена: на год—64 руб.

на 6 мес.—32 руб.

Цена отдельного номера— 8 руб.

Оформление подписки на журнал «Химическая промышленность» производится в отделах «Союзпечати», конторах, отделениях, агентствах связи, пунктах подписки на заводах, фабриках, шахтах, стройках, в учебных заведениях и учреждениях в пределах установленного тиража.