

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

Т. XVIII

*ВЫПУСК
ХИМИЧЕСКИЙ*

ИЗДАНИЕ СГУ

САРАТОВ 1949

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

Т. XVIII

ВЫПУСК
ХИМИЧЕСКИЙ

0.88.П

ИЗДАНИЕ СГУ

САРАТОВ 1949

К книге „Ученые записки СГУ“, т. 18, вып. химический
О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
5	20 сверху	Международной	Всеобщей
45	3 снизу	добывающую	добываемую
49	18 сверху	Табл. 4	Табл. 5
70	16 сверху	стр. 102	стр. 104
92	4 снизу	$\frac{F}{P}$	$\frac{dF}{F}$
96	Рис. 1 и 4	T °K	T °C
143	18 сверху	ионов. Всегда	ионов, всегда
170	1 снизу	образово	образов

граничных поездок бывал в лабораториях Э. Фишера, Бант-Гоффа, Пиктэ, Гриньяра, Виланда и знакомился с постановкой научной работы в Лейпциге, Гейдельберге, Галле, Лозанне, Лионе и Женеве.

Работа В. В. протекала в основном в двух университетах—Московском и Саратовском — сначала в качестве ассистента (1902—1908 гг.), затем доцента (1908—1910 гг.) и профессора—с 1910 г. С 1917 г. он непрерывно работал в Саратовском университете в качестве заведующего кафедрой органической химии.

Свою научную деятельность, как самостоятельный исследователь, В. В. начал в области металлоорганических соединений. Он впервые получил индивидуальные галлоидные магнии-органические производные при помощи нового предложенного им метода воздействия азотистых каталитически-действующих веществ, именно — третичных аминов. Это открытие было сделано им в 1902 г., когда он, после окончания Московского университета, был оставлен для научной работы при университете.

Чтобы оценить значение этой работы, следует указать, что это были годы первых исследований эфирных магний-органических соединений и приложения их к органическим синтезам французскими химиками Вузо и Гриньяром. Методы применения этих соединений были аналогичны применению цинк-органических соединений, открытых за 50 лет перед тем английским химиком Франкландом и широко использованных для синтезов нашим русским химиком А. М. Зайцевым. Они дали так много нового для органической химии, что по своему значению превзошли прежние цинк-органические соединения. В дальнейшем эфирные магний-органические соединения, заинтересовавшие почти все химические лаборатории мира, создали целую эпоху в истории развития органических синтезов.

Вот в этой области и появились статьи молодого русского исследователя—В. В. Челинцева, опубликованные в русских и иностранных журналах, касающиеся как теории получения «эфирных» магний-органических соединений, тогда еще совершенно не разработанной, так и открытия новых «индивидуальных» галоидных магний-органических соединений. Это было отмечено во всей мировой химической литературе, на всех съездах как новый и оригинальный этап в развитии наших знаний по металло-органическим соединениям.

Продолжая работы в этом направлении, В. В. доказал экспериментально, во-первых, что эфир в реакции Гриньяра не только растворитель, но и катализатор; во-вторых, что металло-органические соединения можно получить при каталитических воздействиях не только эфира, но и третичных аминов, с заменой среды на бензол; в-третьих, что при малых дозах третичных аминов в этом последнем случае получают «индивидуальные» соединения.

За открытие «индивидуальных магний-органических соединений» и установление аналогии между кислородными и азотистыми органическими соединениями В. В. был награжден премией Московского общества химии, председателем которого был тогда проф. В. В. Марковников.

В. В. Челинцев показал, что при действии простых эфиров, сульфидов и третичных аминов на индивидуальные галоидные магний-органические соединения, имеющие вид белоснежных твердых масс, взвешенных в среде бензола, происходит превращение последних в комплексы, растворимые в избытке реагентов. Этим В. В. показал, что индивидуальные магний-органические соединения превращаются в оксониевые,

тиониевые и аммониевые комплексы. Затем он предпринял исследование теплот, их образования в знаменитой термохимической лаборатории В. Ф. Лугинина, основанной к тому времени при Московском университете. Благодаря необыкновенному интересу, проявленному к этим работам самим В. Ф. Лугининым, В. В. удалось провести все эти исследования с большой точностью и при этом в обоих направлениях — как при непосредственном их образовании из индивидуальных магний-органических соединений, так и при разложении готовых комплексов водой. Все определения были проведены с точными чувствительными термометрами Бодэна, в оболочках Бертелло. Эти определения впервые дали представление об относительных термических эффектах образования оксониевых, тиониевых и аммониевых комплексных соединений и о влиянии на эти величины органических радикалов.

Одновременно В. В. приступил к изучению очень важной проблемы высших валентностей у кислородных, сернистых и азотистых органических соединений. Эти работы описаны Вальденом в его «Истории русской химии», а также отмечены и в труде Гьелта, в его международной «Истории органической химии».

Развивая эти исследования, В. В. перенес их на все классы органических соединений—спирты, простые эфиры, фенолы, кетоны, сложные эфиры и т. д. и показал, как колеблется эти высшие валентности в зависимости от разных функциональных групп в органических соединениях.

Эти работы академик А. Е. Фаворский и его ученик проф. М. Ф. Шостаковский оценили как классические в области изучения оксониевых соединений и создавшие (вслед за первыми работами Колаи, а затем Байера) новый этап в химии комплексных соединений. В результате этих работ была получена полная таблица термохимических данных относительно высших валентностей у всех основных групп органических соединений. По этой таблице теперь можно хорошо ориентироваться в вопросе о том, какие из этих веществ будут вытеснять другие соединения из комплексов при их действии друг на друга и какое влияние на эти превращения имеют функциональные группы и органические радикалы, а также разные заместители. Основой для всех этих определений послужили индивидуальные магний-органические соединения.

Просматривая эти данные, удивляешься не только таланту исследователя, но и необыкновенной энергии, с какой была проделана вся эта работа, создавшая в результате новое, цель-

ное, стройное и детально разработанное учение. Эти работы составили особую монографию, опубликованную В. В. в 1912 году.

Изучив основные вопросы, касающиеся магний-органических соединений в их лабораторной постановке и в их теории, для разработки которой В. В. сделал, пожалуй, больше, чем все другие авторы, он перенес свои интересы в область природных магний-органических соединений, именно—в область хлорофилла.

Он затронул несколько вопросов: во-первых, о положении магния в пиррольных кольцах и об особенностях этой группировки, во-вторых, о конфигурации сложной молекулы хлорофилла, т. е. о том, почему в природе возникает система именно из четырех колец пиррола, тогда как для поглощения углекислого газа из воздуха достаточно было бы и двух колец, и, в-третьих, о самом процессе ассимиляции, его химизме.

Для решения первого вопроса В. В. Челинцев провел ряд синтезов с магний-замещенными пиррольными соединениями и выработал четырнадцать новых методик: он показал, что при этих синтезах получают яркие окраски—желтая, голубая и зеленая, подобно естественному хлорофиллу, и получил целый ряд новых групп среди пиррольных соединений, как, напр., пиррольные гликоли, пиррольные дикарбоновые кислоты и т. д. Работы эти оказались очень ценными и важными для всей химии пиррольных соединений; несмотря на то, что в этой области работал до того такой крупный исследователь, как Чиамичик, В. В. сделал крупный вклад в эту область.

Эти достижения В. В. Челинцева отмечены в мировой литературе в работах Беркардо Оддо и затем в работах и в монографии по пирролу Г. Фишера, который по методам, выработанным В. В. Челинцевым, получал различные пиррольные производные для синтеза хлорофилла и его дериватов. В книге этого последнего автора описываются и самые эти методы и делается до 30 ссылок на работы В. В.

Для решения второго вопроса В. В. изучил конденсации пиррола с ацетоном, взявши последний как продукт, аналогичный формальдегиду, и в результате доказал, что в природе самого пиррольного кольца лежит тенденция к образованию таких четырехкольчатых сложных систем, какие лежат в основе хлорофилла, что при конденсациях системы из двух колец неизбежно превращаются дальше в четырехкольчатые системы. Этим он решил, почему в природе, в хлоро-

филле, образуются такие сложные группировки из пиррольных ядер.

Что касается третьего вопроса—о механизме поглощения углекислого газа при ассимиляции и дальнейшего его восстановления, то участие в этом магний-замещенных ядер хлорофилла, по схеме Вильштеттера, В. В. Челинцев считал неясным, ибо при действии углекислого газа на такие магний-замещенные простейшие пиррольные соединения получают замещенные кислоты или соли, превращающиеся дальше в замещенные кислоты; восстановления же при этом углекислоты не происходит. С своей стороны В. В. Челинцев дал схемы взаимодействия углекислого газа с водой под влиянием хлорофилла и образования в результате этого сахара, о чем сделал сообщение в журнале французского химического общества.

Начиная с 1930 года, В. В. направил свою энергию на изучение фурановых соединений и их конденсаций. Описав получение фурфурола из различных растительных материалов и выработав особый метод отбора фурфурола из продуктов отгона, он изучил окрашенные соединения, получающиеся путем конденсации фурфурола с различными другими органическими соединениями.

На основании этих окрашенных соединений В. В. Челинцев, в сотрудничестве со своими учениками, выработал методы определения малых количеств ацетона, фурфурола, формальдегида и ацетальдегида. Важность этих определений в микроанализе для научных работ и для техники очевидна сама по себе. Эти методы описаны, напр. Адриановым в его книге по исследованию материалов для пластмасс. Пользуясь выработанными приемами, В. В. Челинцев показал, сколько содержится ацетона в скипидаре, в сивушном масле, сколько содержится ацетальдегида в винном спирте, формальдегида в разных образцах формалина, фурфурола в торфяной смоле и т. п.

В. В. Челинцев констатировал далее особый характер двойной связи в диеновых соединениях из фурфурола, придающий им при сопряженности этой связи с карбонильной группой способность к гидролизации, чего у простейших этиленовых соединений не наблюдается. Затем он применил для получения алкоholes фуранового ряда синтезированные им индивидуальные магний-органические соединения и получил с ними более высокие выходы этих веществ, чем с обычными эфирными магний-органическими комплексами. Он изучил комплекс кетонов фуранового ряда с фенолами по температурам плавко-

сти смесей из этих компонентов и по получению на диаграммах плавкости дистектических точек. Среди продуктов конденсации фурфурола он констатировал также халконо-подобные соединения, антоцианодиновые производные, а также изучил полиеновые соединения фуранового ряда.

Таким образом, В. В. Челинцев значительно углубил химию фурановых соединений и разработал несколько новых методик, весьма ценных для микроанализа.

Кроме указанных синтезов индивидуальных магниевых органических соединений, 14 новых синтезов в области пиррольных соединений и ряда синтезов фурановых соединений, В. В. Челинцев осуществил несколько новых синтезов и в других областях органической химии. К числу их относятся: синтез альфа-кето-кислот с цианистой медью, синтез халконо-подобных веществ, синтез изомерных кетолов и непредельных кетонов при помощи магниевых-замещенных аминатов, получение многих новых комплексов, новых кристаллических комплексных соединений кетонов и сложных эфиров с кислотами, комплексов фенолов с хинонами.

Перечисленные работы профессора В. В. Челинцева ценны не только сами по себе. Они дали направление дальнейшим исследованиям в ряде областей органической химии, указали новые пути, создали новые идеи.

В. В. Челинцев состоял членом химических обществ Англии, Франции и США. Им написано 12 монографий и более тысячи различных научных сообщений, популярных статей и очерков. В 1933 г. он был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, в 1935 году получил звание заслуженного деятеля науки.

Профессор В. В. Челинцев подготовил много кандидатов химических наук и ряд докторов химии. Через его лабораторию прошли тысячи студентов.

Человек кипучей энергии и неиссякаемой инициативы, В. В. Челинцев был в то же время глубоким патриотом своей Родины. Он горячо интересовался вопросами химической промышленности и принимал самое деятельное участие в ее развитии. Он печатал многочисленные статьи о минеральных и растительных богатствах нашей области, делал доклады на специальных промышленных съездах, в особых комиссиях наркоматов и Академии наук. Его интересовали и нефть, и торф, и сланцы, и газы, и соли, и растворители и многое другое. Во всех этих областях он выступал и как глубокий исследователь, и как пионер в вопросах промышленной технологии, и как организатор производства.

Великая Октябрьская социалистическая революция, широкие задачи, открывшиеся перед отечественной промышленностью, освобожденной от господства своих и зарубежных капиталистов, дали новое содержание работам В. В. Челинцева, откликнувшегося на призыв советской власти к развитию химической промышленности. В годы Великой Отечественной войны В. В. Челинцев провел под своим руководством около 300 работ для фронта и военных предприятий. Во время битвы за Сталинград он энергично работал в лаборатории, воодушевляя других.

За научные заслуги и заслуги перед отечественной промышленностью и хозяйством области советское правительство наградило В. В. двумя орденами Трудового Красного знамени и медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.».

Это был человек большой души, выдающегося ума, честный, прямой, весьма отзывчивый. Он любил советскую молодежь, студенчество, своих учеников. Отдав все свои силы на организацию и процветание любимого университета в своем родном городе, он всегда с воодушевлением говорил о перспективах развития химической промышленности в нашей области, о развитии культуры в городе, где родился и умер великий русский просветитель Н. Г. Чернышевский.

Будучи уже больным, Владимир Васильевич, продолжая заниматься со студентами, дипломантами и сотрудниками, работал над окончанием своей последней книги «Знаменитые ученые Саратова». Да и сам профессор В. В. Челинцев был замечательным человеком Саратова.

3 апреля 1947 года на 71-м году жизни оборвалась эта замечательная жизнь. Его светлый образ, как учителя и друга, будет долго храниться в памяти многочисленных ученики и товарищи.

Проф. Е. К. НИКИТИН

С. А. ГЛИКМАН

ПРИРОДА ЛИОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

1. ВВЕДЕНИЕ

За сравнительно недолгий период существования коллоидной химии наши представления о предмете этой науки претерпели ряд любопытных изменений. В свое время наука о коллоидах получила свое название от слова *colla*—клей, ибо объектами изучения являлись клееподобные вещества, образующие вязкие растворы и аморфные осадки, т.е. вещества, образующие, как мы сейчас говорим, лиофильные коллоидные системы. В дальнейшем название коллоидов было присвоено всем веществам, находящимся в определенных пределах степени дисперсности — обстоятельству, которому приписывалось основное значение и в зависимости от которого ставился весь комплекс свойств коллоидных систем. Естественно, что основное внимание было уделено более простым и легче поддающимся изучению лиофобным системам. Неудачные попытки распространить понятия и закономерности, найденные для лиофобных систем, на лиофильные привели к тому, что именно первые стали считаться типично коллоидными, что явилось не только отступлением от значения слова «коллоиды», но было неправильно методически и весьма неблагоприятно отразилось на ходе развития науки. Эта точка зрения о типичных коллоидных системах так утвердилась, что в настоящее время, когда мы узнали много нового о природе лиофильных коллоидных систем, многие авторы предпочитают их вовсе не называть коллоидными, оставляя это наименование для не «клееподобных» дисперсий.

Однако дело не только в названии. Стремление избежать слова «коллоидные растворы» часто бывает связано со своеобразным представлением об этих системах, как

об однородных, т.е. принципиально не отличных от истинных растворов и только лишь образованных растворением веществ высокополимерных, что будто бы не создаст качественного отличия этих систем от истинных растворов.

Такая точка зрения, однако, является далеко не всеобщей. Многочисленные опытные данные, полученные в последние годы относительно осмотического давления, вязкости, растворимости, тепловых эффектов набухания, растворения и разбавления, и других свойств высокополимеров, приводят разных исследователей к весьма различным выводам о природе этих растворов. При этом большинство авторов вовсе не отказывается от представления о наличии в растворах высокополимеров многомолекулярных образований (ассоциатов, или агрегатов, или мицелл).

Каких бы, однако, воззрений о природе этих растворов мы ни придерживались, но поскольку и структура и свойства их явно отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ, мы имеем все основания сохранить за ними и особое название, а именно, старое название коллоидных, т.е. клееподобных.

Если основным структурным признаком, отличающим коллоидные системы от неколлоидных является двухфазность первых, и, в частности, наличие в «растворах» многомолекулярных образований, то справедливо и исторически закрепленное объединение лиофильных и лиофобных дисперсных систем с присвоением им одного наименования, хотя бы с филологической точки зрения и не вполне правильного. Тем более, что качественно разграничить эти два типа коллоидных систем весьма нелегко.

2. РАСТВОРИМОСТЬ ЛИОФИЛЬНЫХ И ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ

Основное, соответствующее их названию, отличие лиофильных коллоидов от лиофобных, казалось бы, должно заключаться в высокой способности к сольватации — первых и низкой — вторых. Однако, разная степень сольватации вовсе не предопределяет различие всех других свойств, и между лиофильными и лиофобными системами, как было в свое время отмечено Фрейндлихом (1), существуют переходные. Так, например, золи гидрата окиси железа и алюминия, будучи гидрофильны, с точки зрения смачивания их дисперсной фазы водой, в отношении способности к коагуляции обнаруживают свойства лиофобных, а в отношении вязкости занимают промежуточное положение. Думанский, разработав ряд ко-

личественных методов определения сольватации и плодотворно применив эти методы для характеристики лиофильности различных коллоидов, в то же время указывает (2), что «понятие: лиофильная коллоидная система не укладывается только в строго количественно определенное понятие сольватации», и что необходимо присоединить к этому ряд описательных признаков.

Я полагаю, что правильнее было бы коллоидные системы и, прежде всего, два основных типа коллоидов различать не по способности к смачиванию, а по характеризующему данную систему соотношению между энергией смачивания, сольватации (энергией адгезии) и энергией взаимного сцепления молекул дисперсной фазы т. е. энергией ассоциации или агрегации (энергией кохезии). Это соотношение предопределяет большую или меньшую растворимость.

Для лиофобных коллоидов характерно столь значительное преобладание энергии кохезии над энергией адгезии, что они оказываются, как это в свое время отметил Веймарн (3), совершенно ничтожно растворимыми, даже по сравнению с такими мало растворимыми электролитами, как сернокислый барий и хлористое серебро, а многие из них практически вовсе нерастворимы. Леофильные же коллоиды более или менее растворимы, ибо для них энергии кохезии и адгезии имеют близкие значения, а в типичных случаях имеет место преобладание последней.

Я говорю «более или менее растворимы», подчеркивая, что растворимость лиофильных коллоидов вовсе не велика и, во всяком случае, не безгранична. Представление о неограниченной растворимости лиофильных коллоидов является источником величайших ошибок и парадоксальных соображений некоторых авторов об однофазности лиофильных зольей. В действительности растворимость лиофильных коллоидов невысока, хотя и выше некоторых трудно растворимых солей. Ниже мы увидим, что имеются данные, чтобы характеризовать эту растворимость величинами порядка 10^{-3} и 10^{-4} . Кажущаяся же неограниченно высокая концентрация лиофильных зольей обусловлена существованием в них более или менее крупных ассоциатов, т. е. молекулярных групп, находящихся в равновесии с истинно растворенными отдельными молекулами, точно так же, как это имеет место в насыщенных растворах истинно растворимых веществ, находящихся в равновесии с кристаллическим осадком. Отличие лишь в том, что, в случае лиофильных зольей, твердая фаза находится во взвешенном состоянии, а не в виде осадка.

Впервые такая точка зрения была высказана мной в 1934 г., когда я, на основании некоторых экспериментальных данных, высказал предположение, что «в золях нитроцеллюлозы существуют обратимые агрегаты, почти полностью распадающиеся в разбавленных растворах и образующие студнеподобную структуру в концентрированных», и что в равно концентрированных растворах степень ассоциации тем выше, чем больше молекулярный вес фракции или образца нитроцеллюлозы (4).

Неправильно Песков в своем курсе коллоидной химии (1940, стр. 248) приписывает первенство этих взглядов Каргину. В работах Каргина и его сотрудников упоминание об ассоциации цепеобразных молекул впервые встречается только в 1937 г. (5), причем ассоциаты понимаются только как скопления «рои» не связанных между собой молекул.

В последующих моих работах (1935—1941) я подробно рассматриваю зависимость коллоидных свойств зольей лиофильных коллоидов от способности их молекул к ассоциации и изменения степени их ассоциации с концентрацией (6).

В отличие от Липатова, считающего лиофильные системы неравновесными и всегда мицеллярными, и от Каргина, считающего эти системы однофазными, я придаю явлению ассоциации в концентрированных или не очень разбавленных растворах лиофильных коллоидов особое значение, рассматривая многомoleкулярные ассоциаты, как твердую фазу, в отличие от очень разбавленных растворов, где ассоциация хотя и имеет место, как и в истинных растворах низкомолекулярных веществ, но практически ничтожна и на свойствах системы качественно не сказывается*.

Итак, мы принимаем, что и лиофильные и лиофобные золи двухфазны. Истинная концентрация лиофильных зольей

* Каргин, Роговин и Тагер (7) неправильно цитируют это положение, утверждая, будто я считаю, что в истинных (т. е. очень разбавленных) растворах высокополимеров, а также в насыщенных (в последних—наряду с ассоциатами) имеются «только изолированные и не взаимодействующие друг с другом молекулы». Между тем, в моих работах, и, в частности, в цитированной Каргиным, Роговиным и Тагер статье «Природа лиофильных зольей» (9), совершенно точно указывается, что в очень разбавленных растворах период жизни ассоциатов должен быть очень мал и потому можно считать, что в таких растворах цепеобразные молекулы являются «практически изолированными». В той же статье Каргина, Роговина и Тагера приводится ряд соображений и по поводу ряда других приписываемых мне положений, которых я никогда не отстаивал; действительно же высказанные мною взгляды и их экспериментальные обоснования не рассматриваются.

очень мала. Истинная концентрация лиофобных практически равна нулю. Но лиофобные системы представляют собой агрегаты молекул, взвешенных в дисперсионной среде, сохраняющие устойчивость благодаря адсорбции «третьего компонента», содержание которого в дисперсионной среде определяет степень дисперсности коллоида, а при некотором предельном значении приводит к коагуляции. Лиофильные системы, как известно, устойчивы сами по себе. Размер взвешенных ассоциатов определяется, прежде всего, концентрацией коллоида, а также составом дисперсионной среды. А именно, уменьшение содержания сольватирующего данный коллоид компонента (например, воды в спиртовом растворе пектина, или ацетона — в ацетоновом растворе нитроцеллюлозы) приводит к увеличению ассоциатов и, в пределе, к застудневанию или коагуляции. Так же действует изменение температуры, которая значительно влияет на интенсивность кохезионных сил и менее значительно — на интенсивность сил адгезионных.

Сравнение процесса коагуляции с кристаллизацией — опять-таки источник глубоких ошибок и путаницы понятий, что играло немалую роль в истории коллоидной химии. Коагуляцию нельзя уподоблять кристаллизации, ибо при коагуляции не увеличивается число фаз. Вторая, а именно твердая, фаза существует в золе (как лиофобном, так и лиофильном).

При коагуляции лишь изменяется состав этой твердой фазы, вследствие адсорбции и десорбции различных компонентов дисперсионной среды (электролитов и неэлектролитов), а следовательно, изменяются и свойства. При этом лиофобные системы, и до коагуляции неравновесные, становятся еще менее устойчивыми, лиофильные же системы, до коагуляции равновесные, приобретают характер лиофобных. Частично десольватированные ассоциаты не только укрупняются, но и уплотняются, превращаясь в агрегаты, относительная устойчивость которых (в случае водных зелей) обусловлена адсорбцией ионов электролитов; на поверхности агрегатов возникает характерный для лиофобного золя ζ потенциал, величина которого зависит от состава дисперсионной среды.

Переход лиофильной системы в лиофобную подробно изучен Гликманом и Медведковым (10) на примере сильно разбавленных ацетоноводных растворов эфиров целлюлозы, остающихся амикроскопическими и после коагуляции. Резкость изменения свойств при переходе лиофильной системы

в лиофобную позволяет говорить в этом случае о переходе твердой фазы в новую модификацию, сильно отличающуюся по свойствам и, в частности, по растворимости и по чувствительности, к влиянию электролитов, которые оказывают на эти лиофобные золи действие в соответствии с правилом Шульце-Гарди (см. раздел 7 этой статьи).

Существуют, однако, и переходные системы — это способные к старению лиофильные золи, как, например, агар-агара и желатина при комнатной температуре. В отличие от нестаряющихся равновесных систем (пектин, эфиры целлюлозы) эти золи существуют, как показал Липатов, также за счет адсорбции «третьего компонента», которым в данном случае является низкомолекулярная фракция того же коллоида (т. е. низшие члены того ряда гомологов, высшие члены которого образуют основной «компонент» дисперсионной фазы). Если бы не эти лучше растворимые фракции, то такие коллоиды не могли бы существовать в данных температурных условиях в виде золя, ибо энергия сольватации их, по видимому, меньше энергии кохезии. Но разность между этими двумя видами энергии невелика и потому изменение температуры может привести такую систему к преобладанию энергии адгезии, а следовательно, к устойчивому и равновесному состоянию золя, характерному для типичных лиофильных систем.

3. ХАРАКТЕР ВЗАИМНОЙ СВЯЗИ ЦЕПЕОБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ

Мы говорим о преобладании энергии кохезии над энергией адгезии, как о причине нерастворимости лиофильных коллоидов или их коагуляции. Между тем, в неколлоидных системах преобладание энергии кохезии вовсе не связано с полной нерастворимостью. В этом случае растворимость даже далеко не всегда мала, а если мала, то не равна нулю. Ибо некоторое число молекул, обладающих энергией высшей, чем средняя при данной температуре, все же отрывается в раствор. Между тем, вероятность отрыва коллоидной частицы, связанной с другими ей подобными не одной химической связью, а многими, ничтожна: в каждый данный момент, при разрыве одной связи, остаются другие.

Это можно представить себе яснее, если иметь в виду битевидные или разветвленные цепеобразные молекулы высокополимерных соединений. Эти молекулы содержат полярные, например, —ОН, —NH, —COOH—ON₀ атомные группы, сольватируемые растворителем или соответственно различными компонентами растворяющей смеси. Например, в

бензилцеллюлозе группы—ОН сольватируются молекулами спирта, группы—СН₂О С₆ Н₅—молекулами бензола. Связь с растворителем осуществляется соответственно, в большей или меньшей степени, силами электростатическими или дисперсионными. Но во всех случаях, очевидно, имеет место действие как тех, так и других сил, ибо даже при взаимодействии молекул воды, как показал Лондон (12), на долю дисперсионного энергетического эффекта приходится 20%, а в случае аммиака 50% общего эффекта. Дипольное притяжение, как отмечает Марк (13), создает длительность расположения, необходимого для резонанса, а последний увеличивает действие дисперсионных сил, предохраняя от температурных влияний. Таким образом, дипольные силы и квантово-механический эффект дополняют друг друга.

Аналогичной сольватации должна быть, по видимому, природа связи и между отдельными цепеобразными молекулами. И здесь между отдельными цепями возможно действие как электростатических, так и дисперсионных сил. Действие последних простирается на расстояния значительно меньшие, чем действие электростатических сил (ибо они убывают пропорционально шестой степени расстояния, тогда как силы электростатические—пропорционально третьей степени). Им, поэтому, принадлежит преобладающая роль в гелях, тогда как электростатическим силам — в разбавленных растворах (Марк, loc. cit., стр. 103).

Мало вероятной поэтому является схема Липатова (14), полагающего, что молекулы высокополимеров при коагуляции и в гелях связаны друг с другом «липофильными» группами, т. е. не теми группами, которые сольватируются, а другими, именно — углеводородными цепями. Такое сближение молекул целлюлозы, каучука, белков и т. п., чтобы между их углеводородными цепями возникло действие дисперсионных сил, вряд ли возможно стерически. И в то же время вполне возможно необходимое для осуществления как водородной или дипольной, так и дисперсионной связи сближение между собой атомных групп—ОН,—ОНО₂,—NH. СО—и других более или менее полярных ветвей двух сталкивающихся цепеобразных молекул. Сольватные «оболочки», окружающие эти группы, не могут служить препятствием их сближению, ибо наружные слои этих «оболочек» связаны ничтожно малыми силами, а молекулы растворителя, образующие первый сольватный слой, хотя и притянуты к сольватированным атомным группам полимера высокими силами притяжения, но не закреплены у этих групп неподвижно.

Сольватация — явление адсорбционное и, как при всех адсорбционных явлениях, активные участки адсорбента (в данном случае сольватируемые атомные группы — ОН,—СООН,—ОНО₂ и т. п.) время от времени обнажаются вследствие отрыва молекул растворителя и могут быть в следующий момент снова насыщены или другими молекулами растворителя или себеподобными атомными группами других молекул полимера, с которыми они сталкиваются.

Это явление связывания между собою цепеобразных молекул полимера происходит обратимо и равновесно в устойчивых растворах лиофильных коллоидов, в большей или меньшей степени, в зависимости от концентрации, и протекает односторонне при коагуляции, наступающей при преобладании энергии кохезии над энергией адгезии, что может быть вызвано понижением температуры или изменением состава растворителя (например, при добавлении воды или гексана к ацетоновому раствору нитроцеллюлозы или спирта к водному раствору агар-агара).

4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕРАСТВОРИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СИСТЕМЫ

Преобладание энергии кохезии создает полную нерастворимость некоторых гелей. В свое время Дюкло (15) высказал предположение, что целлюлоза нерастворима в воде, ибо ее молекулы связаны взаимно гидроксильными группами гораздо большими силами, чем эти последние связаны с водой. Но при эфиризации целлюлозы расстояния между ее молекулами увеличиваются и силы взаимной связи оказываются меньше, чем притяжение к растворителю: эфиры целлюлозы растворяются.

В моих работах (1936—1938 гг.), посвященных изучению процессов растворения и коагуляции бензилцеллюлозы (8), нитроцеллюлозы и пектина (16), доказывається, что именно такова природа устойчивости лиофильных систем, т. е. что устойчивость их зависит только от соотношения сил притяжения одних и тех же активных атомных групп молекулы высокополимера друг к другу и к растворителю. Таких групп не одна, а много у молекулы полимера. Если растворитель не однокомпонентный, то характер сольватации отдельных групп может быть разный. Но для устойчивости системы имеет значение не сила притяжения к растворителю одной из активных групп, но соотношение между суммами кохезионных и адгезионных сил, действующих на молекулу полимера. А именно если $\sum f_i \gg \sum f_a$, т. е. сумма кохезионных сил равна

или больше суммы сил адгезионных, то неизбежно наступает коагуляция. Экспериментальным основанием для такого заключения послужили следующие данные:

1) Добавление спирта к очень вязким растворам бензилцеллюлозы вызывает значительный эффект контракции, т. е. сжатия системы (сопровождающийся и тепловым эффектом). Одновременно происходит значительное понижение относительной вязкости, которая, однако, начиная от некоторого предельного содержания спирта, в дальнейшем остается неизменной (так же, как и объем системы). Но при избытке спирта наступает коагуляция и ее сопровождает незначительное, а при больших добавках спирта и значительное увеличение объема системы (соответственно и отрицательный тепловой эффект).

Вышеописанные явления могут быть объяснены следующим образом. Бензилцеллюлоза хотя и растворима в бензоле (опыты производились с фракциями полностью растворимыми в бензоле при комнатной температуре), но, имея сольватированными только бензоксильные группы, образует в растворе крупные ассоциаты из многих цепеобразных молекул, за счет водородных связей несольватированных гидроксильных групп. Вязкость раствора очень высока. Но она резко понижается при первых незначительных добавках спирта, ибо сольватация гидроксильных групп (сопровождающаяся значительным эффектом контракции) приводит к увеличению притяжения молекул полимера к растворителю, а следовательно, к разрыву ассоциатов. Когда же все гидроксильные группы оказываются сольватированными, при дальнейших добавках спирта, эффект контракции уже не должен иметь места. Точно так же и относительная вязкость перестает понижаться. Но и то и другое достигается при количествах спирта, значительно превышающих необходимое для сольватации гидроксильных групп бензилцеллюлозы, что естественно при адсорбционном характере явления сольватации. При избытке спирта гидроксильные группы остаются полностью сольватированными, но теперь уже концентрация бензола оказывается недостаточной для адсорбционного насыщения, т. е. сольватации всех бензоксильных групп: происходит десорбция бензола, которая связана с обратным контракции эффектом — увеличением объема системы. По мере десорбции бензола, ослабляется притяжение молекул бензилцеллюлозы к растворителю, и когда это притяжение становится меньше сил взаимной связи молекул бензилцеллюлозы, наступает коагуляция.

2) Пороги коагуляции, т. е. необходимые для коагуляции количества «нерастворителя», смещаются при повышении температуры в сторону увеличения содержания нерастворителя, причем в случае бензилцеллюлозы явление это протекает аналогично, при добавлении полярного спирта или неполярного гексана.

Это может быть объяснено только тем, что коагуляция вызывается понижением концентрации бензола, а взаимодействию между спиртом и бензолом или между гексаном и бензолом принадлежит второстепенная роль. Повышение температуры приводит к понижению преимущественно кохезионных сил, и для их преобладания, приводящего к коагуляции, необходимо большее ослабление адгезии, что именно и имеет место при частичной десольватации бензоксильных групп.

Аналогичное явление имеет место при добавлении «нерастворителя» к гидрозолям пектина (16). И в этом случае повышение температуры приводит к повышению порога коагуляции. Пример пектина, лучше всего растворяющегося в чистой воде, всякая добавка к которой ухудшает растворимость, дает возможность наглядно представить схему действия растворителя и «нерастворителя». На рис. 1 цепи поли-

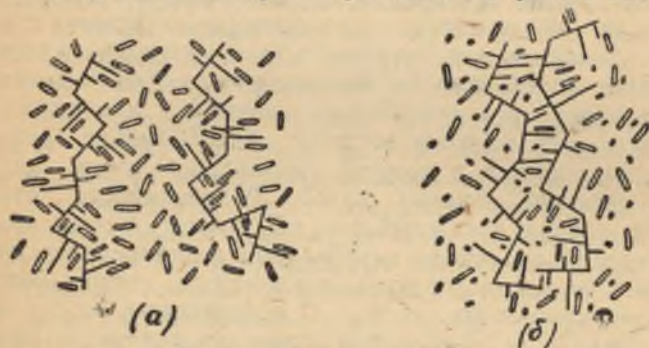


Рис. 1.

галактуроновой кислоты обозначены условно в виде вытянутых искривленных нитей с короткими и более длинными отростками, обозначающими: первые гидроксильные, вторые карбоксильные группы этих молекул. Молекулы воды обозначены удлиненными эллипсами, молекулы «нерастворителя», например, спирте, сахарозы и др., менее удлиненными, заштрихованными.

Первый рисунок (а) относится к чисто водному раствору без добавок. Молекулы воды сильно притягивают к себе кар-

боксильные и гидроксильные группы пектина. Притяжение к растворителю (адхезия) в этом случае больше взаимного притяжения молекул пектина (кохезия). Поэтому мы имеем коллоидный раствор пектина (на рисунке показано разобщение цепей, хотя та или иная степень ассоциации имеет место и в волях). Второй рисунок (б) относится к тому случаю, когда, наряду с молекулами воды, в растворе имеются и молекулы спирта, или сахарозы, или иного «нерастворителя», менее сильно притягивающие к себе карбоксильные и гидроксильные группы. Общая сумма адгезионных сил здесь меньше суммы сил кохезионных, что привело к коагуляции: сближению цепей и взаимному связыванию полярных групп соседних молекул.

5. ПРИРОДА СОЛЬВАТАЦИИ

Считая сольватацию явлением адсорбционным, мы предполагаем существование динамического равновесия: адсорбируемые молекулы растворителя то связываются с адсорбентом (т. е. с соответствующими атомными группами цепеобразной молекулы), то отрываются от него, и на их место становятся другие. Адсорбция, по Лангмюйру, основана на соотношении между скоростью приставания молекул к адсорбенту и скоростью их отрыва, т. е. «испарения» в раствор. Чем больше спирта в воде, тем меньшее число молекул воды будет приставать в единицу времени к карбоксильным и гидроксильным группам пектина: адсорбционное равновесие будет смещаться в сторону уменьшения числа адсорбционных участков, занятых водой. В зависимости от концентрации спирта, в каждый данный момент против некоторого определенного числа карбоксильных и гидроксильных групп будут находиться не молекулы воды, а молекулы спирта, которые слабее притягивают их к себе. С повышением содержания спирта, общая сила притяжения молекулы пектина к растворителю будет уменьшаться. Иначе говоря, будет уменьшаться общая энергия ее сольватации (т. е. всей молекулы, а не отдельных групп) данным растворителем (т. е. данной смесью, а не отдельным компонентом). Наконец, при некотором предельном содержании спирта, энергия сольватации окажется равной или меньшей энергии кохезии. Тогда наступит коагуляция, что и показано на рис. 1 б.

Процесс коагуляции лиофильного коллоида вовсе не связан с полной десольватацией его молекул. При близком к равновесию соотношению энергии кохезии и энергии адхезии,

небольшого изменения степени сольватации, небольшой десорбции растворителя оказывается достаточно для нарушения устойчивости равновесной системы: сдвиг адсорбционного равновесия приводит в этом случае к полному отделению дисперсной фазы, к коагуляции.

Отмеченные нами (8) и другими авторами незначительные тепловые (Каргин) (17) и объемные (Хейман) (18) эффекты при переходе золь \rightarrow гель свидетельствуют не о том, что при этом имеет место, как полагают Бунгенберг де Ионг и Кройт (19), отрыв только наружных слоев сольватной «оболочки». Напротив, полимолекулярные слои сольватизатора вокруг остающихся сольватированными атомных групп молекул полимера должны сохраняться и в геле. Но при коагуляции имеет место полное обнажение некоторых из этих групп (адсорбционных участков), полная десольватация, сопровождающаяся высоким тепловым (и объемным) эффектом. Однако таких десольватируемых при коагуляции участков относительно немного: отсюда и невысокая величина суммарного теплового (объемного) эффекта, рассчитанного на моль коллоида. При дальнейшей же десольватации, имеющей место при повышении концентрации нерастворителя, эффекты десорбции растворителя оказываются высокими, и, конечно, они не могут быть объяснены на основе представления о снятии только диффузной сольватной оболочки.

Представления Бунгенберг де Ионга и Кройта (19) о том, что сольватная оболочка, как таковая, является фактором устойчивости лиофильных зелей и что их коагуляция может рассматриваться как коасервация, не соответствует ни экспериментальным данным, ни современным представлениям о строении молекул лиофильных коллоидов. В частности, относительно систем: бензил-целлюлоза-бензол-спирт, и бензил-целлюлоза-бензол-гексан никак нельзя предположить, что и спирт и гексан одинаково «оттягивают» бензол от бензоксильных групп бензилцеллюлозы. Между тем, вышеприведенное объяснение о нарушении адсорбционного равновесия при разбавлении бензола «нерастворителем» очень хорошо объясняет наступление коагуляции при почти одинаковой (около 40%) концентрации спирта или гексана.

6. ВТОРИЧНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ

Индивидуальные свойства «нерастворителя», несомненно, оказывают некоторое влияние на порог коагуляции. Здесь

могут иметь значение два рода явлений: 1) взаимодействие между молекулами растворителя и «нерастворителя» и 2) в большей или меньшей степени выраженная сольватирующая роль «нерастворителя». Оба эти влияния, вместе взятые, являются вторичным фактором, вызывающим некоторое смещение порога коагуляции, в зависимости от индивидуальной природы «нерастворителя». Но, как показывает опыт, роль этого вторичного фактора мала, по сравнению с ролью основного фактора — разбавления растворителя.

Влияние индивидуальных свойств «нерастворителя» хорошо можно проследить на примере гидрозолей пектина, застывающего при добавках разных количеств спиртов, кетонов, кислот и других нерастворителей.

Гликманом (1931) установлено (20), что одноатомные спирты и кетоны являются более активными коагуляторами пектина, чем спирты многоатомные, а последние более, чем органические кислоты, в рядах же гомологов более активными коагуляторами являются вещества с более длинной углеводородной цепью. Повидимому, это связано со способностью этих веществ сольватировать молекулы пектина, которая уменьшается в ряду: кислоты, многоатомные спирты, одноатомные спирты и кетоны, а также с увеличением углеводородной цепи. Однако, зависимость не может быть слишком четкой, ибо изменяющаяся в этом же соотношении способность этих веществ к ассоциации с водой должна влиять на порог коагуляции в обратном направлении (т. е. чем лучше вещество сольватирует пектин, тем больше требуется его для коагуляции, но чем больше оно ассоциировано с водой, тем меньше требуется его для начала коагуляции).

Влияние различных растворителей и «нерастворителей» на сольватацию высокополимеров подробно изучалось также Думанским и его сотрудниками. Так, Думанский и Гранская (21) показали, что бензол лучше сольватирует ацетилцеллюлозу, чем толуол, и что добавка спирта приводит к уменьшению этой сольватации. В других опытах Гранская и Калитевская (22) установили, что петролейный эфир в большей степени десольватирует ацетилцеллюлозу, чем спирт. Думанский объясняет это меньшей разницей сольватационных свойств петролейным эфиром и бензолом или толуолом, нежели между спиртом и углеводородами. По существу, это объяснение близко к нашему.

Вторичные факторы могут влиять не только на изменение энергии сольватации, но и на энергию кохезии молекул вы-

сокополимера, тем самым изменяя степень ассоциации, а следовательно, и смещая концентрацию истинного насыщения растворов и коллоидные свойства зольей, а также порог их коагуляции. Таким вторичным фактором является примесь электролитов, химически или адсорбционно взаимодействующих с активными группами молекул высокополимеров. В водных золях это взаимодействие проявляется особенно сильно. Так, например, присутствие в водных растворах пектиновой кислоты различных катионов приводит к явному и закономерному изменению порогов коагуляции пектиновых зольей, в зависимости от валентности и сольватируемости этих катионов (Гликман, 1931 (20), Стьюер, 1938 (23). Присутствие в растворах солей кальция соответственно смещает порог структурной вязкости пектиновых зольей (Гликман, 1940 (24). Особенно интересные данные получены в отношении нитроцеллюлозы (Гликман, 1933 (25). Опыты показали, что предварительная обработка нитроцеллюлозы кипячением в воде, содержащей небольшие количества минеральных солей (CaSO_4 , Na_2CO_3), соответственно заводским условиям стабилизации жесткой водой, приводит к повышению вязкости и структурной вязкости ацетоновых растворов такой нитроцеллюлозы. Но последующее промывание водой уничтожает полученный эффект. Было также установлено, что отбелка целлюлозы, служившей исходным материалом для приготовления нитроцеллюлозы, гипохлоритом натрия дает более низкие величины вязкости нитроцеллюлозы, нежели отбелка гипохлоритом кальция.

7. ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ

Ассоциацию цецеобразных молекул мы рассматриваем как явление, качественно отличное от ассоциации обыкновенных полярных молекул в чистых жидкостях и в растворах. Это качественное различие заключается в следующем.

Образование более чем димерных единиц при ассоциации обыкновенных молекул мало вероятно. Вопрос о димерной ассоциации, осуществляемой за счет водородной связи гидроксильных групп различных молекул, подробно разработан Стенфордом и Горди (26), которые указывают на трудность образования более чем димерных полимеров спиртов, вследствие того, что радикалы их молекул мешают необходимой для образования тримеров и полимеров ориентации.

Вообще понятно, что стерический фактор, препятствуя достаточному сближению молекул, приводит к невозможности

полимолекулярной ассоциации даже в очень концентрированных растворах и чистых жидкостях.

Между тем, высокополимерные молекулы могут образовывать ассоциаты из любого числа единиц, ибо связь между молекулами в этом случае может осуществляться не за счет одних и тех же, но разных активных групп, число которых в молекулах высокополимера очень велико. Схема такого ассоциата представлена на рис. 2.

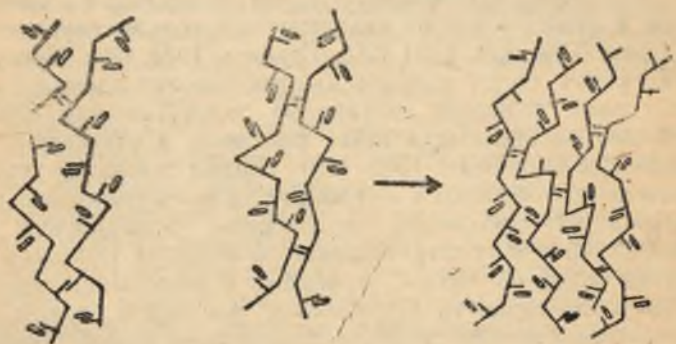


Рис. 2.

Казалось бы, что при преобладании энергии сольватации, что приводит к положительной теплоте растворения, растворимость высокополимера должна быть неограниченной. Но это не так. Для высокополимеров, как и для низкомолекулярных веществ, при положительной теплоте растворения должна существовать некоторая предельная концентрация, при которой имеет место выделение твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором. В случае низкомолекулярных веществ это происходит тогда, когда увеличивающаяся с концентрацией частота столкновений приводит к образованию настолько крупных молекулярных групп (ассоциатов), что только те из образующих их молекул, которые находятся на поверхности, оказываются во взаимодействии с растворителем и в равновесии с раствором. Таким образом, растворимость этих ассоциатов оказывается меньшей, и они становятся центрами кристаллизации. Наступает, после предшествовавшего некоторого пересыщения, равновесие насыщения, за счет выделения кристаллической твердой фазы. Равновесие неполное, ибо в растворе имеют место процессы перекристаллизации и агрегации, продолжающиеся до тех пор, пока все

кристаллы не достигнут такой величины, при которой растворимость их практически будет одинакова.

В случае высокополимерных веществ, независимо от размера ассоциатов, наружные и внутренние молекулы одинаково соприкасаются с растворителем и свободно могут переходить в раствор, что является следствием структуры ассоциатов, состоящих из молекул, связанных между собой лишь по месту немногих из активных атомных групп. Поверхностная энергия здесь не играет роли. Но ассоциация по месту отдельных атомных групп возможна и неизбежна с образованием между сближенными и в те или иные моменты десольватируемыми атомными группами водородных или иных связей, число которых зависит от концентрации золя и от периода жизни отдельной связи.

С повышением концентрации число связей между молекулами, вследствие учащения столкновений, увеличивается. Увеличение же числа связей должно приводить к резкому понижению растворимости ассоциатов. Ибо вероятность разрыва двух цепеобразных молекул, связанных, например, по месту двух гидроксильных групп каждой из них, при общем числе этих групп в несколько сотен, гораздо меньше вероятности разрыва двух таких молекул, связанных между собой лишь одной связью; при наличии же трех связей, вероятность разрыва, очевидно, совершенно ничтожна.

Наряду с резким понижением растворимости ассоциатов, при наличии хотя бы двух связей между двумя молекулами полимера, становится возможным укрупнение ассоциатов за счет перегруппировки связей, с сохранением среднего их числа. Этот процесс должен происходить без затраты энергии, тогда как процесс укрупнения ассоциатов, с увеличением числа связей активных групп и соответствующей их десольватацией, при преобладании энергии адгезии над энергией кохезии, требует затраты энергии. Поэтому первый из указанных процессов (перегруппировка связей) должен идти преимущественно перед вторым.

Таким образом, при достижении некоторой предельной концентрации в растворах полимеров создается равновесие насыщения: при дальнейшем повышении кажущейся концентрации золя, т. е. содержания в нем полимера, ассоциаты укрупняются, главным образом, за счет перегруппировки связей.

Схематически этот процесс укрупнения ассоциатов представлен на рис. 2, где активные группы обозначены черточ-

ками, а сольватирующие их молекулы растворителя эллипсами.

Схема эта говорит о том, что из двух двумолекулярных ассоциатов образуется один четырехмолекулярный, и это достигается лишь перегруппировкой связей. В каждом из двумолекулярных ассоциатов два участка, из общего числа активных участков, являются десольватированными и насыщенными соответствующими активными участками другого двумолекулярного ассоциата. В четырехмолекулярном же ассоциате хотя в среднем и сохраняется такое же соотношение, т. е. два взаимонасыщенных десольватированных участка на одну молекулу, но первая молекула имеет только один такой участок, вторая и четвертая — по два, а третья — три. Возможны, конечно, и другие варианты распределения связей, тем более многочисленные, чем больше молекул входит в ассоциат.

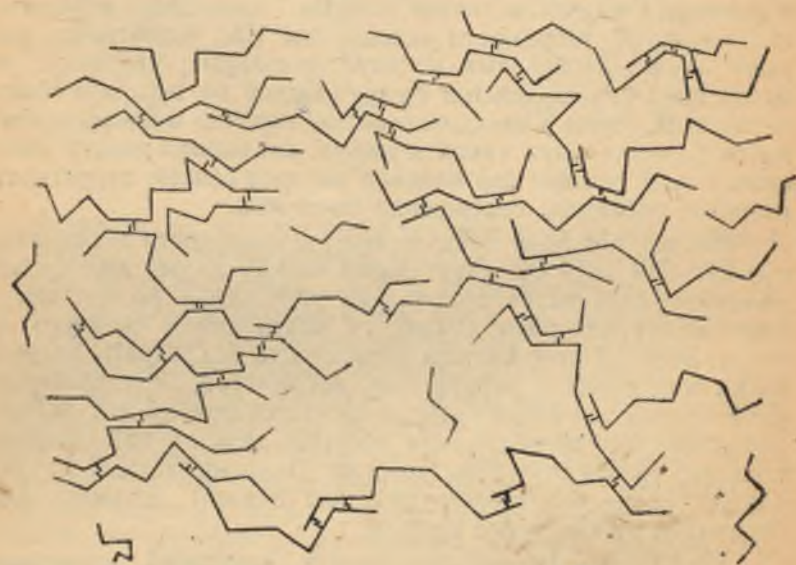


Рис. 3.

Такие ассоциаты, конечно, не являются какими-либо устойчивыми образованиями. Их состав и распределение связей непрерывно меняется, соответственно малому периоду жизни отдельной связи. Но среднее число молекул, входящих

в ассоциат, должно быть характерно для данной кажущейся концентрации золя при данной температуре.

По мере повышения кажущейся концентрации, размеры ассоциатов все более увеличиваются, но без заметного изменения средней степени сольватации входящих в ассоциаты молекул. В конце-концов, достигается квази-студневое состояние, когда весь объем системы оказывается охваченным единым (но не неизменным по составу и по распределению связей) ассоциатом, как схематически изображено на рис. 3. Истинная же концентрация раствора при этом остается прежней, т. е. такой же, как при кажущейся концентрации, соответствующей концентрации истинного насыщения.

Как бы ни был короток период существования отдельной связи, но она приводит к сближению двух молекул, и вероятность возникновения между ними новой связи оказывается большей, чем возникновение связи с новой молекулой. Поэтому при одной «звеньевой» концентрации раствора, т. е. при одинаковом числе мономерных единиц в растворах полимера и мономера, и при одинаковом числе связей в том и в другом, число парных молекул (ассоциатов) в растворе полимера должно быть значительно больше, чем в растворе мономера, и даже при небольшом количестве связей, например, в среднем одной или двух на молекулу полимера, состоящую из сотен мономерных единиц, в растворе полимера, наряду с парными молекулами возможно существование многомолекулярных ассоциатов. Однако их размер, т. е. число входящих в них молекул, ограничен, ибо с образованием ассоциатов связано увеличение расстояния последних от других ассоциатов и отдельных молекул.

Для расчета вероятности существования, при той или иной концентрации раствора, того или иного числа единичных, парных, тройных и других единиц, надо было бы принять во внимание и стерический фактор, т. е. форму молекул, и возможность достаточного сближения того или иного числа активных атомных групп. Но с качественной стороны важно, что ассоциация, даже при высокой ее степени, в растворах низкомолекулярных веществ не сопровождается проявлением каких-либо особых свойств раствора, в растворах же высокополимеров возникающие ассоциаты иммобилизируют часть дисперсионной среды, и это является одним из факторов, влияющих на вязкость, осмотическое давление и другие свойства растворов, фактором, значение которого иногда оказывается гораздо более важным, чем роль формы, сгибаемости и других особенностей отдельных молекул.

Хотя ассоциаты цепеобразных молекул по существу не отличаются от ассоциатов простых молекул в истинных растворах, но их размеры, сложная структура, а потому и характер ассоциации таковы, что мы имеем основания считать эти образования твердой дисперсной фазой.

Конечно, о строгом соответствии ассоциатов молекул высокополимеров понятию о фазе не может быть речи вследствие условности приложения понятия о поверхности раздела к границе между раствором и, хотя и достаточно протяженной, но представляющей сплетение молекулярных нитей, структурой полимера. Протяженность определяется наличием связей между сближенными молекулами, что и отличает ассоциаты в нашем понимании от простого скопления, т. е. роев беспорядочно расположенных и полностью сольватированных молекул. Однако все участки этого сплетения способны к взаимодействию с имеющим к ним доступ истинным раствором, и потому свободные энергии наружных и внутренних участков ассоциатов одинаковы и равны свободной энергии истинного насыщенного раствора, что приводит к равновесности, к термодинамической устойчивости двухфазной системы.

Отсутствие поверхностной энергии на границе раздела фаз, понимаемой в вышеуказанном смысле, не является, однако, решающим для характеристики фазового состояния системы.

С нашей точки зрения, самым существенным для применения понятия о фазе с большим или меньшим приближением к ассоциатам молекул высокополимеров является наличие какой-то точки (в идеальном случае гомогенности полимера); в реальном случае — наличие области перехода от практически истинного раствора, в котором ассоциация не играет существенной роли и однородность (однофазность) практически не нарушается при изменении концентрации и температуры в определенных пределах (две степени свободы), — к кающемуся раствору или лиофильному золю со всем комплексом его коллоидных свойств; последние возникают или исчезают только выше предельной концентрации или ниже некоторой предельной температуры (одна степень свободы).

Поскольку ассоциаты молекул полимера являются лишь высоко диспергированной твердой фазой, находящейся в равновесии с истинно растворенным (диспергированным до отдельных молекул) полимером, концентрация которого очень невелика, неограниченная растворимость последнего оказывается лишь кажущейся. Если бы считать растворимость вы-

сокополимеров действительно неограниченной, то весьма трудно было бы объяснить, почему, при обычно постепенно уменьшающейся с увеличением длины цепи в ряду гомологов растворимости, при переходе к высокополимерам растворимость так резко возрастает. Этот скачок в изменении растворимости некоторые авторы (например, Каргин) склонны объяснять тем, что в случае высокополимеров мы имеем дело не с кристаллическими веществами, а с жидкими (27). Но в таком случае остается непонятным скачок в сторону понижения температуры плавления у полимеров, в то время как в ряду гомологов температура плавления обычно повышается с увеличением длины цепи. Вопрос о кристаллической или жидкой природе гелей — старый вопрос. И вряд ли сейчас могут быть приведены веские данные, устанавливающие отсутствие в гелях хотя бы несовершенной кристаллической структуры. Однако форма и размеры длинных молекул являются причиной, во-первых, далеко неполной их взаимной ориентации при коагуляции или застывании расплавов, и, во-вторых, несовершенного их взаимного сближения, а потому и связи только по месту сравнительно немногих атомных групп. Остальные остаются сольватированными (в студнях) или свободными в сильно десольватированных или полученных из расплавов гелях. Эти свободные атомные группы (т. е. не связанные с аналогичными группами соседних молекул) легко сольватируются соответствующими растворителями (жидкими или в парах), что сопровождается значительным выделением тепла (теплота набухания), ибо разрыва связей в этой стадии набухания нет или почти нет. Дальнейший процесс — растворение набухшего геля, при избытке растворителя, может иметь место с небольшим отрицательным тепловым эффектом, в случае, если теплота сольватации q_s немного меньше q_f теплоты «плавления», т. е. энергии сольватации отдельных атомных групп меньше энергии их взаимной связи. Это должно иметь место при образовании неравновесных, термодинамически неустойчивых мицеллярных зольей типа желатины, застудневающих с выделением тепла. Если же q_s немного больше q_f , что характерно для термодинамически устойчивых зольей типа нитроцеллюлозы в ацетоне, пектина в воде и т. п., то самопроизвольно идущий процесс растворения набухших гелей или разбавления растворов связан с продолжающимся выделением небольших количеств тепла, соответствующим большему или меньшему распаду остающихся связей между ассоциированными молекулами и их дополнительной сольватацией.

При относительно очень небольшом количестве связей между активными атомными группами разных молекул, по сравнению с числом сольватированных атомных групп, теплота разбавления может быть очень мала. Таким образом, соображения Липатова (28) о нереальности предложенной нами схемы отпадают.

Конечно, имеющихся в литературе данных о теплотах разбавления (весьма неточных и, в большинстве, полученных косвенным путем) совершенно недостаточно. Мы знаем лишь, что теплоты разбавления малы, но не знаем хорошо, положительны они или отрицательны, или разны в разных системах и при разных степенях разбавления. Только на основании точных определений и совпадения прямых и косвенных данных можно будет уверенно построить термодинамическую теорию процесса разбавления золь высокополимеров, а также представить себе механизм этого процесса.

В настоящее время, например, остается спорным вопрос, совершается ли процесс распада ассоциатов при разбавлении золя постепенно до практически полного распада на отдельные молекулы или даже в предельно разбавленных растворах, наряду с отдельными молекулами, имеются их ассоциаты, или существует какая-то критическая концентрация, при которой имеет место более или менее резкий переход от раствора, содержащего ассоциированную фазу, к истинному. Этот вопрос в отношении водных растворов мыл пытались разрешить теоретически, исходя из закона действующих масс, Мейер и Ван дер Вик (29), Гартли (30). Упоминает об этом и Марк в своей монографии *loc. cit.*, стр. 25). Но вряд ли возможно исчерпывающее теоретическое разрешение этого вопроса, прежде, чем мы будем иметь твердые опытные данные относительно наличия или отсутствия каких-либо резких перегибов кривых: свойство — концентрация при соответствующих небольшим степеням ассоциации достаточно низких концентрациях высокополимеров. Наиболее существенное значение должны иметь точные данные о теплотах разбавления в области высоких степеней разведения. Но в известной мере основой для суждения могут служить и данные об изменении в этой области некоторых физических характеристик золь, например, осмотического давления, вязкости, светорассеяния.

В большинстве экспериментальных работ, опубликованных в последние годы, мы встречаемся с диаграммами, выражающими прямолинейную зависимость p/c или $\eta_{уд}/c$ от концентрации более или менее разбавленных растворов. Однако, область очень низких концентраций (например, ниже 0,1—0,05 %)

недостаточно изучена ввиду экспериментальных трудностей, и, во всяком случае, на основании этих работ нельзя утверждать, что при концентрациях ниже 0,05% эта прямолинейная зависимость сохраняется. Между тем, во многих старых работах отмечается более или менее резкий перелом кривых $\eta_{уд}/c$ и p/c — с при достаточно низких концентрациях с тенденцией к постоянству величин $\eta_{уд}/c$ и p/c в этой области. Таковы, например, данные Обоги и Брода (31), свидетельствующие о постоянстве до третьего знака величин $\eta_{уд}/c$ для 0,05% и 0,1% растворов фракций ацетилцеллюлозы, или данные Гликмана (32) о постоянстве $\eta_{уд}/c$ растворов пектиновой кислоты в сравнительно широких пределах концентраций (до 0,5%).

Определения осмотического давления для очень низких концентраций трудно осуществимы с достаточной точностью. Но для некоторых полимеров постоянство p/c отмечается в пределах концентраций до 0,5—1,0%. Указания на это имеются в работах Герцога и Спурлина (для бензилцеллюлозы) (33), Ульмана и Гесса (для целлита) (34), Гликмана (для нитроцеллюлозы) (35).

Как бы, однако, ни решался вопрос о плавности изменения степени ассоциации с концентрацией при высоких степенях разведения и о том, с какой степенью приближения мы можем рассматривать ассоциаты молекул высокополимеров в растворах, как твердую фазу, но о несоответствии золь высокополимеров (кроме очень разбавленных) понятию об однофазной жидкой системе свидетельствуют все их свойства. Тем более, казалось бы, нет оснований для возрождения старого представления о жидкой структуре студней.

Между тем, исходя из кажущегося сходства диаграмм коагуляции золь эфиров целлюлозы с диаграммами равновесия двух ограниченно растворимых жидкостей, Каргин, Роговин, Папков и Тагер (36) пришли к выводу, что студневые осадки эфиров целлюлозы, выпадающие при охлаждении их растворов (например, в бензоле или хлороформе или в смешанных растворителях) представляют собой вторую жидкую фазу, например, раствор хлороформа в ацетилцеллюлозе, если первая жидкая фаза — раствор ацетилцеллюлозы в хлороформе. Ошибочными в этом положении и во всех трактовках, полученных авторами многочисленных данных, является то, что высокополимеры принимаются ими условно за однородное вещество. При этом игнорируется то очевидное обстоятельство, что при понижении температуры в двух фазах происходит изменение концентрации не двух определенных компонентов, как в двухжидкостных системах типа фенол-вода, а

непрерывное изменение состава многокомпонентной системы.

Нельзя говорить о «концентрации эфира целлюлозы» в двух фазах при данной температуре и строить на этом основании диаграмму равновесия, как это делает Каргин. Ибо при каждой температуре в каждой фазе имеются различные концентрации не «эфира целлюлозы», а разных по составу смесей различных фракций. При понижении температуры намного ниже предельной, при которой оказываются растворимыми все фракции, выпадают только наиболее высокополимерные. При растворении геля, при сравнительно низкой температуре, в раствор переходят лишь наиболее низкополимерные фракции. Это хорошо известно авторам.

В одной из работ (Тагер и Каргин, 1941) приведены данные о весьма разной удельной вязкости той или другой фаз, что авторы правильно объясняют разным их составом. И тем не менее, на основании заведомо непригодных для разрешения поставленного вопроса данных о концентрации в двух фазах разных веществ, входящих в состав многокомпонентной системы, веществ, характеризующихся резко различной растворимостью при данной температуре, строится диаграмма равновесия двух растворов заведомо несуществующего условно однокомпонентного «эфира целлюлозы».

Необходимо отметить, что свои диаграммы равновесия Каргин, Роговин, Папков и Тагер получали вовсе не на основании данных о растворимости различных навесок эфира целлюлозы в данном количестве растворителя. Но растворив одну навеску при достаточно высокой температуре и, охлаждая систему, авторы определяли при разных температурах количество каждой из двух фаз и валовую концентрацию «эфира целлюлозы» в каждой фазе.

Совершенно очевидно, что построенные на основании этих данных кривые вовсе не являются кривыми растворимости «эфира целлюлозы» при разных температурах, но могут служить лишь характеристикой повышения с температурой концентрации раствора за счет последовательного растворения фракций, т. е. разных компонентов, и соответственно увеличения объема и понижения концентрации студневого осадка (или, что то же, набухшего геля) за счет потери им фракций, переходящих в раствор.

Более подробно изучены явления расслоения в лиофильных системах Добри (1938—1945) (37). И в этих работах приводятся экспериментальные кривые: концентрация полимера—температура, аналогичные полученным Каргиным, а также кривые: концентрация полимера—процентное содержание вто-

рого растворителя для тройных систем (например, спирта для систем: ацетилцеллюлоза—хлороформ-спирт). Автором установлено, что существует узкая область температур (для бинарных систем) и узкая область содержания второго растворителя (для тройных) в изотермических условиях, ниже которой имеет место образование набухшего студня выше—неограниченное растворение. Выделяющуюся в этой узкой области студнеподобную фазу Добри называет «коасерватом», хотя свойства ее лишь по внешним признакам напоминают коасерваты, описанные Бунгенбергом де Ионгом и Кройтом, и Добри вовсе не приписывает им структуры и происхождения, предполагаемого авторами теории коасервации. Исследования Добри показывают, что коасерват отличается от геля отсутствием жесткости, не обнаруживаемой даже при напряжениях сдвига порядка 0,2 дин/см². В то же время коасерват отличается от жидкостей и их смесей легкой сжимаемостью и высоким температурным коэффициентом вязкости (порядка, 32% на градус). Область коасервации сильно сужается при увеличении гомогенности полимера путем отмывания его от низкомолекулярных фракций. Параллельно происходит понижение концентрации равновесной с коасерватом жидкой фазы. Однако в опытах Добри после многих (например двенадцати) отмывок (повторных растворов и расслоений при понижении температуры) концентрация жидкой фазы оказывалась постоянной (порядка сотых долей процента).

Вполне возможно, что в промежуточном состоянии системы, когда энергия сольватации очень близка по величине к энергии кохезии, лишь немного ее превышая, ассоциаты молекул полимера уже не могут быть распределены равномерно в любом количестве дисперсионной среды, но отделяются с ее частью в виде студнеподобного осадка, «коасервата», по терминологии Добри, или квази-студня, т. е. концентрированного золя, тогда как остальная часть дисперсионной среды содержит, главным образом, единичные молекулы.

Таким образом, если бы продолжение экспериментальных исследований Добри привело к твердому выводу, что увеличение однородности полимера приводит не к исчезновению, но только к сужению области «коасервации», что и совершенно однородная фракция полимера в условиях, соответствующих области коасервации, обладает все же некоторой растворимостью (например, порядка сотых долей процента, как в опытах Добри после 12 отмывок), то это не противоречило бы нашему основному положению о механизме перехода золь-гель. Ибо в этом случае (при расслоении) мы имели бы ту же

двухфазную систему, каковой является любой лиофильный золь, с той лишь разницей, что одна из фаз перешла из раздробленного состояния (частично сольватированные и геометрически иммобилизирующие часть дисперсионной среды ассоциаты) в конденсированное (квази-гель). Подобные переходы, не сопровождающиеся изменением фазового состояния, но лишь изменением характера распределения одной из фаз, имеют место и в двухжидкостных системах (образование сливок в разбавленной эмульсии) и в твердожидких (синерезис студня, или выделение студневого осадка при разбавлении тиксотропного студня) и сами по себе не могут служить основанием для характеристики агрегатного состояния.

Некоторая очень невысокая истинная растворимость высокополимера (порядка сотых долей процента) в условиях коасервации (температура, состав растворителя) вполне согласуется и с представлением о преобладании в этих системах энергии сольватации и с данными о положительных тепловых эффектах растворения.

Отсутствие предела упругости (жесткости) свойственно всем зольям лиофильных коллоидов, а потому и коасервату Добри, который представляет собой тоже не студень, а концентрированный золь в состоянии, близком к застудневанию. Для таких зольей характерны высокий температурный коэффициент вязкости и структурная вязкость. Все особенности ее проявления в разных лиофильных системах и в разных условиях, как показали предыдущие наши исследования (38), могут быть объяснены на основе представления о наличии в зольях ассоциатов в большей или меньшей степени взаимно ориентированных молекул полимера, иммобилизирующих часть дисперсионной среды.

Найденные Добри постоянные величины приведенного осмотического давления (p/c) для разных концентраций полимера в системах, близких к критической точке растворения (т. е. близ порога расслоения) и соответствие их минимальным значениям p/c , получаемым при бесконечном разведении растворов в растворителях разного состава, не находят объяснения на основе теорий, приписывающих изменение p/c с концентрацией исключительно свободе движения субмолекул или сегментов (39), не принимая во внимание иммобилизации растворителя, происходящей вследствие ассоциации молекул полимера. С точки зрения этих теорий, пришлось бы предположить, что при составе растворителя, соответствующем критической точке растворения, при всех концентрациях полимера, звенья его молекул способны обмениваться местами с молекулами

растворителя так же мало, как и в бесконечно разбавленных растворах, т. е. самостоятельное движение звеньев (субмолекул) в этом случае, неизвестно почему, ничтожно и не влияет на осмотическое давление раствора, что приводит к практической применимости уравнения Вант-Гоффа. Между тем, отсутствие свободы движения субмолекул объяснимо, если принять во внимание, что в «худшем» из растворителей, каковым является состав его, соответствующий критической точке растворения, большинство молекул полимера должно быть ассоциировано. Для объяснения же постоянства p/c и соответствия его величине p/c при бесконечном разведении растворов в других растворителях требуется еще добавочное предположение, высказанное нами ранее (35) относительно разного характера изменения p/c с концентрацией в хороших и плохих растворителях. А именно: в плохих растворителях и, в частности, в составах, соответствующих критической точке растворения, структура ассоциатов, изменяющихся по величине с концентрацией, остается неизменной и максимально уплотненной, так что ассоциация не приводит к увеличению иммобилизованного объема растворителя, приходящегося на одну молекулу, входящую в ассоциат.

Что касается более высоких значений p/c , найденных Добри для растворов, находящихся в равновесии с «коасерватом» в условиях худшей растворимости (в опытах Добри, при малых содержаниях спирта), то таковые легко объясняются содержанием в растворе низших фракций, тогда как в «коасерват» переходят высшие.

9. ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Одним из косвенных, но весьма убедительных показателей внутренней структуры зольей высокополимеров является характер их коагуляции при разбавлении зольей «нерастворителями». В отношении ряда систем мною в свое время было установлено (4,6), что добавление нерастворителя к лиофильному золью, в зависимости от его концентрации, вызывает образование либо студневых осадков, либо субмикроскопических, либо (при достаточно низких исходных концентрациях) амикроскопических зольей. Было установлено также, что предельная концентрация исходного раствора, при которой добавление нерастворителя вызывает образование субмикроскопического золя, зависит от степени полимеризации высокополимера, чем выше последняя, тем ниже должна быть исходная концентрация раствора, чтобы образовался не студневый осадок, а лиофобный золь.

Более подробные ультрамикроскопические и нефелометрические исследования водных золей нитроцеллюлозы (40) показали, что зависимость степени дисперсности лиофобных частиц от исходной (до десольватации) концентрации ацетозолей нитроцеллюлозы выражается плавными кривыми, переходящими в прямые параллельные оси абсцисс для исходных концентраций ацетозолей от 0,2—0,1% и ниже; подтвердилась также ранее найденная зависимость между степенью дисперсности золей и степенью полимеризации молекул полимера.

Конечно, нельзя предполагать, что при десольватации фиксируется та степень дисперсности, которая имела место в лиофильном золе до добавления нерастворителя. Но, повидимому, быстро протекающий процесс десольватации при смешении растворов нитроцеллюлозы с избытком нерастворителя не допускает значительного агрегирования частиц, приобретающих при этом достаточно высокий электрокинетический потенциал, что было показано в свое время Гликманом и Медведковым (10). Во всяком случае, степень дисперсности образующихся лиофобных золей если и не вполне соответствует степени ассоциации молекул нитроцеллюлозы в исходных ацетоновых растворах, то может служить качественной характеристикой состояния ассоциации в этих растворах.

Из достаточно разбавленных растворов (ниже 0,1—0,2%), в которых молекулы практически оказываются неассоциированными, получают предельно высокодисперсные золи, размер частиц которых не зависит от исходной концентрации раствора. В более концентрированных растворах существуют группы частиц—ассоциаты, размер которых зависит от степени полимеризации нитроцеллюлозы и ее концентрации.

Однако такой зависимости мы не могли обнаружить для некоторых других золей: например, бензилцеллюлозы, получаемого из ее ацетозоля при смешении со спиртом, и канифоли, получаемого из спиртового ее раствора при добавлении воды. Средний размер частиц в этих лиофобных золях оказался значительно большим, нежели в водных золях нитроцеллюлозы, главное, совершенно не зависящим от исходной концентрации лиофильного золя, т. е. при всех исходных концентрациях одинаковым.

Луаселер и Шмиц (41), а затем Бутарик и Англад-Туван (42) изучили влияние поверхностно-активных веществ (мыл, амилацетата, ментола и др.) на оптически характеризуемую степень дисперсности золей некоторых смол (гуттаперча, гуммигут, мастика) и показали, что изменяя поверхностную энер-

гию, можно получить частицы любого диаметра от десятков до нескольких тысяч ангстрем: размер частиц зависит от содержания поверхностно активного вещества и соответствует поверхности, которая, согласно расчету, может быть покрыта молекулами. Рене Одибер (43) применил теорию Дебая-Хюккеля для оценки поверхностных электро-химических явлений в золях мастики, гуммигута, сернистого мышьяка и гидрата окиси железа, и вычислил размеры частиц в этих золях. В отличие от этих систем, золи нитроцеллюлозы оказываются устойчивыми при гораздо более высокой степени дисперсности, без каких-либо добавок, но, очевидно, благодаря содержанию в самой нитроцеллюлозе примесей, создающих при лиофобизации системы заряд на поверхности частиц. Это именно обстоятельство, т. е. создаваемая сразу при образовании даже наиболее высокодисперсной лиофобной системы ее устойчивость против агрегации, дает возможность наблюдать изученную нами зависимость размера лиофобных частиц от степени ассоциации молекул нитроцеллюлозы в исходных растворах. Возможно, что ассоциация молекул бензилцеллюлозы также определяет величину первоначально образующихся частиц лиофобного золя, но при малом различии в полярности спирта и ацетона, вследствие неполной десольватации бензилцеллюлозы, или при недостатке поверхностно-активных веществ в этих системах, первоначальные частицы, тотчас после образования, агрегируют, и размер наблюдаемых нами частиц определяется уже другими факторами.

Зависимость между размерами лиофобизированных частиц и степенью полимеризации высокополимера недавно была подтверждена прямыми наблюдениями в электронном микроскопе (Гамбреус и Ренби, 1945 (44)). Авторы исследовали лиофобные золи, полученные при добавлении воды к 0,02% ацетоновым растворам нитроцеллюлозы. К сожалению, добавление воды производилось всегда медленно, так что нельзя знать, каков был бы размер частиц при быстрой их лиофобизации. Но в этих опытах было установлено различие частиц, получаемых из золей высокополимерных нитроцеллюлоз и нитроцеллюлоз среднего молекулярного веса: в первом случае частицы представляли собой клочки и комочки неопределенной формы и величины; во-втором, они имели вид мицелл одного размера — около 2000 ангстрем в длину и 100 ангстрем в ширину, что соответствует пучку из 200 параллельных цепей, каждая из которых содержит до 100 звеньев целлюлозы.

Наиболее убедительным прямым доказательством поли-

дисперсности лиофильных зелей высокополимеров могут служить наши опыты по фракционированию их путем разделения лиофобизированных частиц разной степени дисперсности (40).

Все существующие методы фракционирования высокополимеров основаны на одном принципе: отделения растворимых от нерастворимых в данной среде при данной температуре полимеров. Отсюда и все варианты методики фракционирования, которые сводятся к незначительным изменениям состава среды или, при постоянном составе среды, к изменению температуры.

Но коль скоро мы считаем любой раствор высокополимера (кроме предельно разбавленного) двухфазной системой, в которой ассоциаты представляют собой не беспорядочные «рои» несвязанных друг с другом какими-либо особыми силами, и только прилежащих молекул (формулировка Мейера), а особое высокодисперсное состояние твердой фазы, находящейся в равновесии с растворителем (8), возможен другой принципиально новый метод фракционирования. Он основан на отделении этой твердой фазы, т. е. ассоциатов, от остальной части раствора. Состав ассоциатов должен отличаться от молекулярно диспергированной части полимера более высокой степенью полимеризации образующих ассоциаты молекул. Ибо хотя система: ассоциаты — молекулярная дисперсия находится в состоянии гетерогенного динамического равновесия и даже в большей степени может считаться термодинамически устойчивой, нежели система: насыщенный раствор — мелкокристаллический осадок, но в состав ассоциатов должны входить главным образом наиболее высокополимеризованные молекулы, обладающие более высокой энергией коhesии, тогда как среди единичных парных, тройных молекул должны преобладать менее высоко полимеризованные.

Такое состояние гетерогенного равновесия в «растворах» высокополимеров достигается не всегда достаточно быстро.

Известно, например, что вязкость свежеприготовленных растворов нитроцеллюлозы постепенно понижается и только спустя несколько дней достигает постоянства. В течение этого времени, вероятно, происходит перегруппировка молекул; в результате непрерывного обмена «подбор» в ассоциаты более высокополимерных. В одной из старых работ Гликмана (6) приведены данные о постепенном понижении вязкости растворов бензилцеллюлозы, после разбавления более концентрированных растворов, в которых состояние равновесия уже было достигнуто. Надо полагать, что и здесь имеет место аналогичное явление «подбора».

Выше мы показали, что при быстрой лиофобизации зелей высокополимеров в известной мере фиксируется исходное структурное состояние растворов. Поэтому, если принять только что формулированное нами положение о характере и составе ассоциатов, то в образующемся при лиофобизации полидисперсном зеле более крупные частицы должны представлять собой более высокополимерную фракцию. Это можно было бы доказать, произведя осаждение зеля в ультрацентрифуге. Возможен, однако, и более доступный метод.

Если подобрать исходную концентрацию раствора высокополимера так, чтобы при добавлении нерастворителя наряду с лиофобным зелем образовалось и некоторое количество макроскопических частиц, образующих хлопья, а затем студневый осадок или пенку, то эти макроскопические образования могут быть легко отделены от остальной дисперсии, сухой остаток которой так же, как и полученная фракция, могут быть подвергнуты дальнейшему фракционированию аналогичным методом из растворов соответствующих концентраций.

Произведенные нами опыты (40) подтвердили правильность этих соображений. Путем повторного отделения «пенок» от лиофобных зелей нам действительно удавалось получить по нескольку фракций нитроцеллюлозы, довольно значительно различающихся по внутренней вязкости.

Кафедра коллоидной химии СГУ.

Поступила в редакцию
26 декабря 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freundlich H., *Kapillarchemie*, В. II (1932).
2. Думанский А. Лиофильность дисперсных систем, 1940, стр. 159.
3. Веймарн П. К учению о состояниях материи, СПб, 1910.
4. Гликман С. *Журн. Физ. Хим.* 5, 886 (1934); *Journ. Chim. Phys.* 31, 458 (1934).
5. Папков С., Каргин В. и Роговин З. *Журн. Физ. Хим.*, 10, 607 (1937).
6. Гликман С. *Kunststoffe* 25, 25, 120 (1935); *Kolloid Zeitschrift* 76, 84 (1936); Докт. диссерт. 1937. *Журн. Физ. Хим.* 11, 492, 519, 678, 825 (1938); 12, 82 (1938); *Колл. Ж.*, 6 (1940); 6, 421 (1940); *Acta Physicochim.* 13, 379 (1940).
7. Каргин В., Роговин З. и Тагер А. *Колл. Ж.*, 7, 509 (1941).
8. Гликман С. *Kolloid Ztschr.* 76, 84 (1936); *журн. Физ. Хим.* 11, 492 (1938).

9. Гликман С. Колл. Ж., 6, 421 (1940); Acta Physicochim. 13, 379 (1940).
10. Гликман С. и Медведков Е., Колл. Ж. 1, вып. 2, 3 (1935); Journ. Chim. Phys. 33, 150 (1936).
11. Липатов С. Успехи химии, 4, 934 (1935).
12. London, Trans. Faraday Soc. (1937).
13. Mark H. Physical Chemistry of high polymeric systems, 1942 p. 100.
14. Липатов С. Высокополимерные соединения, 1943.
15. Duclaux J. Etat colloidal de la cellulose et des ces dérivés. Rapp. X conf. chim. (1930).
16. Гликман С. Журн. Физ. Хим., 11, 678 (1938).
17. Каргин В. и Папков С. Журн. Физ. Хим. 7, 483 (1936).
18. Neuman. Trans. Faraday Soc. 31, 846 (1935); 32, 483 (1936).
19. Bungenberg de Jong H., Kruijt H. Koll. Ztschr. 50, 39 (1930).
20. Гликман С. Журн. Прикл. хим. 4, 1041 (1931); Koll. Ztschr. 55, 64 (1931); 57, 330 (1931).
21. Думанский А. и Гранская Т. Колл. ж. 4, 291 (1938).
22. Гранская Т. и Калитеевская А. Колл. ж., 6, 145 (1940).
23. Stuewer R. J. Phys. chem. 42, 305 (1938).
24. Гликман С. Колл. ж., 6, 925 (1940).
25. Гликман С., Миндлин С. Пластич. массы (1933), № 4, стр. 11; журн. Физ. Хим. 11 (1938).
26. Stanford, Gordy, J. Am. chem. Soc. 62, 1247 (1940).
27. Тагер А. и Каргин В. Журн. Физ. Хим. 15, 1036, (1941).
28. Липатов. Высокополимерные соединения, 1943, стр. 78.
29. Meyer K. Van der Wyk, Helv. Chim. Acta, 20, 1321, (1937).
30. Hartley G., Aqueous solutions of paraffin chain salts, Paris, 1936.
31. Obogi P., Broda E. Koll. Ztschr 69, 172 (1934).
32. Гликман С. Журн. Прикл. хим. 4, 1041 (1931); журн. Физ. хим., 14, 678, (1938).
33. Herzog R., Spurlin H. Z. Phys. chem. A. Bodenstein Festb. 239 (1931).
34. Hess K. Ulmann M. Ber., 60, 1427 (1936).
35. Гликман С. Журн. Физ. хим., 12, 81 (1938).
36. Каргин В., Роговин З., Папков С., Тагер А. Журн. Физ. хим., 10, 607 (1937); 15, 1029 (1941).
37. Dobry A., J. Chim. Phys. 35, 387 (1938); 36, 102, 296 (1939); 42, 92, 108 (1945).

38. Гликман С. Журн. Физ. хим. 11, 825 (1938).
39. Flory P. J. Chem. Phys. 9, 660 (1941); Huggins M., J. Am. Chem. Soc. 64, 1712 (1942).
40. Гликман С. и Комарова Л. Коллоидный журнал, т. 10, № 3, 1948.
41. Loiseleur J. Schmitz R, C. R. Soc. Biol. 132, 435 (1939). 9, 154 (1942).
42. Boutaric A., Anglade-Thévent. Bull. Soc. chim.
43. René Audubert. Trans. Faraday Soc. 36, 144 (1940).
44. Hambræus G., Ranbi B., Nature, 155, 187 (1946).

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКАНОВ *

За время Великой Отечественной войны улучшились летные качества боевых и транспортных самолетов: скорость, дальность полета, высотность, грузоподъемность, маневренность и т. д. Война внесла новое в технологию авиастроения; не останавливаясь на многом существенном, представляющем интерес для специалиста, отметим лишь, что авиастроение освоило поточный метод производства, причем все новейшие достижения последних лет массового производства были использованы авиапромышленностью и, в частности, авиастроительной.

Широкое применение пассажирского и грузового авиационного транспорта немислимо без обеспечения его достаточным количеством бензина высокого качества. Несомненно, что достижения в области авиационного моторостроения тесно связаны с успехами нефтеперерабатывающей промышленности в области получения высококачественных бензинов. Не касаясь намечающихся перспектив потребления в массовом масштабе дешевого сверхстаоктанового топлива, укажем, что топливом современной войны оказалось высоко и стаоктановое топливо, состоящее в основной своей массе из алканов разветвленного строения.

Весьма значительную роль в создании мощной промышленности стаоктанового топлива сыграл ряд открытий и разработанных в последнее десятилетие синтезов. Совершенно ясно, что в послевоенный период актуальная проблема получения базисного высокооктанового бензина будет решаться

* Доложено на заседании Комитета по углеводородам Всесоюзного научно-инженерного технического общества нефтяников в г. Москве 3.VII 1945 г.

не однозначно, и наряду с бензинами столь популярного каталитического крекинга на рынке будут фигурировать и другие синтетические топлива.

I. ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ ЛЕГКОКИПЯЩИХ АЛКАНОВ. ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

Авиационные бензины, а следовательно, и содержащиеся в них алканы, кипят в интервале 30—175°. Единственным природным источником для получения кипящих в этих пределах алканов является нефть и естественный газ. Эти виды природного сырья содержат в себе и необходимые и ненужные авиатопливной промышленности алканы. Поэтому задача производственников и исследователей заключается в создании рациональной схемы и метода их разделения, а также в нахождении способа преобразования низкокачественных алканов в высокосортное топливо или другое ценное для химической промышленности сырье.

Потенциальным источником интересующих нас алканов служат как тяжелые нефтяные погоны, так и газообразные углеводороды, которые соответствующими процессами можно превратить в бензины, состоящие из алканов.

Другим основным потенциальным источником получения алканов является уголь, из которого методом деструктивной гидрогенизации или через стадию водяного газа получают бензины, состоящие, практически, полностью из алканов.

Третьим потенциальным источником является также нерудное ископаемое — сланцы.

Так как среднее содержание легких бензиновых фракций в нефти не превышает 7—9% (4), а запасы и добыча самой нефти, как видно из таблицы I, очень малы по сравнению с

Таблица I.

Сырьевые источники для получения алканов
(данные 1940 г.)

	Нефть	Уголь	Сланцы
Запасы в млн. т. (мировые)	9 000	4.000.000.000	300.000.000
Добыча годовая в млн. т. . . .	270	1 470	—?
Содержание бензина в %	7-9	—	—
Возможный выход бензина в %	85	10—25*	—
Содержание в бензинах алканов	> ок.50%	> ок.50%	ок.90**

* Метод деструктивной гидрогенизации.
** Из окиси углерода и водорода.

углем, то нужно сразу же отметить ничтожно малое наличие в природе легкокипящих алканов, не соответствующее потребности массовой авиации.

Выделяемые из нефти бензины прямой гонки не в состоянии удовлетворить спрос на авиагорючее ни в количественном, ни в качественном отношении. Я не рассматриваю частных случаев, когда территориальная сосредоточенность нефтей, богатых содержанием высокооктановым бензином, даже в условиях усиленного спроса дает возможность покрывать потребность в моторном топливе. Подобное решение не может претендовать на общность, ему можно противопоставить случаи, когда сортировка нефтей не решает проблему количества высококачественных базисных бензинов (98).

Для того, чтобы дать представление о содержащихся в недрах земли жидких низкокипящих алканах, нужно было бы располагать сведениями о запасах всех известных разведанных и неразведанных месторождений нефти и результатами их количественного анализа. Но даже такие данные сами по себе не представляли бы в настоящее время особого интереса, так как выделение индивидуальных алканов из нефтей в широком производственном масштабе пока еще не освоено, а в случае освоения все равно полностью не решало бы задачи. Поэтому практический смысл заключается в знании состава добываемых бензинов и умении превращать низкокачественные их компоненты в более ценные. По этой причине весьма важна задача качественного и количественного (структурного) определения компонентов природных бензинов.

Наиболее распространена в настоящее время химическая характеристика бензинов по «групповому химическому составу» (4) (алканы, цикланы, ароматика), но резкая разница в свойствах углеводородов, принадлежащих к одной группе, делает в наше время такую классификацию недостаточной. Как правило, бензины, богатые алканами, обладают более низкими октановыми числами, чем, например, бензины, богатые содержанием цикланов. Сопоставив это обстоятельство с тем хорошо известным фактом, что разветвленные алканы имеют высокие октановые числа, нужно допустить, что основная масса углеводородов в парафинистых бензинах представлена слабоветвленными или же n-строения алканами.

Успехи в деле анализа (6, 46, 2, 77) углеводородных смесей, в частности в области ректификации (51, 94), обогатили за последнее десятилетие наши познания о строении

алканов, входящих в состав бензинов прямой гонки. Действительно, оказалось, что алканы бензиновых фракций нефти в подавляющем количестве состоят из соединений с одной метильной группой в цепи и алканов нормального строения. Обнаруженные в бензинах различных месторождений более разветвленные алканы встречаются в весьма небольших количествах (56).

Таблица 2.

Антидетонационные свойства некоторых индивидуальных алканов

Наименование алканов	Т-ра кипения °С	Октановое число	Степень сжатия	Повышение степ. сж. ат. орг. пр. 1 см. куб. ТЭС на 1 град.
Н. пентан	36,08	61	3,8	0,5
Изопентан	27,95	89	5,7	0,95
Неопентан	9,45	83	—	—
Н. гексан	68,8	25	3,3	0,2
2 и 3—метилпентаны . . .	60,69	74	—	—
2, 3—диметилбутаны . . .	58	95	—	—
Неогексан	49,7	93	—	—
Н. гептан	98,4	0	2,8	0,2
2, 4—диметилпентан	80,8	82	5	0,8
2, 2, 3—триметилбутан . .	81	101	—	—
2, 2, 4—триметилпентан . .	99,2	100	7,7	2,2
Норм. нонан	155	-28	—	—

Из табл. 2 видно, что если головные фракции парафинистых бензинов могут обладать относительно высоким октановым числом за счет пентанов и изогексанов, то средние и хвостовые фракции должны иметь более низкие октановые числа, главным образом за счет алканов нормального строения. Приходится констатировать, что одно лишь удаление центров детонации (алканы n-строения) из природного парафинистого бензина не позволит получить топливо с октановыми числами 85—90—100.

Следовательно, проблема полноценной научно-обоснованной переработки бензиновых фракций заключается не в сор-

Таблица 3.

Мировое потребление бензина в процентах на добывающую нефть

Годы	1913	1918	1930	1941
Процент	14	21	37	39

тировке нефтей, а в повышении антидетонационных свойств природных бензинов путем химической переработки.

Рассматривая возможность получения алканов из высших нефтяных погонов, можно сказать, что увеличение выхода бензина в расчете на добываемую нефть достигнуто за последние 20 лет двумя основными процессами: вначале — термическим, а затем и каталитическим крекингом.

В табл. 3 показан рост отбора бензиновых фракций от нефтей за ряд последних лет. Отметим, что теперь наибольшие количества сжигаемых в моторах бензинов, приходятся на долю крекинг-бензина, а также на синтетическое топливо, получаемое из побочных газообразных продуктов—его производства.

Не вдаваясь в разбор химии крекинг-процессов, мы ограничимся в отношении бензинов термического крекинга ссылкой на работу Макарова и Агафонова (1), где они пишут, что «Бензины обычного крекинга после гидростабилизации по своему характеру близки к бензинам прямой гонки из парафинистых нефтей». Значит, алканы, содержащиеся в предельной части крекинг-бензина, по своему характеру тождественны алканам бензинов прямой гонки. Углеродные скелеты алкенов КБ также сходны с углеродными скелетами алканов, находящихся в бензинах прямой гонки. Поэтому сказанное мною выше по поводу целесообразности химической переработки бензиновых фракций нефтей, надо полагать, справедливо и для бензинов термического крекинга.

Сырьем как для каталитического крекинга, так и для термического служат нефтяные дистиллаты. Интересующихся вопросами каталитического крекинга мы отсылаем к соответствующей обзорной литературе (7, 31а, 34б, 87). Здесь же отметим, что каталитические крекинг-бензины в основном состоят из алканов изостроения. Правда, в последних модификациях каталитический крекинг дает бензин с большим, но не преимущественным содержанием ароматики. Для сравнения обоих видов крекинга можно взять одно и то же исходное сырье, например газойль. Поэтому различие в углеродных скелетах алканов, входящих в состав термического и каталитического крекинга бензинов, позволяет предположить, наряду с другими реакциями, при каталитическом крекинге, также и изомеризационные превращения алканов, вероятно, играющие весьма существенную роль. Казалось бы, что при помощи реакции изомеризации можно улучшить качества бензинов термического крекинга, а также и парафинистых бензинов прямой гонки.

Пользуемся случаем указать, что с целью получения авиабензинов из бензинов термического крекинга в ряде научно-исследовательских институтов были проведены работы по «каталитической очистке крекинг-бензинов в присутствии алюмо-силикатных катализаторов, типичных для каталитического крекинга». Полученные таким путем бензины содержат довольно значительные количества ароматики и, сравнительно с исходным КБ, небольшое количество непредельных.

Надо полагать, что для получения авиатоплива из КБ принципиальная постановка вопроса должна быть иной: нужно поставить задачу подбора катализаторов для одновременной изомеризации алканов и алкенов. В случае благоприятного решения вопроса можно было бы получить стооктановое топливо без прибавки к нему этиловой жидкости.

Вспомним, что смешительные характеристики алкенов очень велики и превосходят в этом отношении такое раз-рекламированное топливо, как «триптан» (34а). В табл. 4 приведены смешительные характеристики некоторых алкенов.

Таблица 4.

Октановые числа и смешительные характеристики некоторых алканов и алкенов (23)

Наименование алкана	Антидетонационные свойства			
	алкены		алканы*	
	октановое число	смешительная характеристика	октановое число	смешительная характеристика
Пентен-2	80 и	107м	59м, 61м	60и
2-метилбутен-2	98 и	157и, 122м	91и, 89и	92и, 91м
Гексен-2	89 и	100и	34и, 25м	29и
4,4-диметилпентен-1	100 и	147и	93м	80и
2,4,4-триметилпентен-2	100и, 89м	144и, 133м	100м	

* Строение углеродного скелета которых соответствует углеродным скелетам алкенов, перечисленных в первой графе.

Данные табл. 4 свидетельствуют, что после изомеризации алкенов их смешительная характеристика может значительно повыситься; если в среднем ее величину принять равной 125п, то и тогда при 40-процентном содержании алкенов в КБ октановое число предельной части КБ для получения стооктанового бензина должно быть равным 83 п. Эту задачу, по крайней мере с точки зрения термодинамики, поста-

вить можно, нет оснований думать, что она не решаема. Что касается осмоления бензинов, содержащих непредельные, то его можно избежать прибавкой ингибиторов.

Переходя к бензинам деструктивной гидрогенизации углей, прежде всего следует обратить внимание на довольно высокие антидетонационные качества этого сорта топлива. Бензины, полученные двухстадийной («жидкофазной» и парофазной) гидрогенизацией угля по содержанию алканов сильно различаются между собой, в зависимости от условий процесса их получения (14) (см. табл. 5).

Судя по тому, что в среднем этого типа бензины с началом кипения 35° и концом кипения 175° характеризуются удельным весом 0,740—0,745 и октановыми числами 71—75 п (58), мы будем считать их состоящими приблизительно наполовину из алканов, т. е. характерны первый и второй образцы табл. 5.

Таблица 5.

Состав бензинов, полученных двухстадийной гидрогенизацией (4)

	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Удельный вес	0.751	0.745	0.808
Процентное содержание:			
алканов	50	37	11
цикланов	45	52	39
аренов [ароматики]	4	10	43
алкенов	1	1	2
октановое число	68	76	85

Данных о структуре алканов гидрогенизационного бензина мы не встретили в доступной нам литературе, но по групповому химическому составу типичные гидрогенизационные бензины напоминают природные, например, из беспарафиновой (старогрозненской) нефти (4).

Бензин из старогрозненской нефти: уд. вес 0,742 КК175°, алканы 44%, цикланы 45%, ароматика 11%, окт. число 58 (бензин с КК 150°).

Октановое число даже более легкого грозненского бензина значительно меньше октанового числа гидрогенизационного бензина. Если допустить, что характер нафтеннов в гидрогенизационных бензинах тот же, что и у грозненского, то

тогда алканы гидрогенизационных бензинов должны иметь значительно более разветвленную структуру. В общем же следует считать, что углеводороды, составляющие бензины деструктивной гидрогенизации, более разветвлены, чем углеводороды нефтяных бензинов и термического крекинга потому, что после гидрирования КБ имеет октановое число 60п и в то же время, по данным Добротворской (8) состоит из 49% алканов, 36% цикланов и 15% ароматики (сравни с табл. 5).

Из одной тонны каменного угля методом деструктивной гидрогенизации получают 0,6 тонны бензина*, наполовину состоящего из алканов. Этот вид весьма качественного топлива, находящегося на уровне лучших сортов бензинов прямой гонки, в аспекте последних достижений в области каталитического крекинга либо должен рассматриваться как сырье, подлежащее химической переработке, либо качество бензина деструктивной гидрогенизации должно быть улучшено (см. табл. 4, например, образец 3), но и первое и второе в известной мере связано с проблемой изомерных превращений углеводородов.

Обратимся к бензину другого типа — синтину, также получаемого на основе каменного угля, топливо, производство которого в течение мировой войны усиленно развивалось в Германии и достигло 10,5 млн. т в год (32), к проблемам получения которого в связи с намечающимся истощением запасов нефти привлечено последнее время серьезное внимание исследователей США и, наконец, которое для наших сибирских районов должно представлять актуальную проблему.

Заметим здесь же, что для получения синтина потенциальным источником и более дешевым являются естественные газы. По подсчетам американских экономистов стоимость галлона бензина, полученного на базе природного газа, должна составить 9 центов, бензин же, полученный на базе угля, стоит 19 центов.

Имеющиеся в литературе довоенные данные о синтине характеризуют его как продукт, представляющий собою смесь алканов, алкенов нормального строения и ароматики. Например, образец синтина, который нам служил в 1940 году исходным сырьем для работы по изомеризации алканов (21), выкипал в пределах 25—250° и состоял из 20,6% алкенов, 63,5% алканов и 15,9% ароматики. По данным Фирса-

* Если учесть производство водорода и энергетические потребности, из одной тонны угля можно получить только около 0,3 т бензина.

новой (38), Долгова (28), предельная часть синтина содержит лишь алканы нормального строения, Шааршмидт и Мардер (48) нашли в предельной части синтина довольно значительное количество углеводородов с третичным углеродным атомом. Нами предельная часть синтина не изучалась, но гидрированный синтин (в условиях, исключающих изомеризацию) был мною охарактеризован следующими данными: алканы 84,4%, ароматика 15,6%; около 10%, как показало исследование с помощью спектров Рамана, приходилось на долю алканов, состоящих из однозамещенных соединений, и лишь незначительная доля падала на двузамещенные (21). Возможно, что наличие разветвленных алканов в гидрогенизате было обусловлено разветвленной структурой алкенов, присутствовавших в исходном синтине. Наше сообщение на заседании НТС Института «Химгаз» (28) о нахождении в синтине углеводородов, с разветвленной структурой вызвало резкие возражения, и автору этой статьи пришлось выслушать ряд указаний «на принципиальную неприменимость катализаторов синтинового типа для реакции изомеризации» (28-б). В споре по этому вопросу нами еще тогда решительно отстаивалась та точка зрения, что нельзя отрицать генетической связи между катализаторами для синтеза синтина и катализаторами для изомеризации углеводородов. Интересно сопоставить эти высказывания с сообщением, опубликованным в 1943 г. (32) о том, что институту угля в Мюльгейме в октябре 1941 г. удалось найти условия для синтеза изобутана из водяного газа.

Кроме этого относительно свежего сведения о возможности получения непосредственно из CO и H₂ разветвленных алканов в литературе есть сообщение о каталитической очистке синтинов, значительно улучшающей их антидетонационные свойства, основой которой является изомеризация двойной связи и структурная изомеризация углеродного скелета алкенов—метод Ruhrchemie (95).

Таким образом синтины довоенного типа являлись типичным сырьем для получения индивидуальных алканов нормального строения. Относительно состава предельной части синтинов военного и послевоенного времени сведения отсутствуют, но нужно отметить определенно наметившуюся тенденцию к получению синтинов, состоящих из углеводородов разветвленного строения.

Видимо, как и в случае бензинов термического крекинга нефтяных погонов, для облагораживания синтинов «прежнего типа» и для синтеза «новых синтинов» выгоднее всего будет

подобрать катализатор, дающий оптимальные соотношения между изомеризованными алканами и изомеризованными алкенами, если, конечно, речь будет идти о топливе, состоящем из углеводородов алифатического ряда.

В заключение разбора потенциального источника получения алканов — угля, обратим внимание на то, что вся проблема синтеза современного авиатоплива на практически неограниченной каменноугольной базе теснейшим образом связана с проблемой изомеризационных превращений углеводородов, также как и получение авиатоплива из нефтей.

Несмотря на громадные и широко распространенные по земному шару запасы сланцев, из них получают незначительное количество бензинов, главным образом, методом термической обработки сланцев и сланцевых смол. Сланцевые бензины характеризуются относительно высоким октановым числом 60—75 (58-б), но зато и большим содержанием сернистых соединений и алкенов. Алканы и алкены, входящие в состав сланцевых бензинов, повидимому, имеют нормальное или слабо разветвленное строение.

Проблему гидрогенизации сланцев, сланцевых и каменноугольных дегтей, а также гидрогенизацию нефтяного низкосортного сырья оставляем без рассмотрения. Интересующихся этим вопросом отсылаем к монографии Лозового и Дьяковой (14), а также многочисленному ряду статей в журналах за последние 2—3 года.

Резюмируя, нужно отметить, что в свободном виде в природе встречаются главным образом, слабоветвленные и алканы нормального строения. Искусственные источники могут дать как алканы нормального строения, так и алканы со значительно разветвленной углеродной цепью, в зависимости от метода обработки и природы исходного сырья (потенциального источника алканов). Задача получения алканов, пригодных для сжигания в авиационных карбюраторных моторах, как из нефтяного, так и из каменноугольного и сланцевого сырья, тесно связана с синтезом и изомерными превращениями алканов.

О синтезе разветвленных алканов, осуществляемом на базе газообразных углеводородов, будет сказано дальше особо.

II. СТРОЕНИЕ АЛКАНОВ В СВЯЗИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИХ ДЛЯ СЖИГАНИЯ В МОТОРАХ

Выше мы рассмотрели источники получения алканов, обладающих температурами кипения, лежащими в пределах

выкипания бензинов. Рассматривая алканы, как компоненты бензинов, важнейшими требованиями, предъявляемыми к ним, нужно считать: высокое октановое число и хорошую приемистость к этиловой жидкости. Конечно, также принимается во внимание температура кипения — упругость пара, смешительная характеристика, температура кристаллизации и некоторые другие качества, имеющие значение при оценке алканов, как горючего.

Отметим здесь сообщение, появившееся еще в 1940 году (99) о том, что в связи с проблемой изучения процессов сгорания в моторах легко испаряемых моторных топлив, Американский нефтяной институт поручил университету штата Огайо изготовить все индивидуальные углеводороды, входящие в состав современных бензинов, каждого по 7,5 л. Работа эта, повидимому, не закончена и до сего времени, но из опубликованного видно, что антидетонационные свойства алканов не могут однозначно характеризоваться октановым числом. Например, октановое число «триптана» очень резко меняется в зависимости от условий его сжигания и поэтому не может рассматриваться как «константа углеводорода».

Широкое распространение за последние годы форсированных двигателей (с наддувом) обусловило появление нового метода оценки антидетонационных свойств топлива (метод С-3). Испытание по новому методу показало, что относительная ценность даже наиболее важных сортов алканового типа топлив, как-то: изооктана, неогексана и алкилатов — должна подвергнуться пересмотру, так как для форсированных двигателей оказались более пригодными ароматизованные топлива. Во всяком случае в настоящее время высокооктановые топлива, содержащие значительное количество разветвленных алканов, далеко еще не утратили своего значения.

В аспекте разбираемого нами вопроса изомеризации алканов особо интересно вспомнить, что октановые числа, приемистость к этиловой жидкости и упругость паров выше у разветвленных алканов, по сравнению с изомерными им алканами нормального строения (см. табл. 2). Отсюда вполне понятно тяготение к созданию новых методов переработки нефтяных дериватов в высокооктановые топлива. Этим объясняется прочно укоренившееся представление о ценности разветвленных алканов, о необходимости переформирования молекул алканов мало разветвленных в алканы более разветвленного строения. Это бесспорно верное представление в

отношении низкокипящих топлив для карбюраторных двигателей. Справедливо оно будет и для так называемых безопасных топлив. Но не нужно забывать очень важный вид моторов — дизельные моторы. Для быстроходных дизелей наилучшим топливом считается горючее, состоящее главным образом из мало разветвленных или же нормального строения алканов (58-е). Наименее пригодно топливо, богатое ароматикой. Топливо цикланового и алкенового типов занимает промежуточное положение. Поэтому горючее для дизелей, устанавливаемых на самолетах, к которому помимо относительно низкой температуры самовоспламенения, предъявляются требования и по другим показателям (температура помутнения, температура кристаллизации), состоит из смеси алканов с алкенами и другими углеводородами. Ведущим «компонентом» этого вида топлив нужно считать тяжелокипящие алканы нормального строения. Так, при оценке детонационных свойств топлива по цетеновой шкале (49) цетеновое число топлива, полученного из когазина, оказалось 100. Цетеновые числа дизельных топлив, получаемых из нефтей, колеблются в широких пределах. Лучшие сорта дизельных топлив имеют цетеновые числа 60—70 и пригодны для быстроходных дизелей. Попутно заметим, что на установках каталитического крекинга можно получить высокосортное дизельное топливо с хорошими показателями, того же порядка, что и у дизельных топлив прямой гонки (100).

Резюмируя изложенное, укажем, что как для карбюраторных, так и для дизельных моторов, требуются «индивидуализированные» топлива, состоящие из наиболее качественных алканов (относительно форсированных двигателей см. выше). Легко испаряемые и «безопасные» топлива должны содержать максимальное количество разветвленных алканов, обладающих высоким октановым числом. Топливо для быстроходных дизелей должно состоять по возможности из алканов нормального строения, обладающих большими цетеновыми числами. Следовательно, задача промышленности заключается в создании дешевых, удобных и обеспеченных сырьевой базой методов изготовления изоалкановых смесей и смесей алканов нормального строения.

III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ

В соответствии с общей целью нашей статьи, мы упомянем лишь об основных методах получения топлив, состоящих по преимуществу из алканов. Разбирать здесь этот материал подробно нецелесообразно потому, что он вошел в

учебники (31) и монографии (32а, 37а), и этому вопросу за последние годы посвящен многочисленный ряд обзоров в журналах «Успехи химии», «Нефтяная промышленность», «Industrial and Engineering Chemistry» и «World Petroleum», «Petroleum Refiner», «National Petroleum News» и др., интересующихся деталями отсылаем к перечисленной и ей подобной литературе.

В хронологическом порядке нужно считать старейшим, не применяемым теперь для производственного синтеза метод холодной серноокислотной полимеризации, позволяющей, практически, селективно, проводить полимеризацию изобутилена бутанбутиленовой фракции газов крекинга. Выделяемая из полимеров, полученных по холодному серноокислотному способу, октиленовая фракция состоит почти исключительно из бутлеровского диизобутилена, который каталитическим гидрированием в присутствии никелевого катализатора может быть переведен в «изооктан» весьма высокой степени чистоты (54). По этому методу готовится эталонный изооктан для моторных испытательных станций.

Процессы горячей серноокислотной полимеризации и фосфорноокислотной полимеризации дают полимеры, октиленовая фракция которых состоит из «кополимеров»; после гидрогенизации из этой октиленовой фракции получают технический «изооктан» с октановым числом 91—95. Строение алканов, входящих в «изооктан», видимо, одно и то же для обоих видов полимеризации, но количественные соотношения разнятся как для изооктана, полученного по одному и тому же методу, но на разных режимах, так и для случая получения по обоим вариантам (29).

В настоящее время основным способом изготовления изоалканов в количествах, измеряемых миллионами тонн, нужно считать алкилирование изобутана бутиленами в присутствии серной кислоты. В годы войны разработан еще новый способ алкилирования изобутана бутиленами и пропиленом в присутствии фтористого водорода (9а) и, как будто, хлористого алюминия. Алкилаты состоят практически исключительно из алканов сильно разветвленного строения, выкипающих в пределах кипения авиационных бензинов, и характеризуются высоким (90—98 п) октановым числом.

Технически разработан способ термического алкилирования изобутана этиленом и по нему в небольшом масштабе изготавливается неогексан.

Осуществлено алкилирование пропана этиленом, но способ не получил промышленного распространения.

Сообщение о получении триптана алкилированием изобутана над $AlCl_3$ полагаю сомнительным, о значимости этого синтеза на основании опубликованных литературных данных трудно сделать какие бы то ни было выводы (34-а).

Известны работы, посвященные алкилированию изобутана амиленами, а также изопентана различными алкенами.

Таким образом, в данное время основным методом получения синтетических алканов на базе газообразных углеводородов является одноступенчатый метод алкилирования и, во вторую очередь, двухступенчатый метод полимеризации с последующим гидрированием полимерпродукта. Эти способы реализуются в Союзе. О необеспеченности сырьевой базой процесса алкилирования сейчас говорить, быть может, и преждевременно, особенно имея в виду развитие у нас в Союзе промышленности каталитического крекинга, в газах которого содержится значительное количество изобутана. Но и в газах каталитического крекинга, равно как и в газах стабилизации и термического крекинга, одновременно присутствует в таких же и даже больших количествах нормальный бутан, который в рационально построенной нефтеперерабатывающей промышленности должен подвергаться либо дегидрированию, либо изомеризации, а вернее всего — и тому и другому.

IV. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ, КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ СИНТЕЗА РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ

В прошлом столетии Фридель, Горже (62) обнаружили значительное количество изобутанов в газах крекинга н. гексана, проведенного в присутствии хлористого алюминия. В 1916 г. Фридман (63) наблюдал термическую изомеризацию н. октана при длительном нагревании в запаянной трубке. В этом же году Пикте сообщил, что газы крекинга с хлористым алюминием нефтяных погонов состоят почти из одного изобутана. Следовательно, изомерные термические и каталитические превращения алканов известны давно. Обзор многочисленных исследований реакции изомеризации алканов можно найти в монографиях Кренцлейна (12), Добрянского (8), Эглоффа с сотрудниками (59, 57), Э. Уйллсон (96).

Для нас важен сам факт давней известности реакции изо-

меризации. Однако этот вид превращения сравнительно мало популярен и в солидных курсах органической химии ему почти не уделяется места. Это вполне понятно, потому что изомеризация алканов до самого последнего времени не имела никакого практического применения. До 1930 года различными авторами были описаны, и то недостаточно подробно, свойства немногочисленных членов гомологического ряда алканов, а о их поведении в моторах при сжигании имелись весьма недостаточные представления. И только с того времени — 1920—30 гг. — как была установлена связь между структурой и антидетонационными свойствами углеводородов, а особенно с момента опубликования работы Эдгара об антидетонационных свойствах смесей изооктана с гептаном, появились в печати статьи, описывавшие синтез и интересующие нефтяную промышленность свойства разветвленных алканов. Можно считать, что начиная с указанного времени внимание многочисленных научных работников, инженеров-технологов приковывается к реакциям изомеризации алканов.

В первую очередь количественно изучаются легко идущие реакции изомеризации бутанов и пентанов. Определяются максимальные глубины превращения, находятся равновесные концентрации, изучается их зависимость от температуры. Большое внимание уделяется накоплению различных термодинамических данных. Оказалось, что при низких температурах 80—180°C в присутствии катализатора можно основную массу 60—75% бутана или пентана превратить в изобутан, изопентан, при том довольно быстро, т. е. реакция может идти с приемлемыми скоростями для препаративного и промышленного синтеза.

Экспериментальное изучение равновесия реакции изомеризации нормального бутана и нормального пентана и термодинамические расчеты для гексанов, гептанов и октанов, выдвинули реакцию изомеризации алканов как новый перспективный метод синтеза разветвленных насыщенных углеводородов, а колоссальные, как мы видели выше, источники алканов, естественно, придали этому виду синтеза актуальнейший характер. К сожалению, актуальность изомерных превращений алканов и их перспективность, а также значение этого вида реакции для различных эксплуатируемых промышленностью процессов получения синтетических топлив недостаточно оценивается работниками нашей нефтяной промышленности. По этой причине мы остановимся здесь на вопросе, содержание которого — на первый взгляд — для большинства наших нефтяников не представляет ничего нового.

V. КРАТКИЙ ОБЗОР РАБОТ ПО ИЗОМЕРИЗАЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АЛКАНОВ

Выше нами отмечено существование ряда подробных систематических обзоров, посвященных реакции изомеризации углеводородов и в частности алканов (57, 59, 96).

Наиболее полные данные по экспериментальному изучению равновесия реакции изомеризации бутанов и пентанов в паровой и жидкой фазе мы находим в работах Молдавского (16, 17) и Шунта (84). В позже опубликованной работе Фроста (40) приведены рассчитанные константы равновесия этих реакций, прокорректированные экспериментальными данными. На рис. 1—8 и в табл. 6 показаны температурные области «оптимальных концентраций» разветвленных углеводородов в реакционной смеси. Так как при температурах, соответствующих этим «оптимальным концентрациям», реакция практически не идет в присутствии хлористого алюминия и других известных катализаторов, то большой интерес представляют температуры порядка 100—200°C. На рис. 1—3 видно, что равновесные концентрации при этих температурах довольно велики, если к этому добавить, что практически достижимая полнота реакции составляет от равновесной концентрации 70—80%, то нужно признать величину возможной конверсии углеводородов нормального строения и изостроения достаточно большой, чтобы она представляла интерес для промышленности.

Таблица 6.

Равновесные концентрации алканов

Название алканов	Температура в °K									
	298	300	400	450	500	600	800	1000		
Н. пентан	—	—	4,1	4,2	14,9	19,8	23,8	30,9	38,1	42,6
Изопентан	—	—	25,8	26,1	50,7	55,4	58,4	57,6	56,3	53,7
Неопентан	—	—	70,1	69,7	34,4	24,8	17,8	11,5	5,6	3,7
Н. гексан	—	—	1,3	1,4	6	9,4	12,6	18,5	26,0	30,7
2-метилпентан	—	—	7,1	7,0	16,4	20,6	23,6	26,8	28,2	27,3
3-метилпентан	—	—	2,5	2,5	7,6	10,0	12,0	15,1	18,2	19,9
2,2-диметилбутан	—	—	83,5	83,8	60,7	49,9	41,3	29,3	18,0	13,2
2,3-диметилбутан	—	—	5,6	5,3	9,2	10,1	10,5	10,3	9,6	8,9
Н. гептан	—	—	0,89	—	3,13	4,74	6,32	9,25	14,1	17,6
2-метилгексан	—	—	6,74	—	11,53	13,61	15,18	16,35	17,5	18,3
3-метилгексан	—	—	5,55	—	12,12	15,0	18,6	21,8	26,1	28,55
3-этилпентан	—	—	0,44	—	1,25	1,7	2,4	2,7	3,52	3,93

Название алканов	Температура в °К									
			298	300	400	450	500	600	800	1000
2, 2-диметилпентан	—	—	30,2	—	14,84	12,24	9,68	6,84	4,37	3,26
2, 3-диметилпентан	—	—	26,8	—	20,35	30,1	27,6	26,6	21,9	18,3
2, 4-диметилпентан	—	—	8,95	—	7,73	7,65	6,9	5,55	4,23	3,59
3, 3-диметилпентан	—	—	10,03	—	9,9	9,2	8,67	7,4	6,06	4,7
2, 2—3-триметилбутан	—	—	10,34	—	6,57	5,55	4,68	3,51	2,4	1,88
Н. октан	—	—	—	0,096	1,17	—	3,51	6,33	—	—
2-метилгептан	—	—	—	0,52	3,17	—	6,25	8,55	—	—
3-метилгептан	—	—	—	0,42	3,17	—	7,72	11,26	—	—
4-метилгептан	—	—	—	0,19	1,48	—	3,43	5,45	—	—
3-этилгексан	—	—	—	0,17	1,49	—	3,76	5,9	—	—
2, 2-диметилгексан	—	—	—	3,77	6,0	—	5,98	5,13	—	—
2, 3-диметилгексан	—	—	—	0,91	3,52	—	5,2	5,9	—	—
2, 4-диметилгексан	—	—	—	1,13	4,23	—	6,39	7,28	—	—
2, 5-диметилгексан	—	—	—	1,32	4,0	—	5,08	5,13	—	—
3, 3-диметилгексан	—	—	—	0,84	2,7	—	3,69	3,92	—	—
3, 4-диметилгексан	—	—	—	0,11	0,6	—	1,05	1,39	—	—
2-метил—3-этилпентан	—	—	—	0,33	1,49	—	2,49	3,04	—	—
2-метил—3-этилпентан	—	—	—	0,33	1,15	—	1,65	1,83	—	—
2, 2, 3-триметилпентан	—	—	—	8,95	10,92	—	8,07	5,9	—	—
2, 3, 4-триметилпентан	—	—	—	23,5	22,45	—	14,75	9,55	—	—
2, 3, 3-триметилпентан	—	—	—	5,28	9,27	—	8,43	6,77	—	—
2, 3, 4-триметилпентан	—	—	—	2,35	4,82	—	6,0	4,31	—	—
2, 2, 3, 3-тетраметилбутан	—	—	—	50,6	18,5	—	6,25	2,73	—	—
	100°	200°	—	300°	400°	450°	500°	600°	800°	—
Н-бутан	0,02	3,15	—	15,4	32,9	36,5	46,2	50,2	61,3	—
Изобутан	99,58	96,85	—	84,6	67,1	63,5	53,8	49,8	38,7	—

Трудности промышленного оформления реакции изомеризации нормального бутана и н. пентана заключаются в изготовлении твердого катализатора — хлористый алюминий на носителе, — пригодного для эксплуатации в установках проточного типа.

Молдавский и Низовкина (16, 17), описывая изомеризацию в паровой фазе нормального бутана, отмечают, что при температуре 180° наблюдалась сильная возгонка хлористого алюминия. Хлористый алюминий на носителе не должен «лететь», а если и не удается избежать возгонки, то она должна протекать в самой слабой степени. Не всегда при работе с хлористым алюминием удается получать воспроизводимые результаты, следовательно, нужна методика приготовления воспроизводимого катализатора. Катализатор не должен вызывать побочных реакций и в то же время должен быть достаточно эффективным, т. е. нужно, чтобы в единицу времени предалось требуемое количество н. бутана в изобутан или пентана в изопентан; по моим сведениям, скорость превращения составляет 300—600 г/час на литр катализатора.

Изомеризация C₄, C₅ над подобными твердыми катализаторами описана в ряде патентов (69). Уже в одном из старых патентов (498463 5/V 37. Бр. П.) сообщается о времени контакта при изомеризации пентана, равном 0,5—3,5 часа, температурах 100—200°C, промотировании хлористого алюминия на носителе хлористым водородом и о рисайклинге непревращенного пентана. К моменту выдачи этого патента в многочисленных статьях уже были описаны лабораторные опыты по изомеризации нормального бутана и нормального пентана. В лабораторном масштабе изомеризация не представляла трудностей и была проведена во многих странах. Суть всех последующих патентов сводилась к патентованию: методов приготовления катализатора для работы в проточной системе, технологической схемы и режимов работы найденного катализатора. Проблема приготовления твердых катализаторов, судя по литературным данным, решена для C₄—C₆ в США (69, 59). В опубликованных работах меньше всего можно найти сведений о наиболее существенном — о катализаторе и деталях процесса.

Как на один из примеров возможного улучшения процесса изомеризации, можно указать на то, что Молдавскому (17), Глазбруку, Филиппсу, Ловелу (64), Монтгомери, Этир, Франку (76) не удалось в лабораторном масштабе гладко, без образования побочных продуктов, осуществить изомеризацию пентанов, а Шуиту, Хугу, Фернеусу (84) удалось это сделать,

проводя процесс в присутствии же хлористого алюминия, но под давлением водорода.

Главнейшие опубликованные работы, описывающие изомеризацию нормального бутана и нормального пентана, посвящены изучению равновесного состояния в относительно узкой области температур 25—200° в присутствии хлористого и бромистого алюминия. Экспериментальное изучение равновесия реакции изомеризации алканов, начиная с гексана и выше, не проведено в должной мере до сего времени. В литературе имеются описания ряда исследований по термической и каталитической изомеризации гексанов, нормального гептана, нормального октана (30, 18, 19, 71, 35, 49 см., также цитированную выше литературу). Но ни одному из авторов не удалось без побочных реакций осуществить изомеризацию алканов. Поэтому особый интерес возбудила работа Шунта и соавторов, опубликованная в 1940 г. В этой работе описывалась идущая почти без побочных реакций изомеризация нормальных алканов в присутствии хлористого алюминия, промотированного хлористым водородом, под давлением 30 атм. водорода. В этой же работе имеется ссылка на итальянский патент ван-Пески 375753 на проведение реакции изомеризации алканов под давлением водорода и выражается благодарность автору патента «За неослабный интерес в работе и за сделанные им ценные указания». К сожалению, нам не удалось достать оригинальный текст патента. В цитированной работе не сообщалось о принципиально новом факте, так как еще в 1935 году Петров, Мещеряков, Андреев (82), поставившие себе задачу—установить возможность проведения реакции изомеризации алканов без побочной реакции, показали, что в присутствии хлористого алюминия, хлористого цинка под давлением водорода можно гладко провести изомеризацию. Правда, глубина изомеризации, полученная ими, была несколько мала 8—27%, но заслуживает быть отмеченным, что реакция проводилась при сравнительно высоких температурах 220—400°, т. е. в условиях, благоприятных для образования побочных продуктов.

Шунт, Хуг, Фернеус (84) описали глубоко протекающую изомеризацию нормального гексана и его изомеров в присутствии хлористого алюминия. В табл. 7 приведены данные, заимствованные из их работы. При изомеризации нормального гексана авторы получили выход его изомеров около 60%. При изомеризации—2,3—диметилбутана выход составил не менее 70% изомеров. В этих же условиях глубина изомеризации 2—метилпентана возможно меньше, но так как авторы не расшифровывают состава полученных ими метилпентанов, то

нельзя сделать окончательного вывода по поводу полученного ими изомеризата. Авторы, противопоставляя свои наблюдения утверждению Монтгомери об устойчивости неопентана в присутствии бромистого алюминия, указывают на очевидную трудность изомеризации алканов с неогруппой в цепи.

Таблица 7.

Изомеризация гексана и его изомеров
(по Шунту, Хугу, Фернеусу)

Исходный углеводород	Процент гексановой фракции в продукте реакции	Состав гексановой фракции продукта реакции			Примечание
		Н. гексан	метил-пентаны	диметил-бутаны	
Н.-гексан	93	35	52	13	Давление Нз—равлич. т-ра 800С, время 16 час. происходит крекинг
2-метилпентан . .	97	—	88	12	
2,2-диметилбутан .	80	изомеризации нет.			
2,3-диметилбутан .	95	4	68	28	

В 1940 г. нами была проведена работа (21) по изомеризации нормального гексана, нормального гептана, нормального октана над сплавами хлористого алюминия с солями других металлов. Изомеризация проводилась под давлением водорода. В таблице 8 сопоставлены данные по изомеризации нормального гексана и нормального гептана, полученные различными исследователями. При изомеризации гексана наименьшее количество побочных продуктов (7%) получено Шунтом, Хугом и Фернеусом, наибольшее (34,6%) Оболенцевым. Состав гексановой фракции изомеризата дает другую картину, наибольшее количество изогексанов у Оболенцева, примерно такой же порядок цифр у Шунта с соавторами и наименьшее содержание изомеров у Молдавского.

Отмечу здесь, что было получено в изомеризате двузамещенных больше в три раза, чем Шунтом, причем на 85% полученные мною двузамещенные состояли из неогексана. Если обратиться к таблице 7, то не приходится удивляться довольно значительному количеству побочных продуктов, полученных мною, несмотря на то, что изомеризация проводилась под давлением водорода. Это объясняется тем, что образовавшийся неогексан крекировался. Можно предположить, что изомеризация нормального гексана предшествует расщеплению (крекингу). Если это предположение верно, то количество фактически превращенного в изомерные продукты нормального гексана в наших опытах было больше, чем у Шунта, Хуга и

Фернеуса. Здесь же приведем их сообщение о том, что оптимальное давление водорода, препятствующее реакции распада, не одинаково для различных изомеризуемых гексанов. Не исключено поэтому, что возможен подбор оптимального давления для стабилизации молекул неогексана. Вероятно тем, что нами было взято случайное давление водорода и объясняется большое количество побочных продуктов при изомеризации нормального гексана, полученных в условиях, казалось бы, исключаяющих их образование. Надо думать, что поиски условий, предохраняющих от побочных продуктов при изомеризации нормального гексана, должны увенчаться успехом. Намек на целесообразность применения для этой цели водорода можно получить при сравнении данных по изомеризации нормального гептана Битти и Калингерта (55) и Оболенцева (21) (См. табл. 8).

Таблица 8.

Изомеризация н.-гексана и н.-гептана

Исследователи	Содержание изомеров в изомеризате	Состав изомеров			Побочные прод.		Потери
		норм.	одноз.	двуз.	жидкие	газ.	
Г е к с а н							
Молдавский . . .	83	62	38	5	8	4	
Низовкина . . .							
Шунт, Хуг, Фернеус	93	35	52	13	7		
Оболенцев	65,4	29	32	39*	22,5	12,1	
Г е п т а н							
Калингерт, Битти	58,3	96,3	1,2	1,1	41,7		
Оболенцев	83,2	87,2	8,5	4,3	12,0	4,8	

Существующие взгляды относительно некоторого параллелизма между ростом молекулярного веса изомеризуемого алкана и выходом побочных продуктов реакции интересно сопоставить с тем, например, что такой углеводород, как 2, 2, 4-триметилпентан в присутствии хлористого алюминия гладко, с количественным выходом распадается на изобутан и изобутилен, распад идет значительно легче, нежели распад неогекса-

* Из них 33 процента неогексана.

на. Не исключено, что и другие гем. замещенные углеводороды хорошо крекируются в присутствии хлористого алюминия; так как углеводороды нормального строения значительно устойчивее в этом отношении, то казалось бы целесообразным возвращение к мысли, что наблюдаемые побочные реакции протекают за счет подвергшегося изомеризации исходного алкана. В табл. 9 приведены полученные нами (21) результаты при

Таблица 9

Данные об изомеризации алканов в присутствии сплавов хлористого алюминия [21]

И с х о д н ы е а л к а н ы					
Н.-гексан		Н.-гептан		Н.-октан	
С о с т а в ж и д к и х п р о д у к т о в					
Название углеводорода	Проц.	Название углеводорода	Проц.	Название углеводорода	Проц.
Пентан	1	Пентан	1	Одноз. гексан	0,6
Изопентан	3	2,2-диметилбутан	2	2,2 диметилбут.	0,4
Циклические	10	2-метилпентан	5,5	Н-гептан	3,4
Гептаны двузам.	0,5	3-метилпентан	0,5	2-метилгексан	1
Н. гептан	2,5	Н-гексан	1	3-метилгексан	0,8
2,2-диметилбутан	30	3,3- диметилпентан	0,4	2,4-диметилпентан	0,5
2,3-диметилбутан	2	2,4-диметилпент.	3,5	2-метилгептан	36,8
2-метилпентан	25	2-метилгексан	6,7	Н. октан	52,8
3-метилпентан	2	3-метилгексан	0,5	Неидентифицированные	3,0
Гексан	24	Н-гептан	77,9		
		Неидентифицированные	1,0		
С о с т а в г а з а					
Изобутан	90	Изобутан	85	Изобутан	82
Н. бутан	10	Н. бутан	15	Н.-бутан	18
Вес литра в г	2,52	Вес литра в г	2,59	Вес литра в г	2,57
Б а л а н с о п ы т о в					
Выход жидких продукт.	78,8	Выход жидк. продукт.	93,6	Выход жидк. прод.	93,9
Выход газообр. прод	12,1	Выход газообр. прод.	4,8	Выход газообр. прод.	4,6
Маслообразные прод.	9,1	Маслообразные прод.	1,6	Маслообр. продукт.	1,5
Кол. фр. С ₂ на исх.	107	Кол. фр. С ₂ на исх.	100	Кол. фр. С ₂ на исх.	103
Непрореагирова. н-С ₂	65,4	Непрореагирова. н-С ₂	83,2	Непрореаг. н-С ₂	83,6
Кол. С ₂ на превр. в жидк.	18,9	Кол. С ₂ на превр. в жидкость	73,0	Кол. С ₂ на превр. в жидкость	49,7
Выход равн. С ₂ на превр.	78,0	Выход равн. С ₂ на превращение	49,6	Выход равн. С ₂ на превращение	77,0
Выход газа на превр.	57,3	Выход газа на превращение	38,0	Выход газа на превращение	68,0
Выход газа на превр.	15	Выход газа на превращение	17,7	Выход газа на превращение	9,2

изомеризации гексана, н. гептана и н. октана в присутствии хлористого алюминия. Обращает на себя внимание небольшой процент изомеризации, а также превращения нормального гептана, по сравнению с гексаном и октаном. Так как опыты проводились в одинаковых условиях, то из наблюдаемого факта можно сделать вывод о необходимости подбора оптимальных условий проведения реакции для каждого из алканов. Возможно, что для многих алканов эти условия будут близки или одинаковы. Этот вывод имеет весьма практическое значение, например, изомеризацию синтина целесообразнее вести пофракционно, а не всего суммарного продукта.

Анализ изомеризатов показывает, что отношение — во фракциях «изомерных» исходному алкану—однозамещенных в положении 2 к однозамещенным в положении 3 равно приблизительно 12—10. Любопытно, что в гексановой фракции изомеризата нормального гептана это отношение сохраняется. Концентрация 2-метилпентана в изомеризате в два раза превышает равновесную (рис. 3). Мы склонны считать, что образование низкокипящих алканов разветвленного строения может идти за счет изомеризации продуктов распада более высокомолекулярных алканов, наряду с другими возможными путями (сравни дальше).

Из этой же таблицы видно, что алюминий хлористый, вопреки встречающимся в литературе (40) указаниям, способен катализировать превращение алканов нормального строения в гем. замещенные. Нами в 1940 г. (21) было впервые показано, что гексановая фракция изомеризата нормального гексана на одну треть состоит из неогексана. Сведения о наличии неогексана в изомеризате, получаемом исходя из смесей нормального пентана с нормальным гексаном, появились в обзорно-рекламных статьях американских авторов лишь в 1942—1943 гг., да и то без указаний количества неогексана.

Полученные нами результаты по изомеризации индивидуальных алканов сопоставлены в табл. 10 с результатами изомеризации бензиновых фракций, изомеризация проводилась над тем же катализатором, что и в случае изомеризации индивидуальных углеводородов. В одном из опытов нами было получено увеличение октанового числа в гексановой фракции бензина на 9,5 пункта. Следует сравнить эти данные, полученные нами в 1940 г. и не обратившие на себя внимания Наркомнефти с опубликованными в 1943 г. данными исследователей США, которые для пентаногексановых смесей добились повышения приблизительно на 10—12 пунктов. В последней графе этой же

таблицы приведены сведения о практической полноте реакции по октановому числу, которую мы вычислили, разделив октановое число изомеризата на октановое число равновесной смеси и помножив полученное частное на сто. Для изомеризации нормального гексана получено очень высокое значение практической полноты реакции, судя по литературным данным, большее, чем у исследователей США при изомеризации пентаногексановых смесей. Знаменательно, что несмотря на большую глубину изомеризации нормального октана, по сравнению с н. гептаном, для него практическая полнота реакции по октановому числу меньше.

Резюмируя изложенное, отметим, что изомеризация н. бутана, н. пентана и н. гексана осуществлена в производственном масштабе (78а, 101, 102). Рентабельный метод изомеризации более высокомолекулярных алканов как будто бы еще не найден, но, видимо, в этом направлении ведутся интенсивные поиски.

VI. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ

Реакции изомеризации алканов, во избежание побочных реакций, практически осуществляют при относительно низких температурах. При температуре ниже 100° они протекают очень медленно.

По мнению Э. Уилсон (96), объяснение этого факта нужно усматривать в том, что при этом типе реакции атомы меняют свое положение в молекуле, переходя от одного атома к другому. Если бы реакция протекала энергично, имела бы место опасность полного отрыва мигрирующего атома от молекулы, т. е. вместо изомеризации шел бы крекинг или дегидрогенизация. Для протекания реакции изомеризации алканов с приемлемой в промышленности скоростью необходимо применение катализаторов. Хорошо изомеризующий катализатор, пишет Уилсон,—должен вызвать одновременно изменение С-С и С-Н связей. Экспериментально доказано, что наиболее активные катализаторы обладают специфическим действием, изменяя или только С-Н или только С-С связь.

Еще в 1939 г. на съезде американского химического общества (97) выявились два принципиальных направления в поисках катализаторов для изомеризации алканов; во-первых, серьезное внимание обращено на галоидные соли различных металлов и, в первую очередь, на хлористый и бромистый алюминий. Второе направление—это поиски изомеризующих катализаторов среди окислов и сернистых соединений металлов,

способных катализировать гидрогенизацию и дегидрогенизацию.

Наконец, на этом же съезде было отмечено часто встречающееся применение катализаторов смешанного типа, сочетающих либо катализаторы одной из групп, либо обеих групп.

Остановимся несколько подробнее на катализаторе первой группы — хлористом алюминии. Работы с этим наиболее изученным и часто применяемым катализатором осложнены тем, что с ростом молекулярного веса изомеризуемого углеводорода и повышением температуры изомеризации, по данным многих исследователей, наблюдается усиление побочных реакций крекинга, полимеризации и алкилирования. Как утверждают Шуйт и Фернеус (84), им не удалось, применяя в обычных условиях хлористый алюминий для изомеризации жидких парафиновых углеводородов, начиная с нормального пентана, найти пределы температур, в которых бы реакция шла с приемлемой скоростью и не протекали бы побочные реакции.

Молдавский и Низовкина (17) также отмечают, что в отличие от бутанов, пентаны уже при низких температурах, наряду с изомеризацией, подвергаются реакциям расщепления с образованием ниже кипящих газообразных углеводородов, количество которых составляет 30—50% по весу от взятых пентаанов, кроме низкокипящих углеводородов, происходит также образование значительного количества углеводородов, кипящих выше пентанов.

Таблица 10.

Изомеризация индивидуальных алканов и узких бензиновых фракций

Именованное исходное вещество	Октановое число			Практическое значение по октановому числу в процентах
	Исходного углеводорода	Изомеризата	Изомеризата без побочных углеводородов	
Гексан	25	70	82	86
Гептан	10	15	69	20
Октан	-17	8	37	10
Фракция бензина 65—75°	55	64,4 (с 2 мл ЭЖ)	82	
" " 65—75°	55	58 (с 3 мл ЭЖ)	84	
" " 120—130°	81,5	36 (с 2 мл ЭЖ)	62	

Ипатьев В. Н. и Гроссе (71), Шуйт и соавторы (84) отмечают, что степень развития побочных реакций при изомеризации

разветвленных парафиновых углеводородов над хлористым алюминием в значительной степени зависит от структуры углеводного скелета, изомеризуемого углеводорода. Например, такие углеводороды как изооктан, неогексан не изомеризуются, но в условиях обычного проведения реакции легко крекируются.

Внимательное изучение периодической литературы и патентов показывает, что хлористый алюминий представляет собою настолько сильно действующее средство, катализирует такое количество реакций, что не может идти речи о применении его как такового для реакции изомеризации алканов от C_5 и выше с тем, чтобы скорость этих реакций могла представлять интерес для промышленности. Бромистый алюминий при изомеризации бутанов и пентанов оказался более активным, чем хлористый алюминий (64, 74, 76), при этом реакции изомеризации сопутствовали побочные в значительно меньшем количестве. Но этот реактив не привлек к себе особого внимания исследователей, отыскивавших промышленный катализатор, вероятно, потому, что если бы даже расход бромистого алюминия и составил 0,2—0,5%, на что, впрочем, пока нет обоснованных надежд, то и тогда его стоимость ложилась бы непосильным бременем на целевой продукт (изомеризат).

Имеются многочисленные указания на то, что абсолютно сухие, чистые бромистый и хлористый алюминий не применяются как катализаторы вообще и, в частности, для изомеризации алканов (10, 57, 64, 74, 85). В качестве промоторов для хлористого и бромистого алюминия, как правило, применяют хлористый и бромистый водород (10, 18, 64, 79). Способность хлористого алюминия крекировать жидкие алканы привела к тому, что применение его как изомеризующего катализатора до самого последнего времени ограничивалось изомеризацией нормального бутана. Мы говорим о промышленном использовании хлористого алюминия.

Совсем недавно некоторые исследователи (30) указывали на невозможность осуществить изомеризацию гептановой фракции бензина в присутствии бромистого и хлористого алюминия. И только в годы войны появился ряд обзорных работ (59, 69, 78), сообщавших о применении хлористого алюминия на носителе в качестве промышленного катализатора для реакций изомеризации пентагексановых фракций газовых бензинов. Незадолго до войны Шуйт с соавторами (84), Оболенцев (21) показали, что под давлением водорода в присутствии хлористого алюминия можно достаточно глубоко и гладко провести

изомеризацию гексана при относительно высоких температурах—80°. Было показано, что существует оптимум давления водорода для изомеризации каждого из индивидуальных алканов. При чрезмерно большом давлении водорода гасятся не только побочные, вредные при процессе изомеризации реакции крекинга, но и сама реакция изомеризации. Действие водорода специфично, замена его другим газом, например азотом, не дает нужного эффекта; следовательно, применение хлористого алюминия для изомеризации алканов при определенных условиях возможно без того, чтобы в заметном размере шли побочные реакции.

Уже давно отмечалось (18, 19, 21, 69), что прибавки к хлористому алюминию хлоридов других металлов, а также применение его в виде сплавов с солями других металлов,

Таблица II.

Катализатор—хлористый алюминий на носителе

Т р е г е р		П р и с а д к и		Метод нанесения хлористого алюминия
Название	Метод приготовления	Название	Метод нанесения	
Ме-сили- каты . . .	1. (Взаимокоагуляция золь) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3	—	—	—
	(Электролитная коагуляция) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3	—	—	—
	3. Отмучивание и очистка	Al	—	—
	4. Природная глина	Al_2O_3	(H_2O) имеется в глине	Гидрохлорирование
Силикагель	1. Продажный	Si	Осаждение, восстановление	—
		Ni, Al_2O_3	Пропитка, прокатка, восстановление	Пропитка раствором
	2. Крекирующий катализатор Л-5	Al_2O_3 (H_2O)	Пропитка солями и гидролиз	Гидрохлорирование
Уголь . . .	Активированный марки АГ	—	—	Пропитка парами

умалют крекирующую способность хлористого алюминия. Необходимость производственного оформления реакции изомеризации при относительно высоких температурах 150—200° требует сведения на-нет или существенного уменьшения сублимации хлористого алюминия при одновременном сохранении его положительных свойств. Хлористый алюминий на носителях, например активированном угле, оказался в этом смысле вполне подходящим катализатором.

Предложенные для хлористого алюминия носители можно разбить на следующие основные группы: активированный уголь, глины и искусственные алюмосиликаты (69).

В 1942 г. и 1943 г., независимо от патентной литературы, нами была проделана работа по приготовлению и разработке способа нанесения хлористого алюминия на различные носители, были опробованы три сорта носителей: силикаты, силикагели, активированный уголь. Краткие сведения о приготовленных носителях и методах нанесения на них хлористого алюминия приведены в табл. II. Метод электролитной коагуляции, примененный нами, отличается от обычно применяемого последующей очисткой полученного геля электрофильтрацией. Электрофильтрация позволила нам приготовить образцы носителей, прекрасно очищенные от примесей. Пользуясь случаем отметим, что при испытании носителей—хромо-алюмосиликатов в катализате было найдено 7—10% ароматики при полном отсутствии непредельных. Испытание проводилось при 350°C, объемной скорости 0,3—1 и под давлением водорода 40 атм. Присутствие ароматики представляет интерес потому, что при применении обычных ароматизирующих катализаторов (окись хрома на окиси алюминия) в этих условиях, насколько нам известно, ароматизация не имеет места. Помимо этого, оказалось, что хромо-алюмосиликаты обладают способностью изомеризировать алканы, например анилиновая точка предельного остатка катализата возрастает на 6—7° по сравнению с исходным дезароматизованным продуктом.

Нанесение хлористого алюминия на носители производится обычно пропиткой носителя растворами, расплавами (А. П. 2295877, 2713053) или парами хлористого алюминия (А. П. 2309263, 2311232, 2311712). Нанесение хлористого алюминия на носители методом пропитки нами было испытано до появления патентных сведений. Пропиткой парами нам удавалось наносить на уголь и активированные глины различных сортов до 30—35% хлористого алюминия; внешний вид носителей после пропитки их хлористым алюминием, как прави-

ло, остается без заметного изменения. Пропиткой растворами хлористого алюминия, например, в хлористом этиле, нам не удавалось нанести желаемых количеств и приготовить активный катализатор.

Упомянем об одном способе нанесения хлористого алюминия, который как будто бы еще до сего времени не описан в литературе, о методе гидрохлорирования. Идея этого метода возникла у нас в связи с очень интересной работой Спицына с соавторами (36, 89) по гидрохлорированию окислов металлов хлористым водородом. Я исходил из предположения, что путем гидрохлорирования можно превратить частично гидратированные формы окиси алюминия в хлористый алюминий, или в смесь его с оксихлоридами. Этот способ пригоден также для превращения в хлористый алюминий металлического алюминия, нанесенного на какой-либо твердый носитель, например, силикагель. (Рис. 9 см. на стр. 102).

На рис. 9 показана установка для гидрохлорирования. Гидрохлорируя глину, мы получили образцы, содержащие 10—15% хлористого алюминия. Попытки сочетать свойства носителя со свойствами хлористого алюминия были основаны на том известном положении, что носители в общем случае безусловно нельзя рассматривать как только поддерживающий материал (подстилку). К сожалению, никакой обобщающей закономерной связи между адсорбирующей способностью носителя, а также его другими свойствами и способностью усиливать или ослаблять катализируемую реакцию не установлено. Многочисленными авторами отмечены в самых разнообразных областях катализа носители, чрезвычайно чувствительные даже к ничтожным загрязнениям (33, 75). Исходя из этих общих положений, следует рассматривать наше стремление улучшить изомеризующие свойства хлористого алюминия, применяя его на том или ином соответствующе приготовленном носителе.

Особо отметим очень интересный АП 2277512, в котором указывается резко выраженная, единственная в своем роде способность кристаллического альфагидрата окиси алюминия, примененного как носитель, улучшать изомеризующую способность хлористого алюминия.

Как уже сообщалось выше, присадки к хлористому алюминию хлоридов или солей других металлов, а также самих металлов, влияют на его изомеризующую способность. В литературе на этот счет имеются многочисленные указания (см., например, АП 2291376, 2316248, а также 18, 19). Нами были приготовлены образцы хлористого алюминия на активи-

рованном угле с присадкой солей других металлов, а также металлоидов: хлористого магния, нодистой меди, хлористого цинка, иода и некоторые другие.

Задержавшись на описании применения хлористого алюминия для изомеризации алканов и не имея возможности (в рамках статьи) остановиться более детально на этом вопросе, приведем табл. 12, иллюстрирующую способность приготовленных нами образцов изомеризовать пентан. При рассмотрении таблицы бросается в глаза большое влияние обработки и сорта активированного угля на изомеризующие свойства хлористого алюминия. В зависимости от сорта угля и его подго-

Таблица 12.

Изомеризация алканов в присутствии хлористого алюминия на носителе

Катализатор			Условия испытания катализаторов			Эффект от изомеризации
Носитель	Метод нанесения $AlCl_3$	Присадки	Давление	$T^{\circ}C$	Объем, скор.	
Активир. уголь „а“	Пропитка парами	—	атм.	200	0,4	Повыш. окт. числа* на 11 п.
„ „ „а1“	„	—	„	„	„	„ „ „ на 3 п.
„ „ „а2“	„	—	„	„	„	„ „ „ на 0 п.
„ „ „б“	„	—	60 атм.	190	„	„ „ „ на 5 п.
„ „ „б1“	„	—	„	„	„	„ „ „ на 1 п.
„ „ „б2“	„	—	„	„	„	„ „ „ на 0 п.
„ „ „в“	„	$MgCl_2$	атм.	200	0,2	Повыш. окт. числа** на 7 п.
„ „ „в1“	„	$MgCl_2$	„	20	„	„ „ „ на 3 п.
„ „ „в2“	„	$FeCl_3$	„	„	„	„ „ „ на 2 п.
„ „ „г“	„	Cu	„	„	„	„ „ „ на 6 п.
„ „ „г1“	„	CuI	„	„	„	„ „ „ на 6 п.
„ „ „г2“	„	I_2	„	„	„	„ „ „ на 6 п.
„ „ „г3“	„	—	„	„	„	„ „ „ на 5 п.
Глина или алюмосиликат	Гидрохлорирование	—	„	„	„	„ „ „ на 3 п.
„ „ „ „	„	—	„	„	„	„ „ „ на 1 п.
„ „ „ „	„	—	„	„	„	„ „ „ на 5 п.

* Исходный продукт здесь и ниже — пентан.

** Исходный продукт здесь и ниже — головная фракция бензина прямойгонки.

товки можно получить нулевой результат, и можно повысить октановое число нормального пентана на 11 пунктов, что соответствует 40%-ной конверсии пентана в изопентан или 60%-ным концентрациям от равновесных. Полученная нами практическая полнота реакции в 60% представляет чрезвычайно большой интерес, так как время контакта составляло 15 секунд: весьма малое для процесса изомеризации алканов. Из таблицы же 12-й видно, что присадки солей к хлористому алюминию могут оказывать и положительное и отрицательное действие. Изомеризующая способность глины с нанесенным на нее хлористым алюминием—методом гидрохлорирования—меняется, в зависимости от режима гидрохлорирования и сорта глины, и в общем близка к изомеризующим свойствам хлористого алюминия на активированном угле.

Сведения о применении хлористого алюминия на носителях для изомеризации алканов ограничиваются либо патентной литературой, (59, 69), либо обзорными статьями, указывающими на применение в промышленности этого типа катализаторов—для изомеризации алканов. Сообщения о реализованных в производственных масштабах процессах изомеризации алканов от пентана и выше встречаются, как правило, в обзорных и рекламного типа статьях, без характеристики сырья и изомеризата, не говоря уже о деталях самого процесса и способе приготовления катализаторов. Повидимому, катализатором служит хлористый алюминий на носителе.

Перспективы применения хлористого алюминия для изомеризации алканов не ограничены употреблением его в виде твердого катализатора. Применение хлористого алюминия на носителях не решает основной проблемы минимального расхода катализатора с одновременным получением нужного изомеризующего эффекта. По этой причине разрабатываются способы такого использования хлористого алюминия, при котором бы не оставалось его непроконтактировавших частиц. Как известно, хлористый алюминий в отличие от бромистого, практически не растворим в углеводородах, поэтому для наиболее равномерного распределения хлористого алюминия по объему и создания максимальной контактной поверхности, целесообразно иметь его в реакторе либо в виде золя, либо в виде тонкой суспензии. В литературе есть указание (АП 2306261) на применение комплекса, образуемого хлористым алюминием, с цикленами, который можно равномерно распределить по объему изомеризуемого алкана. Отмечается эффективность и селективное действие этого комплекса. В одной из ранних работ

Калингера и Битти (55) описывается метод ввода хлористого алюминия в реакционную зону в виде суспензии его в пентане. В более поздней патентной литературе (АП 2317241) сообщается о суспензировании хлористого алюминия в изомеризуемом нормальном бутане путем ввода в реактор раствора хлористого алюминия в растворителе, от которого нормальный бутан легко отделяется ректификацией, как-то например: 4-хлористый углерод, бромистый этил, хлороформ и т. д. По этой методике в изомеризуемый углеводород поступает все новое и новое количество хлористого алюминия, которое равномерно распределяется по массе изомеризуемого алкана.

Нами делались многократные, но безуспешные попытки приготовить золь хлористого алюминия индивидуальных алканов или легких бензиновых фракций. Возможные варианты приготовления таких золь далеко не исчерпаны, и я полагаю, что это направление в применении хлористого алюминия для изомеризации алканов будет развиваться, равно как и получение золь металлического алюминия с последующим его хлорированием.

Соли металлов, отличных от алюминия, также применяются для изомеризации алканов, но судя по литературе последних лет, почти исключительно в виде присадок к хлористому алюминию. Изомеризующая способность хлоридов различных металлов, например хлористого цинка, была продемонстрирована на нормальном гептане (82). *

В одном из патентов (АП 2229931) сообщается о применении хлоридов меди. Есть указание на способность фтористого бора катализировать реакцию изомеризации алканов (74,97), но, видимо, если говорить о катализаторах первой группы для реакции изомеризации алканов, только галоидные соли обратили на себя серьезное внимание исследовательских и промышленных организаций (сравни—59). Мы не встречали указаний на промышленное применение катализаторов второй группы, т. е. окисных и сернистых соединений металлов.

Петров, Мещеряков и Андреев (82) указывают на хорошую изомеризующую способность трехсернистого молибдена и ставят его по этому свойству в промежуточное положение между хлористым алюминием и хлористым цинком. В присутствии трехсернистого молибдена им удалось при 400° достичь 7%-ной за 7 часов и 11%-ной за 14 часов глубины изомери-

* Сравни Петров А. Д. Очерки по химии моторных топлив и смазочных масел. Изд. АН СССР 1941 г., где автором указано на завышенное содержание изомеров, приведенное в прежних работах.

зации нормального гептана. Сернистый молибден и окись меди в течение 7 часов при 400° позволили превратить н. гептан в изомерные ему алканы на 15%. К сожалению, авторы цитируемой работы не идентифицировали полученные изомеры; значительно позже в Институте горючих ископаемых А. Н. СССР Николаева, изомеризуя нормальный гексан при 400° и 150 атмосферах давления водорода в присутствии сернистого молибдена, получила изомеризат, в котором по данным спектрального анализа содержались однозамещенные пентаны и некоторое количество неогексана. Сравнивая эти данные с полученными нами результатами (см. табл. 9), а также замечанием Петрова, относящемся к количеству полученных изомеров, можно сделать вывод об однозначности природы изомеризующей способности хлористого алюминия и сернистого молибдена.

Имеется ряд указаний на способность типичных ароматизующих окисных молибденовых и хромовых катализаторов изомеризовать алканы при высоких температурах около 500° (27, 66, 92). Молибденовые и хромовые катализаторы даже при очень малом времени контакта, повидимому, способны изомеризовать значительные количества алкана; особо перспективны, по нашему мнению, вольфрамовые катализаторы.

VII. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ

Механизм реакции изомеризации алканов до сего времени неясен. Не существует общепринятого экспериментально обоснованного объяснения механизма изомерных превращений алканов. Гипотезы, в какой-то мере подкрепленные экспериментальным материалом, относительно механизма контактной изомеризации алканов, судя по опубликованным работам, касаются исключительно реакций, протекающих в присутствии галлоидных солей алюминия. О механизме реакции изомеризации алканов над окисными, сернистыми соединениями металлов в доступной нам литературе мы встречали указания лишь самого общего характера (59).

Большое количество исследований, посвященных изомеризации алканов в присутствии хлористого и бромистого алюминия, «ходячие гипотезы» о механизме, обуславливаемых ими изомерных превращений, привели к тому, что у известной части руководящих работников наших исследовательских учреждений создавалась прочная, но, к сожалению, беспочвенная уверенность о неприменимости для изомеризации алканов катализаторов, отличных от галлоидных соединений алюминия

(28-в, 6). С другой стороны, известна лишь одна хорошо, легко идущая в присутствии $AlCl_3$ многократно описанная изомеризация бутана, в случае более высокомолекулярных алканов требуется создание особых условий: добавки, атмосфера водорода и т. д. для того, чтобы избежать побочные реакции. Сочетание условий, предотвращающих побочные реакции, с большой глубиной превращения и достаточной его скоростью, найдены лишь для случая изомеризации пентана и гексана (мы говорим о жидких алканах). Трудности в приспособлении хлористого алюминия для глубоко идущей изомеризации нормального гептана и более высокомолекулярных алканов, естественно, ставят задачу поисков катализаторов другого типа.

Рассмотрим взгляды различных авторов на механизм изомеризации алканов в присутствии хлористого алюминия и попытаемся дать объяснение общее для катализаторов обоих упомянутых выше типов.

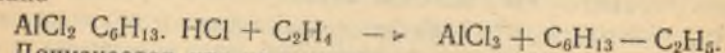
В. Н. Ипатьев (10-б) считает, что «хлористый алюминий, с одной стороны, есть агент, вызывающий алкилирование всех классов углеводородов с олефинами, а с другой стороны, как известно, он способен разлагать (крекировать) высокомолекулярные углеводороды». Поэтому Ипатьев В. Н. с сотрудниками алкилируя бензол, легко крекирующимся в присутствии хлористого алюминия, изооктаном и более трудно разлагающимся гексаном, и анализируя полученные продукты, пришел к выводу, что продукты распада алканов могут сами себя алкилировать. Такой процесс был назван автодеструктивным алкилированием (71), следовательно для более глубокого понимания объясненного Ипатьевым образования разветвленных алканов, нужно познакомиться с его взглядами на механизм алкилирования.

Ипатьев В. Н. делает, как он пишет, только одно допущение об образовании комплексов между хлористым алюминием и углеводородами, базирующееся на всей совокупности фактов, находившихся в его распоряжении. Было сделано предположение, что хлористый алюминий может образовывать с хлористым водородом нестойкое соединение $AlCl_3 \cdot HCl$, которое при разложении может выделить очень активный хлористый алюминий, могущий легко образовывать комплексы с углеводородом. Правда, опыты Гроссе по подтверждению образования этого комплекса не увенчались успехом (10).

Предполагалось, что с олефинами хлористый алюминий образует комплексные соединения типа $CH_2Cl-CH_2-AlCl_2$, причем допускался предел для молекулярного веса олефинов,

образующих комплекс, выше которого олефины не дают комплексного соединения. Две молекулы постулируемого комплексного соединения, распадаясь, должны выделить «in statu nascendi» легко уплотняющийся олефин. Это обстоятельство может объяснить образование побочных полимерпродуктов при изомеризации, если допустить, что ее первой стадией является крекинг.

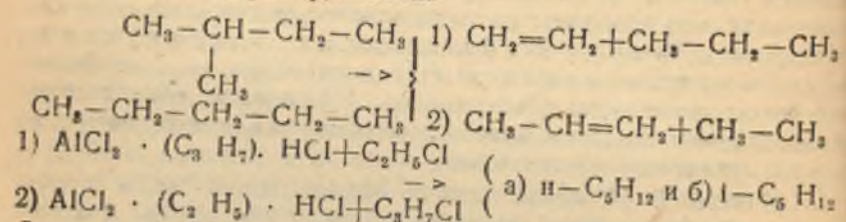
Ипатьев В. Н. считает возможным также образование комплекса алканов с хлористым алюминием, например, $C_6H_{14} + AlCl_3 \rightarrow AlCl_2(C_6H_{13})$. HCl, на этот комплекс должен действовать алкен с образованием алкилзамещенного алкана



Допускается, что на комплекс может действовать не алкен а алкил-хлорид.

$AlCl_2(C_6H_{13}) \cdot HCl + C_2H_5Cl \rightarrow AlCl_3 + HCl + C_6H_{13}-C_2H_5$ и этим объясняется промотирующее действие хлористого водорода. Ипатьев пишет, что все алканы, начиная с бутана, алкируются этиленом.

Оставляя в стороне вопрос о механизме образования побочных разветвленных алканов, кипящих выше и ниже изомеризуемого углеводорода, применим схему аутодеструктивного алкилирования для объяснения самого механизма изомеризации алканов, например, пентана

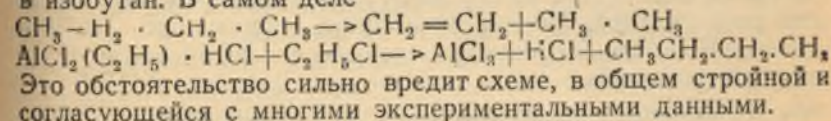


Здесь приходится допускать алкилирование пропана этиленом или пропилена этаном, последнее мало вероятно, первое вполне возможно.

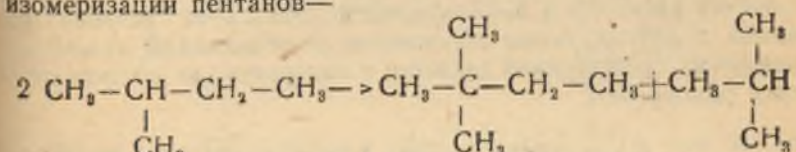
По этой схеме не должен образовываться как продукт изомеризации неопентан. На отсутствие неопентана в изомеризате нормального пентана указывается в ряде экспериментальных исследований (17, 20, 84).

Положительное влияние водорода, которое позволило Шуиту, Хугу, Фернеусу (84) в отличие от Молдавского (17) провести более гладко изомеризацию изопентана, может быть объяснено тем, что скорости образования этил и пропилахлоридов,

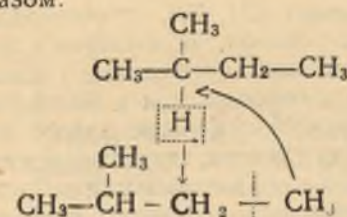
а также скорости гидрирования этилена и пропилена существенно превышают скорость образования комплексного соединения алкенов с хлористым алюминием. Скорость же образования комплекса между хлористым алюминием и этаном-пропаном должна соответствовать скорости распада таким образом, чтобы в продуктах реакции не оставалось ни этана ни пропана. Оптимальное давление водорода, выше которого гасятся реакции изомеризации, можно было бы объяснить значительным повышением скорости гидрогенизации алкенов (продукты крекинга), что мешало бы действию хлористого водорода. Нужно указать, что схема аутодеструктивного алкилирования не может объяснить механизма изомеризации нормального бутана в изобутан. В самом деле



Молдавский и сотрудники (16, 17, 20), не затрагивая вопроса механизма самой изомеризации алканов, предлагают для объяснения образования побочных, выше и ниже кипящих разветвленных алканов, схему метилирования и деметилирования. Схема обосновывается анализом побочных продуктов и аналогиями, например, образованием—в присутствии хлористого алюминия—из толуола бензола и ксилолов. Авторы приводят схему образования несгексана: побочного продукта при изомеризации пентанов—



Из текста видно, что (в понимании авторов) реакция идет следующим образом:



Обрядчиков С. Н. (34) пишет, что обработку гептана хлористым алюминием нужно рассматривать не как изомеризацию, а как процесс обычного каталитического крекинга с одно-

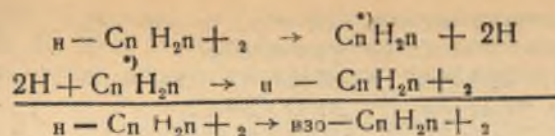
временным алкилированием продуктами распада молекул сырья и более крупных молекул разложения. «Иными словами, мы имеем процесс деструктивного алкилирования, открытый Ипатьевым и Гроссе». Интересно, что Обрядчиков противопоставляет изомеризацию аутодеструктивному алкилированию, на что у него не было, по нашему мнению, достаточных оснований. Отметим, что Калинингер и Битти (55) в 1936 г., подвергшие изомеризации 10 кг нормального гептана, получили, подобно Обрядчикову, плохие результаты, но они все-таки обнаружили в катализате изомерные гептаны, наряду с большими количествами выше и ниже кипящих алканов, строение которых было ими установлено методами, сходными с описанными Молдавским в 1944 г. (20). Получив катализат очень пестрого состава, Калинингер и Битти ограничились замечанием: «Повидимому, еще преждевременно размышлять о механизме реакции».

В настоящее время показано, что изомеризацию алканов можно осуществить гладко, глубоко и поэтому, надо полагать, настало время поразмыслить о механизме реакции изомеризации алканов.

Как видно из изложенного, схема аутодеструктивного алкилирования, построенная на допущениях и согласовании этих допущений с экспериментальными фактами, объясняет реакцию изомеризации в присутствии катализаторов типа хлористый алюминий, и по своему существу сводится к последовательному крекингу и алкилированию. Эта схема широко известна, и других, более обоснованных, объяснений механизма изомерных превращений алканов, в литературе не удалось отыскать (ср. 59).

VIII. ВЗГЛЯД НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ АЛКАНОВ, КАК НА ПРОЦЕСС ОДНОВРЕМЕННОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ.

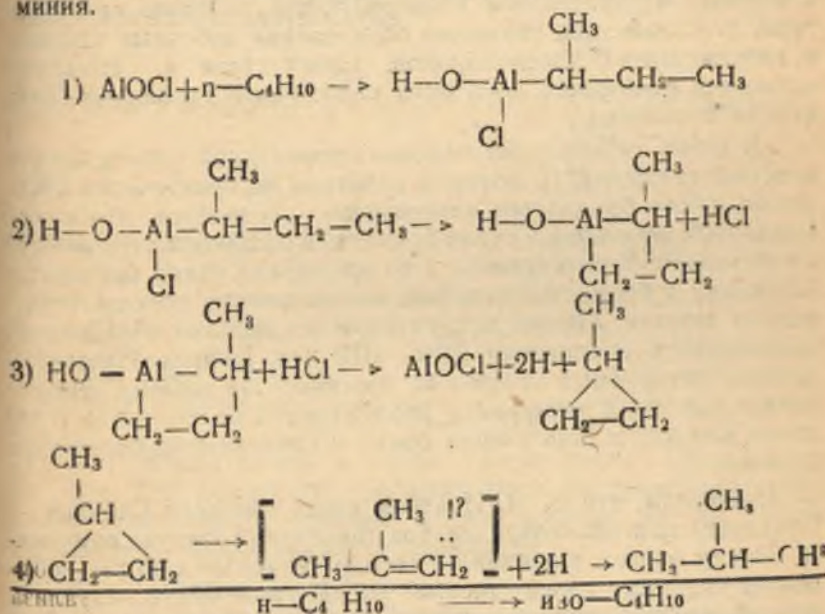
По нашему мнению (21, 29), принципиальная схема реакции изомеризации алканов заключается в циклизации (дегидрирование с образованием трехчленного цикла) и последующей гидрогенизации, в относящейся к более позднему времени монографии Эглоффа (59) в качестве одного из возможных вариантов изомеризации алканов, также приводится аналогичная схема дегидрирования с образованием промежуточного продукта, содержащего трехчленное кольцо. Следовательно, принципиальной схеме: одновременного крекинга и алкилирования, противопоставляется другая схема одновременной дегидрогенизации и гидрогенизации.



*) производное циклопропана.

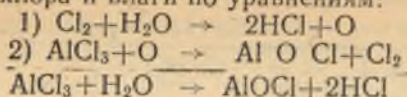
Несмотря на общеизвестную способность хлористого алюминия катализировать реакцию дегидрирования, в частности реакцию Шоля внутримолекулярного дегидрирования в ароматическом ряду (12), применение этой схемы к катализаторам типа хлористый алюминий требует расшифровки.

Исходя из того, что абсолютно сухой хлористый алюминий не является катализатором, а также того, что альфа-могидрат окиси алюминия в сочетании с хлористым алюминием и хлористым водородом дают заметно лучший результат, чем хлористый алюминий, промотированный хлористым водородом, можно каталитическое действие приписать хлорокиси алюминия.



Примечание. После того, как этот доклад был написан, мы познакомились с работой Rowell T. Reid E., которые предполагают механизм изомеризации, схема которого хотя отлична от схемы Ипатьева В. Н., но, по нашему мнению, не более доказательна. Journ. Amer. Chem. Soc. (1945), в. 6, стр. 1020.

Мы считаем возможным отнести образование хлорокиси за счет хлора и влаги по уравнениям:



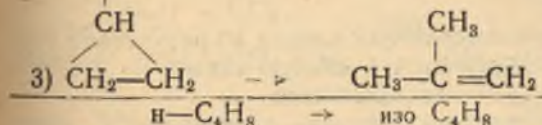
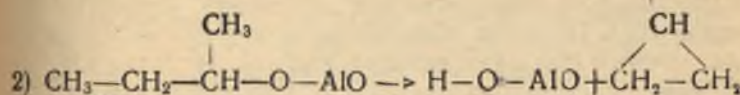
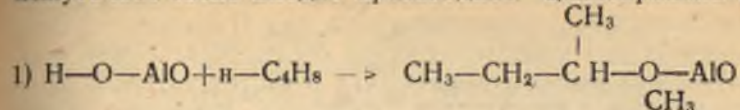
Первая реакция, как известно, идет легко, а вторая, с термодинамической точки зрения, вполне возможна, так как ее свободная энергия $\Delta F_{298}^0 = -80.000$ калорий.

Наше понимание реакции с промежуточным образованием хлора находит себе поддержку в опытах, которые показали, что при замене промотора хлористый водород хлором реакция изомеризации идет лучше. В одном из американских патентов (АП 2980748) сообщается, что при изомеризации алканов получают лучшие результаты в случае применения галоидов, в особенности хлора и брома, в качестве активаторов хлористого алюминия вместо галоидо-водородных соединений. В патенте отмечено значительное повышение выхода изомерных алканов и хорошее избирательное изомеризирующее действие катализатора, т. е. заметное снижение образования побочных высоко- и низкокипящих углеводородов. Присутствие в галоидном алюминии некоторых количеств свободного галоида и влаги всегда возможно.

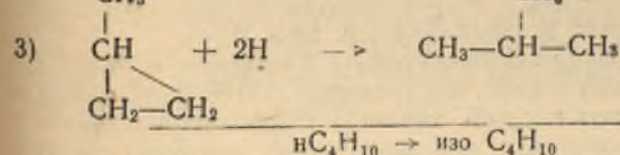
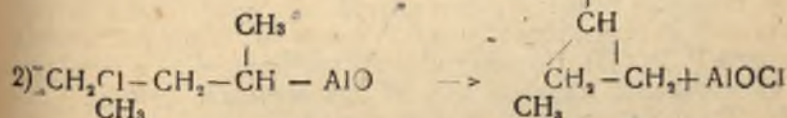
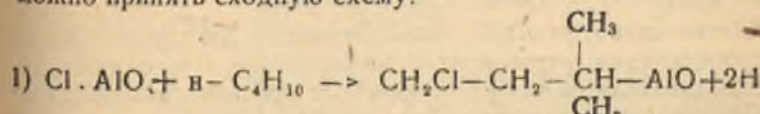
В очень скрупулезно недавно проведенной работе американских авторов (74), которые работали «с практически абсолютно сухим бромистым алюминием» отмечается, что сухой бромистый алюминий и сухой бромистый водород в отдельности не вызывают изомеризацию, в то время, как сухие бромистый алюминий и бромистый водород, взятые вместе, хорошо изомеризуют *n*-бутан. Авторы допускают и доказывают образование комплексного соединения $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HBr}$ (ср. работы Ипатьева). Данные цитируемых авторов не противоречат нашему утверждению, так как в цитируемой работе ничего не говорится о наличии или отсутствии следов брома в примененном бромистом алюминии.

Напомним, что В. Н. Ипатьев, резко критикуя Сабатье и Сендерена за необоснованное допущение образования комплекса между окисью алюминия и дегидратируемым спиртом, объясняет сущность своей теории дегидратационного катализа способностью глинозема образовывать гидраты разного состава, в зависимости от температуры, с выделением значительного количества энергии (10в.). «Глинозем,—пишет Ипатьев,—должен быть известным образом подготовлен для того, чтобы он смог отнимать воду, он должен содержать некоторое количе-

ство связанной воды». Для реакции изомеризации олефинов Ипатьев В. Н. дает следующую схему, в которую как промежуточное звено входит производное циклопропана (10 г).



Для случая изомеризации бутана в присутствии хлорокиси можно принять сходную схему:



Эта вторая схема и первая, мною выше приведенная (см. стр. 79), объясняют положительное влияние водорода, предотвращающего реакции полимеризации, но во второй схеме неясна роль хлористого водорода.

В. Н. Ипатьев построил свою схему, исходя из энергетической подготовки окиси алюминия и экспериментально найденных в продуктах полимеризации олефинов эфиров фосфорной кислоты. Образования трехчленных колец он не наблюдал. Как мы видели, вероятность образования хлорокиси обосновывается свободной энергией этой реакции и наблюдениями про-

мотивирующего действия галоидов, но наша схема изомеризации подкрепляется найденными нами в изомеризате производными циклопропана (см. табл. 13) (21). Другие звенья схемы изомеризации допустимы на основании того, что 1) известно громадное количество металлоорганических соединений, образующихся в самых различных условиях (47); в частности, при полимеризации этилена в присутствии хлористого алюминия в продуктах реакции был обнаружен ряд алюминий—органических соединений (67). Поэтому образование алюминий—органического соединения при изомеризации алканов не менее вероятно, чем образование допустимого В. Н. Ипатьевым комплекса. 2) хлористый водород способен восстанавливать циклические соединения (68).

Наше объяснение изомеризации алкана в присутствии хлористого алюминия укладывается в общую схему:

циклизация \leftrightarrow дециклизация

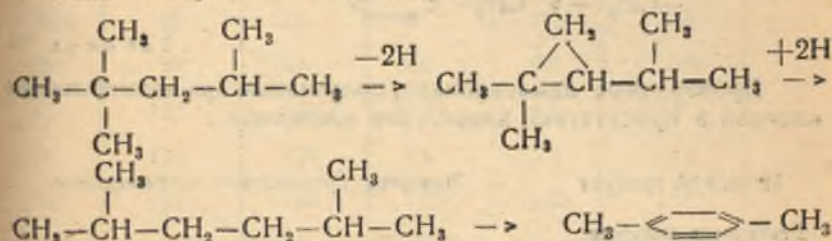
и, как нам кажется, содержит меньше произвольных допущений, чем трактовка реакции изомеризации как частного случая аутодеструктивного алкилирования.

Как известно, реакции одновременной дегидрогенизации и гидрогенизации неоднократно наблюдались многочисленными исследователями для разнообразных органических соединений. Достаточно подробный обзор этих реакций, идущих в очень широком температурном интервале в присутствии самых различных катализаторов, можно найти в обзорной статье Левиной Р. Я. (13). Поэтому и наше представление о механизме изомеризации алканов, как об одновременно идущих реакциях дегидрогенизации и гидрогенизации, не должно рассматриваться как нечто невозможное (ср. 28-а, б, в).

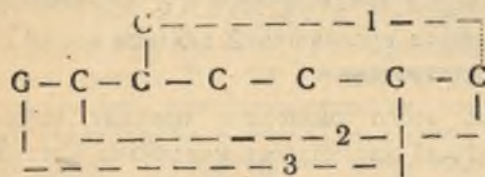
В недавно опубликованной работе Казанского и Розенгарта (10 а) высказано мнение, что типичные алюмосиликатные катализаторы имеют кислый характер (гидроалюмосиликаты). Авторы истолковывают катализируемый алюмосиликатами процесс полимеризации промежуточным образованием эфиров (аналогично кислотным катализаторам). В этом предположении нет ничего нового и несовместимого с данными Ипатьева В. Н. (10 в), Фроста (43), но этого же типа катализаторы способны изомеризовать алканы. Напомним здесь доклад Фроста (43), сделанный на конференции по гетерогенному катализу (май 1940 г.), в котором проводится сравнение и аналогия между крекирующим действием алюмосиликатного катализатора и хлористого алюминия. «В отношении же изомеризации парафинов,—пишет Фрост,—проводить ее (аналогию) нельзя, так как не имеется достаточного материала». По нашему мне-

нию накопленный за последние годы материал позволяет в настоящее время говорить об однозначности механизма действия алюмосиликатного катализатора и хлористого алюминия.

Если мы обратимся к окисным катализаторам и протекающим под их влиянием изомерным превращениям алканов (см. выше), то не вдаваясь в детали механизма процесса дегидрогенизации и гидрогенизации, по поводу которого существует ряд воззрений (см., например, работы академика Баландина), приведем, в качестве примера, нашу схему подобного изомерного превращения. Например, превращения 2, 2, 4—триметилпентана в параксилон (27, 66). Возможно, изомеризация



углеродного скелета протекает через изомеризацию производного циклопропана в олефин и последующее его гидрирование. Но принципиально это не расходится с приведенной схемой. Так как в разбираемом случае структурные изменения скелета предшествуют реакции ароматизации, то замечу, что разнообразие в строении полученной «ароматики», объясняемое изомерными превращениями в ароматическом ряду, с достаточным на то правом можно заменить допущением предварительной изомеризации ароматизируемого алкана. Например, при ароматизации 3-метилгептана должны образовываться 1) этилбензол, 2) оксилон, 3) р-ксилон (70).



В действительности получается 5% этилбензола, 35%—о-ксилон, 55%—р-ксилон и 5%—м-ксилон. Образование метаксилон можно объяснить предварительной изомеризацией 3-метилгептана в 2-метилгептан или 2,4-диметилгексан. Первое, по нашему мнению, более вероятно.

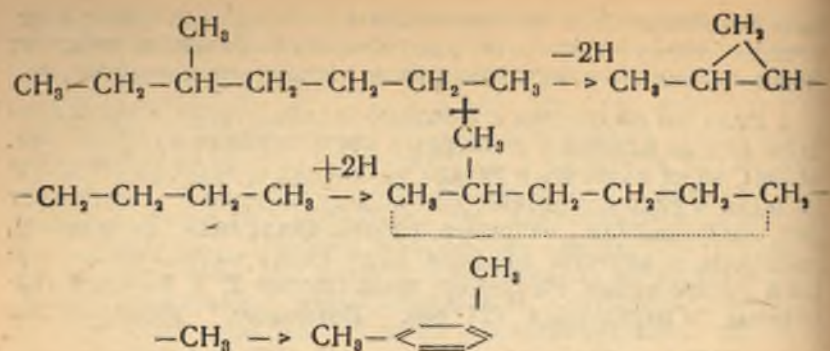


Таблица 13

Производные циклопропана, полученные при изомеризации алканов в присутствии хлористого алюминия

Исходный продукт	Название производного циклопропана
Гептановая фракция скинтин 92—98°	1-метил—2-пропилциклопропан
Промежуточная фракция скинтин 88—92°	1-метил—2-пропилциклопропан
Промежуточная фракция скинтин 76—86°	1-метил—2-этилциклопропан
Промежуточная фракция скинтин 40—76°	1-метил—2-этилциклопропан

Пример ароматизации изооктана, при допущении предварительной изомеризации, позволяет говорить об изомеризующем действии окисных катализаторов и о применимости для объяснения изомерных превращений алканов нашей схемы дегидрирования—гидрирования.

В заключение этого раздела я приведу высказывание Ипатьева В. Н. (10-д), касающееся механизма каталитических реакций: «Можно заключить, что за последние 20 лет главное внимание было обращено на физико-химическую сторону дела, а химизм катализа оставался без надлежащего объяснения. Авторы, работающие с каталитическими реакциями, старались объяснить их или при помощи электронной теории, или особым

Таблица 14

Константы равновесий реакции изомеризации бутанов и пентанов (по Фросту—40)

°K	°C	$\text{н-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{изо-C}_4\text{H}_{10}$		$\text{н-C}_5\text{H}_{12}$	
		Фрост	Прозен-Питер	изо	нео
298,1	25	5,6	5	6,3	17,1
300	27	5,5	4,9	6,2	16,5
400	127	2,34	2,1	3,4	2,3
450	177	1,74	1,6	2,8	1,26
500	227	1,38	1,25	2,45	1,74

строением поверхности катализатора, или изменением внутренней энергии системы при участии катализатора. Придавая большое значение проделанным исследованиям и не входя в критику их, я позволяю себе здесь указать только на некоторые исследования, которые хотя и служили авторам для подтверждения их взглядов на катализ, но они гораздо проще объясняются при помощи моей теории гидрогенизационного и дегидрогенизационного катализа, базирующейся на химизме каталитических реакций».

IX. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ И ЗАДАЧА ВЫБОРА ТИПА КАТАЛИЗАТОРОВ

Последние годы наблюдается появление значительного числа обзоров и сводок, затрагивающих вопросы, и указывающих на перспективы применения термодинамики в области органического синтеза (11, 50, 72, 80). Особое внимание уделяется применению термодинамических расчетов в химии переработки углеводородов, очевидно, в связи с громадным увеличением значения этого сырья для промышленности авиатоплив, производства взрывчатых веществ, промышленности синтетического каучука и т. д. (40, 60, 61, 90, 91). Тенденция по возможности сознательного подхода к изучаемым реакциям вполне понятна, так как цель упомянутых термодинамических расчетов сводится к предсказанию, исходя из основных физических свойств веществ, принимающих участие в реакции,

равновесных концентраций этих веществ в рассматриваемых системах и оптимальных температур. Если бы можно было делать такие предсказания с достаточной точностью, то это весьма облегчило бы труд исследователей и привело бы к значительной экономии времени и средств, так как изучая реакцию при наиболее термодинамически благоприятных условиях, можно было бы получить для этих условий отчетливое представление о практически важнейшем факторе превращений— скорости реакции и влиянии на нее катализаторов.

К несчастью, в литературе, наряду с описанием многочисленных случаев хорошего совпадения «термодинамических предсказаний» с экспериментальными данными, нередко встречаются указания на значительные расхождения между предсказанными—на основе термодинамики— и экспериментальными данными (40, 64, 73, 41, 84). В настоящее время приходится сталкиваться со случаями, когда от пренебрежения термодинамическими расчетами бросаются в противоположную сторону,—к безусловному к ним доверию. Поэтому, не останавливаясь на термодинамических материалах справочного характера, приводимого в упомянутых обзорах и всякого рода справочниках, постараемся поставить вопрос о границах применения термодинамических расчетов для частного случая изомеризации алканов.

Установление равновесных концентраций на основе термодинамических величин, а также зависимости их от температур и давлений представляет насущный практический интерес. До сего времени эта задача не решена полностью. Как известно, равновесные концентрации могут быть определены экспериментально, и этот путь принято считать более надежным, чем вычисления, основанные на свободных энергиях, рассчитанных по третьему закону термодинамики (40, 80). Определение, часто применяемое, констант равновесия исходя из свободной энергии реакции, найденной косвенным путем, может дать неоднозначно надежные результаты, в зависимости от метода определения величин исходных свободных энергий, разностью между которыми определяется величина свободной энергии рассматриваемой реакции.

Экспериментально равновесие реакции изомеризации алканов, насколько можно судить по литературным данным, изучено только для нормального бутана и нормального пентана (16, 17, 76, 84). Равновесные концентрации гексанов, установленные Шуитом, Хугом и Фернеусом, на мой взгляд, не представляют собою надежных величин, о них речь будет идти дальше.

Рассмотрим на примере бутана вопрос о применимости термодинамических расчетов для определения равновесной концентрации, а также о надежности экспериментальных данных, служащих для определения констант равновесия и свободных энергий. Пусть схема



выражает уравнение реакции изомеризации того или иного вещества.

Обозначим константу равновесия через $K_n = \frac{[B]}{[A]}$,

где квадратные скобки обозначают концентрацию веществ в момент достижения равновесия. Зависимость между константой равновесия и свободной энергией разбираемой реакции при данной температуре в общем виде описывается уравнением (I).

$$\Delta F = RT \ln \frac{a_B}{a_A} - RT \ln \frac{a_{B^0}}{a_{A^0}} = RT \ln \frac{a_B}{a_{B^0}} - RT \ln \frac{a_A}{a_{A^0}} \quad (I)$$

где a_B, a_A — активности веществ в начальный и конечный момент реакции.

a_{B^0}, a_{A^0} — активности веществ в момент равновесия. Активности определяются уравнением (II).

$$\begin{aligned} F_A &= RT \ln a_A + F_A^0 \\ F_B &= RT \ln a_B + F_B^0 \end{aligned} \quad (II)$$

F —свободная молярная энергия вещества А или В в данных условиях.

F^0 —молярная свободная энергия в «стандартном состоянии».

Под активностями будем понимать «исправленные давления» или «исправленные концентрации», где исправления учитывают отклонения рассматриваемых величин в условиях реакции от рассчитанных по законам для идеальных веществ.

Если вещество А переходит из одного состояния в другое, например, из газообразного в жидкое, то изменение свободной энергии выразится уравнением (III).

$$\Delta F_A = RT \ln \frac{a_{A^0}}{a_A} \quad (III)$$

Таблица 15

Погрешности при определении величин свободных энергий констант равновесия для реакции изомеризации бутанов

Константа равновесия	Температура °C	Максимальные погрешности (в %)							
		$\frac{d \Delta F}{\Delta F}$ при $\frac{dK_n}{K_n} = 0,1$	$\frac{dK_n}{K_n}$	$\frac{d \Delta F}{\Delta F}$ при $\frac{dK_n}{K_n} = 0,2$	$\frac{dK_n}{K_n}$	$\frac{d \Delta F}{\Delta F}$ при $\frac{dK_n}{K_n} = 0,3$	$\frac{dK_n}{K_n}$	$\frac{d[B]_a}{d[A]_a}$ в %	$\frac{dK_n}{K_n}$
5,6	25	1	1,8	20,0	3,6	30,9	5,4	0,25	1,8
2,34	127	5	4,3	10	8,6	15	12,9	0,9	4,3
1,38	227	23	7,2	4,6	14,2	6,9	21,6	1,75	7,2

Таблица 16

Состав изомеризата нормального гексана (по Оболенцеву—21)

Исходный продукт	% гексановой фракции	Состав гексановой фракции продук. реакции				
		n-гексан	2-метилпентан	3-метилпентан	2,3-диметилбутан	2,2-диметилбутан
n-гексан	65,4	29	30	2,5	2,4	36,1
			32,5		38,5	

В большинстве работ, посвященных термодинамике углеводородов (40, 61, 90 и др.), константы равновесия рассчитаны для газообразного «идеального состояния» для давлений в 1 атмосферу, при этом начальные и конечные коэффициенты активности приняты за единицу, отсюда отношение между свободной энергией и константой равновесия, а следовательно и равновесными концентрациями, учитывалось уравнением (IV) $\Delta F = -RT \ln K_p$, где K_p — константа равновесия.

Оставляя в стороне вопрос о погрешностях, вносимых допущением подчиняемости углеводородов законам идеальных газов, а также практическую неполноценность упомянутых термодинамических расчетов, так как промышленная изомеризация углеводородов осуществляется при давлениях больше, чем 1 атмосфера, а именно при 20—40 атм., т. е. при условиях, весьма ограничивающих применение закона идеальных газов. Посмотрим, какова при принятии упрощающих допущений точность расчетов для наиболее простого случая изомеризации нормального бутана.

В одной из последних статей Фроста (40) приведены кон-

станты равновесий реакций изомеризации алканов, нормального строения от бутана до октана. Эти константы были рассчитаны на основании третьего закона и прокорректированы по экспериментальным данным. Приводим часть данных из статьи Фроста (см. табл. 14).

Для свободной энергии, рассчитанной по уравнению IV из экспериментально определенных равновесных концентраций, относительную погрешность можно вычислить логарифмируя уравнение (IV) и дифференцируя полученный результат. В результате такой операции получаем

$$\frac{d \Delta F}{\Delta F} = \frac{dT}{T} + \frac{dK_n}{K_n \ln K_n} \quad (V)$$

В уравнении (V) величиной $\frac{dT}{T}$ можно пренебречь, так как dT при современных измерениях колеблется в пределах 1—3°, что дает относительную погрешность при температуре 300—600° не большую, чем 1%. Абсолютная ошибка в определении K_p , т. е. dK_p оказывает более существенное влияние на величину общей относительной погрешности в определении свободной энергии (см. табл. 15).

Если учесть трудности количественного определения содержания изомеров углеводородов в смесях, то абсолютную погрешность в 1% при установлении концентрации нормального бутана в смеси его с изобутаном, с точки зрения аналитика, нужно считать небольшой. Как видно из табл. 15, в которой приведены данные об относительной погрешности в определении свободной энергии, рассчитанные по уравнению (IV и V), для трех констант, взятых из таблицы 14, $\Delta B = 1\%$ при 25°C, что обуславливает относительную погрешность в определении свободной энергии, равную 4,5% и при 227° около 12,7%. При 127° погрешность составляет 6%, следовательно в области низких температур, при которых реакция протекает весьма медленно, даже недостаточно тщательно определенные экспериментально константы равновесия дают возможность точно рассчитать свободную энергию реакции и, наоборот, самые точные определения теплоты образования дают очень неточные значения свободной энергии реакции, что приводит к большим погрешностям в вычисленных равновесных концентрациях. В областях температур, наиболее интересных для изомеризации нормального бутана средней величины относительные погрешности, встречающиеся в практике, позволяют с приемлемыми результатами пользоваться экспериментально найденными равновесными концентрациями для вычисления свободных

энергий. В области более высоких температур, где увеличиваются трудности в определении свободной энергии из термодинамических данных, вследствие недостаточной изученности зависимостей теплоемкостей от температуры, желательна применение констант равновесия, найденных экспериментально. Поэтому к замечанию в статье Фроста (83) о корректировке констант равновесия, сделанной им (40, 41) и Россини, Прозен, Питцер (83) по экспериментальным данным, нужно отнестись чрезвычайно внимательно.

Как нами отмечено выше, экспериментально равновесие реакции изомеризации изучено лишь для двух алканов нормального строения—н. бутана и н. пентана. Все данные для гексана, гептана, октана получены из термодинамических величин, которые особенно ненадежны для наиболее интересных с точки зрения промышленного синтеза температур. Надо полагать, что есть все основания к тому, чтобы расчету равновесных концентраций, исходящих из термодинамических величин, не доверять в области высоких температур, по крайней мере по состоянию знания термодинамических величин в настоящее время.

Рассмотрим максимальную относительную погрешность в определении свободной энергии образования бутанов из элементов. В этом случае $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$ (VI) логарифмуя, а затем дифференцируя уравнение (VI) получаем:

$$\frac{d \Delta F}{\Delta F} = \frac{d(\Delta H)}{\Delta H - T \Delta S} + \frac{T d \Delta S}{\Delta H - T \Delta S} + \frac{\Delta S dT}{\Delta H - T \Delta S} = \frac{d \Delta H}{\Delta F} + \frac{T d \Delta S}{\Delta F} + \frac{\Delta S dT}{\Delta F}$$

Как известно, теплота образования углеводородов вычисляется как разность между теплотой сгорания углерода и водорода и теплотой сгорания углеводорода, т. е. например, для бутана.

$$\Delta H = Q_c + Q_H - Q_{C_4H_{10}}$$

Теплота сгорания углерода (графит) = 94030 кал/моль ± 20 кал/моль. Теплота сгорания водорода 57798 кал/моль ± 12 кал/моль. Теплота сгорания н. бутана 634895 ± 300 кал/моль. Теплота сгорания изобутана 6332260 ± 300 кал/моль.

$$- \Delta H_{н. C_4H_{10}} = 664610 - 634895 = +29715$$

$$- \Delta H_{изоб. C_4H_{10}} = 664610 - 633260 = +31350$$

$$d \Delta H = d \Sigma Q = 4.20 + 5.12 + 300 = +440 \text{ кал/моль.}$$

Эти погрешности получаются при весьма точных измерениях,

производимых в последние годы в лучших исследовательских лабораториях.

$$\frac{d \Delta H}{\Delta H} \text{ для нормального бутана} = \frac{440}{3748} = 0,117, \text{ что}$$

составит 11,7%.

Если мы отнесем всю абсолютную погрешность в определении ΔS за счет $S_{c_{1110}}$, приняв S_c, S_H , равным 1,3 и 15,615, то тогда при 298°K, приняв $d \Delta S = 1$ кал/градус,

$$\frac{T d \Delta S}{\Delta F} = \frac{298}{3740} = 0,08(8\%).$$

Величиной $\frac{\Delta S dT}{\Delta F}$ можно пренебречь.

Следовательно, максимальная относительная погрешность при вычислении по третьему закону свободной энергии образования нормального бутана из элементов составит около 20%. Этому же порядка максимальная относительная погрешность будет и для свободной энергии образования из элементов изо-бутана.

Не проводя расчета максимальной относительной погрешности, возможной при вычислении свободной энергии образования бутана из элементов для температур 400°K и 500°K, можно а-priori утверждать, что ее величина будет не меньше, чем при рассмотренной температуре, так как хотя величина свободной энергии для температур 400—500°K составит 5430 и 14960 калорий соответственно, но значения $d \Delta H$ и $d \Delta S$ увеличатся в неопределенное число раз. Этому причиной будет и то, что зависимость теплоемкости от температуры изучена лишь для нормальных парафиновых углеводородов, а также и то, что теплоемкости углеводородов вообще изучены недостаточно. Например, по Парксу (80) при 400° для этана $S_p = 14$, а по Такеру, Фелькингу и Мюллеру (90). $S_p = 15,6$, т. е. расхождение около 10%.

Зависимость теплоемкости от температуры и их величина обычно принимается одинаковой для алканов нормального строения и изомерных им (17, 90, 91). Напомню, что зависимость S_p от температуры, как правило, устанавливается разложением в ряд Маклорена по возрастающим степеням T . Практически (80, 90) пользуются лишь двумя—тремя первыми членами этого ряда. Формула же, вообще говоря, тем более точна, чем больше членов она содержит. Величина постоянных в этой формуле весьма зависит от того, какие опыты выбраны

для их определения, и может колебаться в очень широких пределах.

Полагаем, что до заполнения этого вопиющего пробела в наших знаниях о свойствах углеводородов можно делать «любые допущения об ошибках в определении свободной энергии при высоких 400—500°K температурах. Приведу формулу Паркса для определения теплоемкости алканов в газообразном состоянии: $C_p = 4,0 + 1,3 + 0,012 \cdot n \cdot T$, где n —число углеводородных атомов. Паркс пишет: «Это уравнение является, повидимому, очень хорошим приближенным уравнением для углеводородов выше этана, особенно при температурах от 400—800°K». Сравним формулу Паркса и данные Такера, вычисленные им по формуле $C_p = a + b \cdot T$

Теплоемкости при постоянном давлении для температуры 500°K

	Такер	Паркс
C_8H_{18}	60,69	62,4
C_6H_{14}	46,69	47,8
C_4H_{10}	32,54	33,2

Достаточно хорошее совпадение между данными двух авторов, по моему мнению, вполне понятно, так как отправные данные и метод расчета близки и это совпадение не должно подменять надежных экспериментальных данных.

Встречающиеся в литературе данные о теплоемкости алканов обычно относятся к газообразному состоянию, либо к жидкому при давлении, равном 1 атмосфере. Сведения об этих же величинах для алканов в парообразном состоянии, взятых при давлениях 20—50 атмосфер и высоких температурах, весьма малочисленны и внушают сомнения в своей надежности. Поэтому считаем себя в праве допустить, что относительные погрешности в определении свободной энергии образования бутанов, а также и других алканов, для температур 300—600°K не менее, чем 20%.

Свободная энергия реакции изомеризации алканов вычисляется из свободных энергий образования взятых веществ. Для изомеризации нормального бутана имеем:

$$\begin{aligned} 298^\circ K \quad \Delta F &= -4190 + 3748 = -388 \\ 400^\circ K \quad \Delta F &= 5400 - 5430 = -30 \\ 500^\circ K \quad \Delta F &= 15330 - 14960 = +370 \end{aligned}$$

$F \quad dF_n + dF_{изо}$

$$\text{пусть } \frac{F}{dF_n} = \frac{F_{изо} - F_n}{dF_{изо}} = \frac{I}{I} = \frac{I}{I} = \frac{I}{I} = 0,2$$

$F_n \quad m, \quad F_{изо} \quad n \quad m \quad n$

т. е. величины $\frac{dF_n}{F_n}$ и $\frac{dF_{изо}}{F_{изо}}$ мы принимаем одного поряд-

ка, равным, например, $\frac{1}{P}$, и имеем

$$\frac{1}{P} = 0,2; P=5, \text{ тогда } \frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta F_{изо} + \Delta F_n}{P (\Delta F_{изо} - \Delta F_n)}$$

В то же время разница между $\Delta F_{изо}$ и ΔF_n очень мала, поэтому максимальная относительная погрешность в определении свободной энергии реакции чрезвычайно велика.

$$\text{Для } 298^\circ K \text{ имеем } \frac{7938}{5.388} = 4,1, \text{ или же около } 400\%.$$

Отсюда видна без дальнейшей детализации необходимость корректировки термодинамических подсчетов экспериментальными данными, которую делал Фрост (40) для ненадежного расчета Питцера и Прозена, для расчета, основанного на новейших надежнейших данных Россини (40, 83). Если мы даже допустим, что наше утверждение о неменьшей максимальной относительной погрешности в определении свободной энергии реакции изомеризации бутанов при высоких температурах, чем при низких—неверно и мы в соответствии с увеличением свободной энергии с 4000 калорий при 300—400°K до 15000 калорий при 500°K уменьшим максимальную относительную погрешность в определении свободной энергии изомеризации бу-

тана до 7%, то и тогда $\frac{\Delta F}{F}$ реакции изомеризации достигнет

величины 100%. Мы видим, что в наиболее простом случае, когда изомеризат состоит только из двух изомеров, а сама изомеризация проведена при атмосферном давлении для хорошо изученного нормального бутана, то и тогда термодинамические расчеты равновесных концентраций действительно-таки нуждаются в корректировке экспериментом.

Общезвестна польза термодинамических подсчетов; часто экспериментально надежно определенными концентрациями корректируют подобные расчеты. В случае же такой реакции, как изомеризация алканов, термодинамические расчеты, базирующиеся даже на самых достоверных современных экспериментальных данных по теплотам образования веществ и C_p не могут претендовать на практическую значимость. А относительно совпадения термодинамически рассчитанных равно-

весных концентраций с экспериментальными данными (17) нужно сказать, что, быть может, лучше было бы, если они бы не совпадали, так как такое совпадение ничего не подтверждает и всегда возможны и обоснованны резкие отклонения.

Этот вывод особо знаменателен, если мы перейдем к рассмотрению реакции изомеризации гексанов, гептанов и более высокомолекулярных алканов, для которых существуют данные о равновесных концентрациях, вычисленные из констант равновесия, в свою очередь найденных из свободной энергии, рассчитанной по третьему закону.

Напомним, что процентное содержание изомера, например, в изомеризате нормального пентана, рассчитывается по формуле: (VIII)

$$\% i = \frac{K_p^i}{1 + K_p^1 + K_p^2 + \dots + K_p^n} \cdot 100 \quad (\text{VIII})$$

Индексы обозначают порядковый номер изомеров в произвольном расположении, к которому относится величина K_p . В знаменателе суммируется 1 и константы равновесия изомеризации нормального углеводорода с каждым из рассматриваемых изомеров.

Относительная погрешность в определении равновесной концентрации, рассчитанной по уравнению (VIII), будет больше, чем в случае, разобранным на примере бутана. В самом деле

$$\frac{d(\% i)}{(\% i)} = \frac{dK_p}{K_p} = \frac{d \sum K_p}{\sum K_p + 1} \quad (\text{IX})$$

Сказанное иллюстрируем примером: по одним данным Фроста (42) содержание изопентана в изомеризате при 300°С равно 20%, рассчитав содержание этого же изомера по уточненным данным, приведенным в другой статье Фроста (40), получаем 26,2%. Это расхождение получается только за счет уточнения термодинамических констант, позволивших уточнить величину K_p .

Для гексана, гептана и т. д., имеющиеся в литературе расчеты, не скорректированные экспериментальными данными, полагаю, нужно считать мало убедительными, лишенными реального, физического смысла и ограниченно применимыми на практике. Расчеты эти указывают лишь на тенденции, как справедливо отмечает Эвелл (61), в изомерных превращениях углеводородов, но не более.

Что касается экспериментального определения равновесной концентрации при изомеризации гексана, гептана и т. д., то оно затруднено побочными реакциями, протекающими—даже при относительно низких температурах—в присутствии обычно применяемых катализаторов — хлористый алюминий, бромистый алюминий и т. д. Поэтому опытно установленные равновесные концентрации для жидких алканов в литературе не описаны. Повидимому, нужно признать, что о составе изомеризатов жидких алканов в настоящее время можно судить лишь по экспериментальным данным, а термодинамические расчеты рассматривать как сугубо грубые, ориентировочно-количественные.

Возникает вопрос о ценности такой ориентировки, в связи с применением катализаторов для изомеризации алканов. В общем случае надежные, «идеальные» термодинамические расчеты безусловно должны дать ценные сведения в распоряжение исследователя о предельных для данной температуры концентрациях тех или иных углеводородов в изомеризате, указать на оптимальную температуру, при которой можно получить наибольшие концентрации интересующих углеводородов, также мыслимо получить указание на зависимость концентрации от давления. Но к сожалению, как нами указывалось выше, возможные максимальные относительные погрешности делают гадательным применение термодинамики для расчета равновесных концентраций алканов, так как можно получить помощь, а можно дезориентироваться.

Возьмем относительно простой случай изомеризации пентана. Если мы захотим воспользоваться указаниями о равновесных концентрациях для расчета октанового числа, то проведя соответствующие подсчеты (40,42), получим «равновесные октановые числа»—74 и 81. В первом случае глубина изомеризации по октановому числу нормального пентана, при которой получено октановое число изомеризата, например, 68, будет равна 93%, во втором—глубина изомеризации будет составлять 84%. Если подумать, что в перспективе еще нужно иметь «корректировку», то будет понятно недоверие к термодинамическим подсчетам и ограниченная их применимость для расчета изомерных превращений алканов.

После высказанных соображений, приведем график, иллюстрирующий зависимость содержания каждого из изомеров в равновесной смеси от температур для случаев изомеризации нормального бутана, нормального пентана, н. гексана, н. гептана и н. октана. (см. рис. 1—8).

Из рассмотрения рисунков видно, что оптимальные кон-

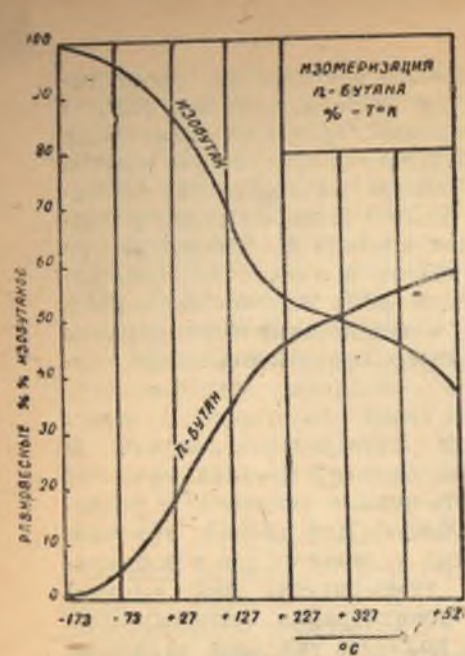


Рис. 1.

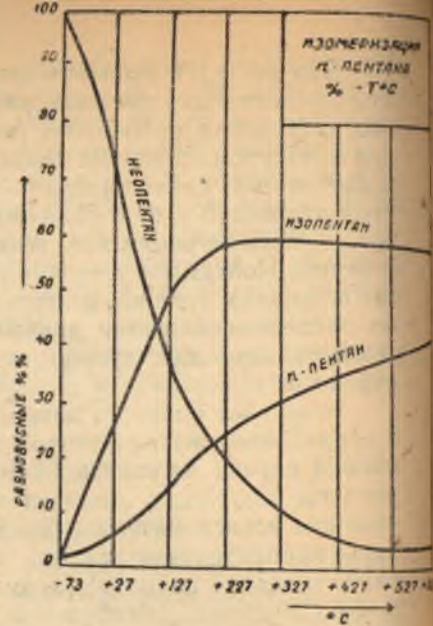


Рис. 2.

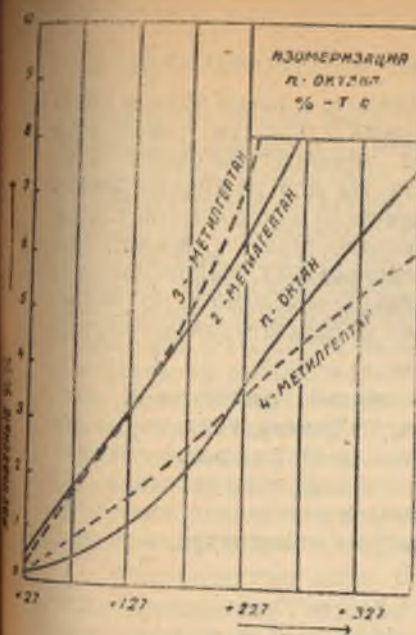


Рис. 5.



Рис. 6.

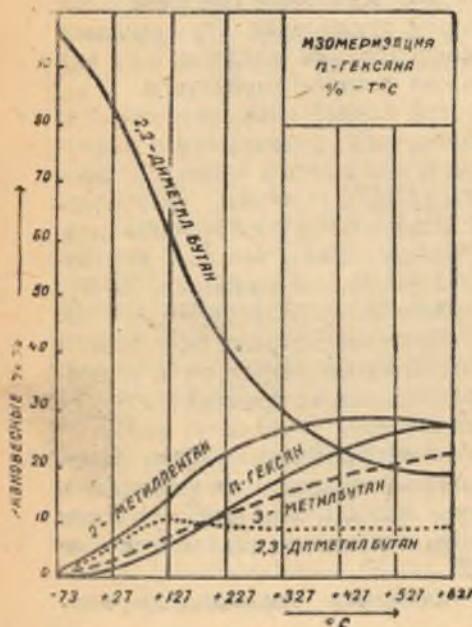


Рис. 3.

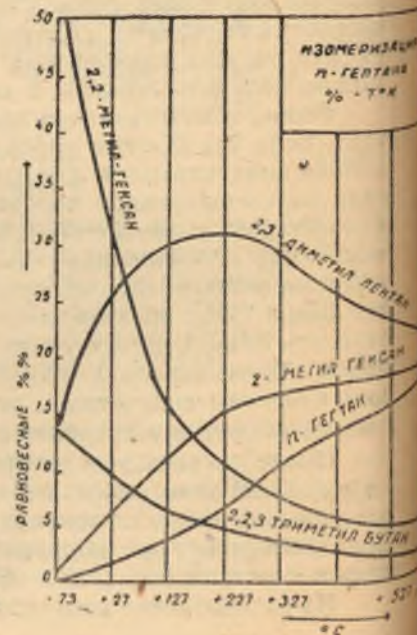


Рис. 4.



Рис. 7.

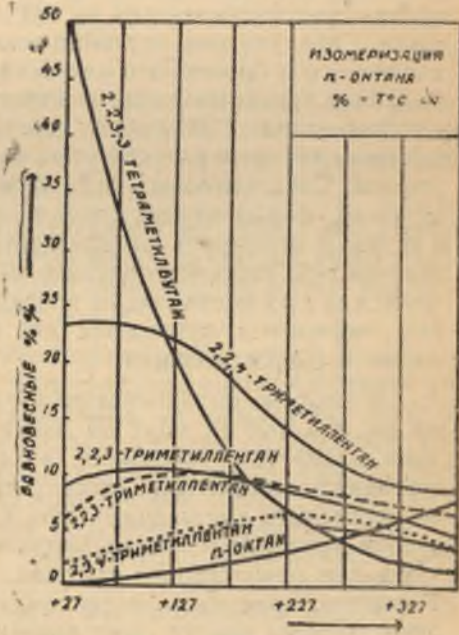


Рис. 8.

центрации наиболее интересных алканов, с точки зрения поведения их в моторе, будут наибольшими в области температур ниже 100°C. Особо соблазнительны температуры около 0°C. Как это нетрудно показать, область эта для процессов дегидрирования, циклизации термодинамически запрещена и, следовательно, катализаторы дегидрирующего типа (см. выше), видимо, неприменимы при низких температурах. Напротив, при температурах около 300° и выше вполне мыслимо и, по нашему мнению, желательно применение катализаторов дегидрогенизации и гидрогенизации.

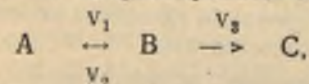
Чрезвычайно любопытно, что кривые равновесной концентрации разветвленных алканов, например, гептанов, октанов, проходят через максимум, т. е. для оптимальной концентрации данного изомера существует вполне определенная оптимальная температура, следовательно, в общем случае нельзя считать, что с ростом температуры концентрация разветвленного углеводорода падает.

Возникает вопрос, насколько область температур 125—200°, показанная на графиках, достоверна. Быть может она будет после уточнения ряда термохимических данных смещена вправо предположительно на 100° или больше?! Как известно, даже в присутствии активных изомеризирующих катализаторов хлористого и бромистого алюминия изомеризация протекает медленно при комнатных температурах, а при высоких температурах—выше 150° имеют место побочные реакции, интенсивность которых зависит от природы изомеризируемого углеводорода. Следовательно, либо нужно работать над созданием условий, подавляющих побочные реакции (ввод водорода и т. п.) и применять катализаторы, характерные для низких температур, либо, не опасаясь неблагоприятных термодинамических прогнозов, вести поиски катализаторов типа окисных, сернистых, пригодных для одновременной дегидрогенизации и гидрогенизации.

Известные опубликованные данные (69, 59, 97) указывают на то, что поиски идут по линии применения катализаторов типа хлористого алюминия, а также и в направлении применения катализаторов второго типа. Часто делаются попытки применить смешанного типа катализаторы. С нашей точки зрения применение катализаторов второго типа или смешанного для относительно высоких температур, перспективно. Вероятно, практические достижения ближайшего будущего в этой области внесут свою корректировку в современные термодинамические подсчеты.

В приведенных выше графиках и рядом авторов (40, 61, 84) реакции изомеризации трактуются как изолированные и обратимые (не протекающие до конца). «При каждой заданной температуре изомеризация доводит смесь углеводородов до определенного, зависящего от температуры равновесного состава (40)». Как показано на упомянутых графиках, равновесие в области минусовых низких температур сдвинуто в сторону разветвленных алканов настолько, что при этих температурах изомеризация должна бы необратимо протекать в направлении образования высокооктановых сильно разветвленных алканов. Температуры, при которых в присутствии известных ныне катализаторов проходят реакции изомеризации алканов с приемлемой скоростью, более высоки, а именно 100—200° и выше. Поэтому чрезвычайно интересен вопрос, являются ли «равновесные концентрации» пределом, к которому стремится реакция изомеризации при температуре, например, 100—500°C.

Общезвестно, если существует равновесное состояние какой-либо химической системы, например, $A \rightleftharpoons B$, то выводя конечный продукт из сферы реакции, можно заставить полностью прореагировать исходный продукт, т. е.



если скорость превращения «В» в «С» очень мала по сравнению со скоростью превращения «А» в «В», то в течение какого-то определенного времени могут быть достигнуты концентрации «А» и «В» практически равновесные.

Если, например, скорость превращения «В» в «С» очень велика, то в продуктах реакции могут сказаться лишь «А» и «С», т. е. «А» необратимо будет превращаться в «В», как промежуточную ступень, а затем в «С».

Можно представить себе соизмеримое соотношение скоростей, указанных в схеме. В этом случае может наступить момент, когда $V_1 = V_2 = V_3$ и тогда в продуктах реакции должны находиться все три вещества, а само превращение «А» будет идти необратимо в «С» с промежуточным образованием продукта «В». В этом случае равновесные концентрации, рассчитанные из предположения обратимости реакции $A \rightleftharpoons B$, видимо, будут не соответствовать действительно наблюдаемым. Обратимся к конкретному материалу по изомеризации алканов. Возьмем работу Шуита, Хуга и Фернеуса (84) (см. т. 7).

В нашей работе, проведенной на заводе «Химгаз» (21) в 1940 г., показано, что при изомеризации нормального гексана при 80° , времени контакта 4 часа, давления водорода 30 атмосфер в присутствии сплава хлористого алюминия получается изомеризат следующего состава (см. табл. 10, ср. табл. 9).

Из рассмотрения данных, приведенных в таблице, видно, что изомеризация неогексана не идет в тех условиях, когда изомеризация других изомеров может быть проведена гладко. Данные нашей работы показывают (табл. 9), что при изомеризации нормального гексана образуется неогексан, поэтому полагаем, что и диметилбутаны, полученные Шуитом с соавторами, содержали неогексан. В условиях наших опытов образовывалось больше побочных продуктов, чем у голландских авторов, но и гексановая фракция изомеризата содержала значительно большее количество неогексана. Сопоставив эти факты с тем, что, как показал Гроссе, разветвленный 2, 4, 4-триметилпентан уже при $30-40^\circ$ в присутствии хлористого алюминия хорошо крекируется, а гексан в тех же условиях не распадается, следует прийти к выводу, что образование побочных продуктов реакции при изомеризации алканов, в первую очередь нужно отнести за счет необратимого распада гемизамещенных углеводородов и, вероятно, (по Ипатьеву) аутодеструктивного алкилирования продуктами распада изомеров, присутствующих в изомеризате.

Надо думать, что в реально осуществляемых процессах реакции изомеризации алканов могут протекать необратимо, в том понимании, как это изложено нами выше.

В настоящее время нет достаточных материалов, чтобы с полной уверенностью говорить о последовательном или последовательно-параллельном или же параллельном протекании реакции изомеризации алкана в соответствующие изомеры.

Если рассматривать реакцию изомеризации как реакцию одновременно идущей циклизации и дециклизации, то более вероятен последовательно параллельный характер изомерных превращений алканов. В этом разрезе будет более понятен состав «равновесной смеси гексанов», полученный Шуитом и соавторами. Кстати, Фрост (40), цитируя эту работу, видимо, признает смесь, полученную голландскими авторами, за равновесную.

Приведу состав:

Около 75%	метилпентанов	± 10
» 20%	диметилбутана	± 5
» 5%	нормального гексана	± 5

Здесь же упомяну об одном интересном наблюдавшемся мною совместно с Усовым (27) в лаборатории Саратовского гос. университета случае необратимой изомеризации (по вышериведенной схеме) 2, 2, 4—три метилпентана в 2,5—диметилгексан, а затем в пара-ксилол. Это превращение имело место при 520° в присутствии хромового ароматизирующего катализатора. Интересно, что другие ксилолы отсутствовали в ароматизате и реакция, следовательно, протекала избирательно.

XI. СОСТОЯНИЕ РАБОТ ПО ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

Рассматривая вопрос об обратимости реакции изомеризации алканов, мы вплотную подошли к необходимости познакомиться с состоянием работ по изучению кинетики реакции изомеризации.

Вряд ли даже нужно напоминать, что кинетическая характеристика является тем, что вкладывает душу в термодинамические построения. Производственный, стремящийся рационально спроектировать и эксплуатировать соответствующую установку, равно, как и исследователь, пытающийся проникнуть в суть реакции,—вскрыть механизм реакции и подобрать к ней ключ—катализатор, все они не могут обойтись без кинетических показателей реакции. На этот участок до последнего времени не обращали должного внимания, но в 1942—1943 гг. мы видим, что такие достаточно популярные журналы, как *Ind Eng Chem.* и др., в помощь широким массам химиков, опубликовывают ряд статей, посвященных кинетике химических реакций, тем самым мобилизуя вокруг нее внимание широкой химической общественности.*

Не приходится удивляться тому, что такая сложная область, как изучение скоростей реакции изомеризации алканов, осталась до сего времени практически незатронутой, достаточно только вспомнить о трудности количественного анализа сложных смесей изомерных алканов, чтобы понять то, что без абсолютной к тому необходимости и достаточной технической оснащенности никто не может приступить к полноценному решению этой сложнейшей задачи. Очевидно, по этой причине только в связи с реализацией в производственном масштабе процесса изомеризации нормального бутана в изобутан была опубликована в декабре 1943 г. единственная, насколько можно судить по доступной нам литературе, работа Ляйтона и Гельдмана (74), посвященная изучению механизма и кинетики

* Гостоптехиздат выпустил в свет книгу Орочко Д. И. «Кинетические расчеты реакционных устройств».

изомеризации бутанов в жидкой фазе в присутствии бромистого алюминия. Авторы цитируемой работы в результате тщательного поставленных опытов показали, что бромистый и хлористый алюминий сами по себе не являются катализаторами. Это указание не ново (см. выше), но тщательность исследования и убедительность экспериментального оформления работы заставляет меня сослаться на это утверждение авторов.

Совершенно безводный бромистый алюминий в течение 80 минут при 65°C не действует как катализатор реакции изомеризации бутана, в этих же условиях сухой бромистый водород также не оказывает никакого изомеризирующего действия на н. бутан. В присутствии же «абсолютно сухих» бромистого алюминия и бромистого водорода (0,0107 моля C_4H_{10} , 0,000565 моля Al_2Br_6 и 0,000386 моля HBr при температуре ж. 65° и времени контакта 80 минут было достигнуто 28%-ное превращение изобутана в нормальный бутан без каких-либо побочных продуктов. Авторы отмечают, что «абсолютно сухой бромистый алюминий», открытый и доступу воздуха меньше одной минуты, уже является достаточно активным катализатором для изомеризации бутанов и объясняют это влиянием влаги, присутствующей в воздухе. Это опять-таки старое наблюдение, достаточно многократно наблюденное и для хлористого алюминия. Но оно чрезвычайно интересно, так как дает указание на трудность приготовления «старением» стандартного катализатора «хлористый алюминий». Авторы поэтому, видимо, и изучали скорость изомеризации в присутствии различных количеств «абсолютно сухих» бромистого алюминия и бромистого водорода. Из экспериментальных данных, приводимых в статье, ясно, что скорость изомеризации меняется в довольно значительных пределах (при 65°C от 0,00000023 до 0,000000528 молей в $см^3$ (сек.), если же среднюю за данный промежуток времени скорость отнести к концентрациям непрореагировавшего бутана и наличного бромистого водорода и бромистого алюминия, то средняя скорость превращения при тех же условиях оказывается постоянной, равной для н. бутана \rightarrow изобутан, рассматривая последние как комплексное соединение $HAIBr_4$, 0,000000282 молей $см^3/сек.$ Для обратной реакции скорость равна 0,000000158 молей $см^3/сек.$

Вычисленная, исходя из констант скоростей, константа равновесия, оказалась равной 1,77. Экспериментально определенная авторами константа равновесия при 65° же оказалась равной 1,65—1,75. Из этого факта авторы сделали вывод о правильности своих уравнений

$$\frac{d[n]}{d[t]} = K_1 (HAIBr_4) \text{ и } C_4H_{10}$$

$$\frac{d[n]}{d[t]} = K_2 (HAIBr_4) \text{ (и } C_4H_{10})$$

и о том, что катализатором реакции нужно считать соединение бромистого алюминия с бромистым водородом.

Вычисленная энергия активации для прямой реакции изомеризации нормального бутана в изобутан оказалась равной 9,2 кк/моль. Невысокое значение энергии активации по сравнению с величинами, получаемыми для реакций второго порядка, авторы объяснили стерическим эффектом, возникающим при столкновении катализаторов с углеводородом.

В одной из неопубликованных наших работ, проведенных в последние годы, было выяснено, что реакция изомеризации нормального бутана в изобутан, проводимая в присутствии взятого в значительном избытке (10—15% от веса изомеризируемого бутана) хлористого алюминия (один и тот же образец) в пределах 60—130°, не следует мономолекулярному порядку. Константа скорости падает с глубиной реакции. На графике 10 это показано рядом линий, выражающих зависимость логарифма константы скорости прямой реакции для различных времен контактирования от температуры. Из графика же видно, что зависимости средних скоростей за данный промежуток времени подчиняются закону Арениуса. Рассчитанная мною энергия активации для изомеризации нормального бутана в изобутан в присутствии хлористого алюминия для температурного интервала 60—120° оказалась равной 16,7 кк/моль. Температурный коэффициент реакции равен 2,10—2,15.

Как явствует из сказанного выше, изучение кинетики реакции изомеризации алканов находится в самом зародышевом состоянии. Несомненно, что исследования в этом направлении ведутся в различных лабораториях, но опубликованные работы практически отсутствуют. Это, конечно, несомненно большой пробел в наших знаниях об этом типе реакций.

Если отвлечься от реакции изомеризации, как таковой, и обратить внимание на процессы, имеющие в настоящее время большое практическое значение, например, каталитический крекинг, то невольно бросается в глаза, что многие авторы зачастую объясняют те или иные изменения исходного сырья в ходе процесса изомеризацией. Такие объяснения большей частью необоснованы.

Указанный мною выше случай селективного превращения

2, 2, 4-триметилпентана в пара-ксилол интересен тем, что изооктан изомеризовался со скоростью, соизмеримой со скоростью образования ароматики. По этой причине можно предположить, что реакция изомеризации алканов имеет механизм, зависящий от конкретных условий проведения опыта.

Нам кажется наиболее заманчивым и представляющим практический интерес изучение реакций изомеризации и, в частности, их скоростей при высоких температурах в присутствии катализаторов алюмо-силикатных, окисных и т. п.

XII. О «ПРЕДЕЛЬНЫХ» ОКТАНОВЫХ ЧИСЛАХ ИЗОМЕРИЗАТОРОВ, ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АЛКАНОВ И БЕНЗИНОВ

В разделе, касающемся термодинамики реакции изомеризации алканов, мы обращали внимание на нежелательность чрезмерного увлечения термодинамическими данными для тех случаев, когда их применимость сомнительна.

В уже цитированной работе Фроста (40) предлагаются вниманию исследователей, работающих в области переработки бензина, «пределные октановые числа», определяемые содержанием углеводородов с разветвленной цепью, которое при тех или иных условиях может быть достигнуто с точки зрения термодинамики. Оставим в стороне уже разобранный вопрос о погрешностях термодинамических подсчетов и о целесообразности рассматривания процесса изомеризации, как обратимой реакции. Возможно, что в случае практически недостижимой, «идеальной» точности, можно было бы рассчитать октановое число, схематически представляемого изомеризата того или иного алкана. Вполне понятно, что об исходном товарном сырье, состоящем в основном из алканов, не может идти речь, условно можно к нему приравнять лишь гидри-

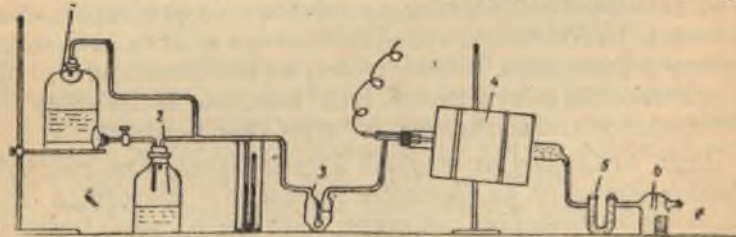


Рис. 9.

рованный или очищенный синтин. Что касается бензинов прямой гонки нефтяного происхождения, то в этом случае придется считаться при попытке превращения их изомеризацией в более качественное топливо, с наличием в них цикланов. Если

даже допустить, что изомеризующие катализаторы не способны затронуть цикланы и рассматривать цикланы в процессе изомеризации как инертную разбавляющую среду, то и тогда можно столкнуться с тем, что нельзя в настоящее время предвидеть, но что в существенной мере может умалить значимость даже «идеального» термодинамического подсчета, указывающего на предельно достижимое октановое число.



Рис. 10

Мы обращаем внимание читателей на октановые числа смесей алканов с цикланами. В 1940 г. Смиттенберг (88) сообщил о достаточной для грубых подсчетов подчиненности закону адитивности октановых чисел смесей алканов, но в этой же работе им была отмечена неподчиняемость закону адитивности октановых чисел смесей цикланов и алканов. На рис. 11,12 приведены октановые числа смесей некоторых парафиновых углеводородов. Из рассмотрения рисунка видно, что октановые числа некоторых бинарных смесей алканов почти линейно изменяются с концентрацией, например, нормальный гептан — нормальный гексан, изооктан — 2,3-диме-

тилбутан, изооктан - н. пентан; другие бинарные смеси имеют отличные октановые числа от рассчитанных по правилу смешения, так для смеси гептан — 2,3- диметилбутан отклоне-

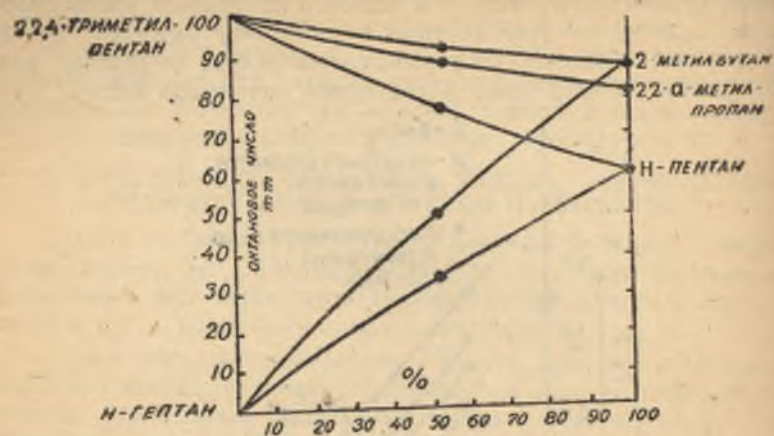


Рис. 11.

ния достигают 10 пунктов. Следовательно, при расчете октановых чисел равновесных смесей алканов, вычисленных из термодинамических данных, приходится считаться с возмож-

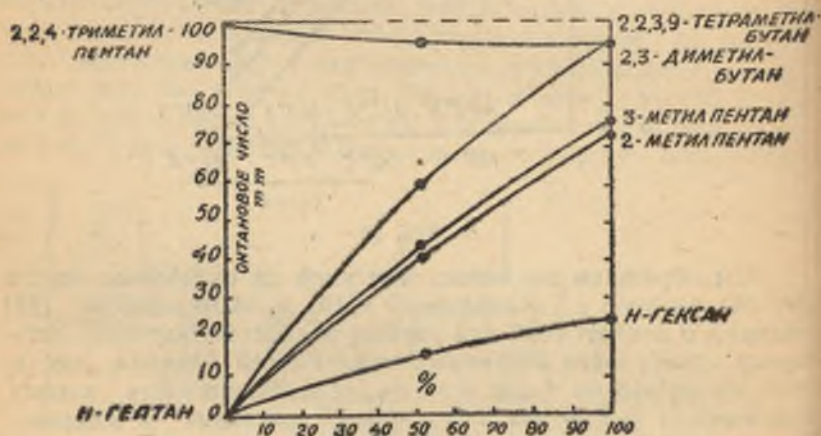


Рис. 12.

ной значительной ошибкой в определении «расчетного октанового числа изомеризата», обусловленной не только неточ-

ностью термодинамических данных, но и отклонениями октановых чисел смесей от закона адитивности».

На рис. 13 приведены (также из статьи Смиттенберга) октановые числа смесей: 1) циклогексан — 2, 2, 4-триметил-

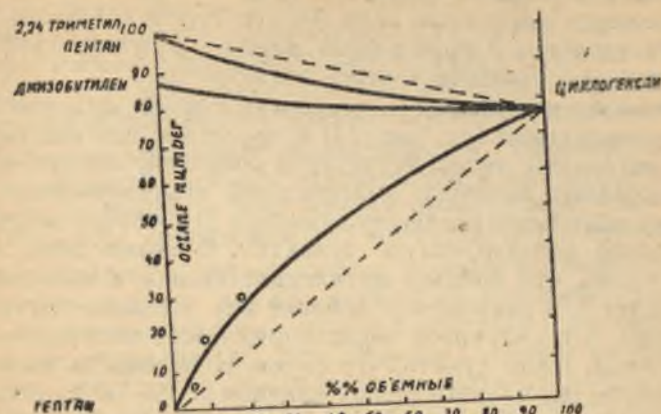


Рис. 13.

пентан и 2) циклогексан — н. гептан. Отступление октановых чисел от рассчитанных по правилу смешения достигает 20 пунктов для первой смеси и 7 пунктов для второй. Весьма

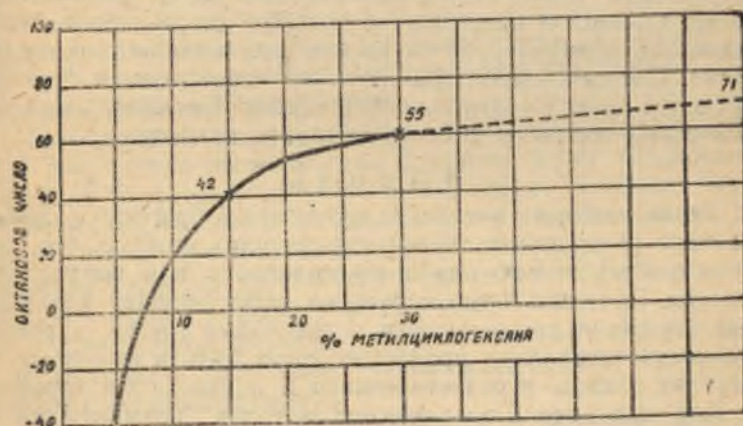


Рис. 14.

интересно то, что смеси циклана с разветвленным алканом имеют заниженное октановое число, напротив, смесь нормального алкана с цикланом имеет завышенное октановое

число. Можно допустить, что, если мы будем проводить изомеризацию нормального алкана в присутствии даже небольших количеств циклана, то за счет низкой смесительной характеристики циклана получим существенно заниженный эффект от изомеризации, если мы его будем оценивать октановыми числами. В этом случае можно получить неверное представление о работе взятого катализатора.

Нами было составлено несколько смесей метилциклогексана с изооктаном (см. рис. 14) и проведено для них определение октановых чисел. Результаты показали, что при низких концентрациях величина смесительной характеристики мала, поэтому небольшие количества циклана следует рассматривать как сильно детонирующую присадку. В самом деле, из рисунка видно, что добавка метилциклогексана к изооктану в количестве 5% равноценна добавке 5% нормального октана. Напомню, что октановое число нормального октана равно — 17 пунктам. Надо думать, что смесь, содержащая значительное количество разветвленных алканов и 10—20% цикланов, будет иметь весьма заниженное октановое число по сравнению с рассчитанным на основе правила адитивности. К этому же случаю можно приравнять глубоко идущую изомеризацию фракций бензинов прямой гонки.

Изложенное, по нашему мнению, указывает, что для практических целей термодинамический расчет равновесных смесей алканов и цикланов не позволит сколь-либо надежно установить «равновесное октановое число алкано-циклоановой смеси». Следовательно, при изучении изомеризации бензинов нефтяного происхождения, содержащих цикланы, термодинамические подсчеты не могут оказать помощи.

Выводы

Легко кипящие алканы встречаются в природе в свободном виде (в количествах, представляющих интерес для промышленности) только слаборазветвленного или нормального строения. Потенциальные источники легко кипящих алканов — уголь, тяжелые погоны нефти и некоторые другие, в результате соответствующих процессов могут дать в массовых количествах алканы и разветвленного и нормального строения.

Для сжигания в современных моторах применяются индивидуализированные топлива, состоящие из сильно разветвленных алканов, или алканов нормального строения. Потребные для моторов смеси изоалканов или алканов n-строения могут быть получены специальными методами.

Изомеризация является одним из вариантов синтеза раз-

ветвленных алканов, только в последние годы начавшем находить себе применение в технике.

Проведенные работы в области термодинамики углеводородов и экспериментального изучения изомерных превращений индивидуальных алканов позволяют утверждать о перспективности реакции изомеризации для промышленного применения. Работа в этом направлении находится в зачаточном состоянии и проведена более или менее полно лишь для наиболее низкомолекулярных алканов: бутана, пентана и гексана.

Основные трудности промышленного оформления реакций изомеризации алканов заключаются в необходимости сочетать достаточно глубоко идущее превращение (без побочных реакций) с приемлемой для производства скоростью.

Промышленным катализатором реакции изомеризации алканов, как правило, служит хлористый алюминий на носителе. Другие способы применения хлористого алюминия возможны, но менее разработаны. Окислы и сернистые соединения металлов, а также алюмосиликаты, катализируют реакцию изомеризации при высоких температурах, но изомерные превращения в их присутствии плохо изучены.

Работа по подбору катализаторов для изомеризации алканов тесно связана со взглядами на суть изомерных превращений. В области низких температур наиболее пригодны катализаторы типа хлористого алюминия. Для температур 300° и выше представляют большой интерес катализаторы другого типа. Есть основания рассматривать реакции изомеризации алканов как сочетание одновременно идущих реакций циклизации и дециклизации.

Термодинамические указания на оптимальные температуры для случая изомеризации алканов — мало убедительны, благодаря неточности данных, положенных в основу термодинамических расчетов. Наблюдаемые «необратимые» изомерные превращения алканов позволяют ставить вопрос о нецелесообразности применения термодинамических расчетов для установления состава изомеризата.

В случае изомеризации алкано-циклоановых смесей нельзя рассчитывать октановое число изомеризата, исходя из равновесных концентраций.

Работы в области изомеризации алканов необходимо ставить широким фронтом: углубленно изучать изомерные превращения индивидуальных углеводородов, разрабатывать вспомогательные участки, как-то: анализ углеводородных смесей, термохимию углеводородов, соорудить эффективные

ректификационные колонны и т. п. В СССР в случае благоприятного решения проблемы изомеризации алканов можно рассчитывать на получение на базе бензинов прямой гонки значительных количеств стооктанового топлива. Помимо этого, реакция изомеризации алканов имеет практическое значение в деле вновь разрабатываемого «изосинтеза» синтина, состоящего из разветвленных алканов.

Поступила в редакцию
15 декабря 1945 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов А. В., Макаров С. К. Зависимость антидетонационных свойств гидрированных крекинг-бензинов от фракционного состава. *Н. Х.* 1939, № 8, стр. 40.
2. Бажулин П. А. Применение метода комбинационного рассеяния к анализу смесей углеводородов. Труды Всесоюзной аналитической конференции по аналитич. химии, т. III, изд. А. Н. СССР, 1944 г., стр. 105.
4. Великовский А. С. (редактор) Советские нефти. ВНИТО. Нефть. ГОНТИ. 1938 г., стр. 25, 203, 204.
6. Волькенштейн М. В., Шорыгин П. П. Анализ жидкого топлива методом комбинационного рассеяния. Труды Всесоюзной аналитической конференции по аналитической химии, т. III, стр. 105. Изд. А. Н. СССР. 1944 г.
7. Грязнов В. М. Новые каталитические методы производства авиабензина в США. *Успехи химии.* 1945 г., т. XIV, № 1, стр. 42.
8. Добротворская В. Б. Аналитическая гидрогенизация непредельных соединений, как количественный метод определения непредельных соединений в бензинах. *Х. Т. Т.* 1937 г., т. VIII, вып. 4, 375 стр.
9. Добрянский А. Ф. Крекинг с хлористым алюминием. *Химтеорет.* 1938 г.
- 9-а. Доннэл О. Добавление новой установки на заводе *Sup Oil* Со повышает производство 100-октанового авиабензина. *Oil Gas f* 1944, 3/II, т. 42, № 39, стр. 68. Цитир. по рефер. сборн. ЦОНТБ Наркомнефти, вып. XXX, 1945 г.
10. Ипатьев В. Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. а/744, 745, б/619, 624, в/597, 603, в/551, 603, г/612—613, д/580. Изд. А. Н. СССР 1936 г.
- 10-а Казанский Б. А., Розенгарт М. Н. Полимеризация бутенов над алюмосиликатными катализаторами. *Журн. Общ. хим.* 1942, т. XII, стр. 246.
- II. Касаткин А. Г., Плановский А. Н. Вычисление теплот химических реакций, как основной расчет для проектирования химических аппаратов. *Пром. орг. хим.*, 1938 г., т. V, № 5, стр. 346.
12. Кренцлейн. Хлористый алюминий в органической химии (перев. с немецкого издания 1932 г.) ОНТИ. 1935 г.
13. Левина Р. Я. Реакция одновременной каталитической дегидрогенизации и гидрогенизации. *Успехи химии.* 1942 г., т. XI, № 1, стр. 18.
14. Лозовой А. В., Дьякова М. К. Гидрогенизация топлива в СССР, стр. 23, изд. А. Н. СССР, 1940 г.
16. Молдавский Б. Л., Низовкина Т. В. Изомеризация углеводородов. Сообщение 4-е. — Изучение изомеризации бутанов и их равновесных соотношений. *Журн. Общ. хим.*, 1939 г., т. IX, № 18, 1652 стр.
17. Молдавский Б. Л., Низовкина Т. В. Изомеризация углеводородов. Сообщение 5-е. — Изучение изомеризации пентанов и их равновесных соотношений. *Журн. Общ. хим.*, 1940 г., т. X, № 13, 1183 стр.
18. Молдавский Б. Л., Кобыльская М., Лившиц С. Изомеризация углеводородов. Сообщение 2-е. Изомеризация нормального гексана, н. октана под влиянием хлористого алюминия. *Журн. Общ. хим.* 1935 г., т. V, стр. 1791.
19. Молдавский Б. Л., Кобыльская Н., Лившиц С. Изомеризация углеводородов. Сообщение 3-е. Термическая изомеризация н. гексана и н. октана. *Журн. Общ. хим.*, 1936, т. VI, № 4, стр. 616.
20. Молдавский Б., Небылова Е., Низовкина Т. Изомеризация углеводородов. Сообщение 6-е. — Исследования побочных продуктов, образующихся при изомеризации бутанов и пентанов под влиянием галоидных солей алюминия и механизм образования. *Журн. Общ. хим.*, 1944, т. XVI, 4/5, стр. 343.
21. Оболенцев Р. Д. Исследования в области изомеризации жидких алифатических углеводородов. *Журн. Общ. хим.* 1946 г., т. XVI, вып. 1, стр. 77.
23. Оболенцев Р. Д. Физические константы компонентов легких моторных топлив. *Гостоптехиздат.* 1943 г.
24. Оболенцев Р. Д., Бочаров А. А. Критическая температура растворения четырехвалентного олова в алканах и ее применение для анализа. *Журн. Прикл. химия*, 1946, т. XIX, вып. 5—6, стр. 492.
27. Оболенцев Р. Д., Усов Ю. Н. Ароматизация изо-

- октана над хромовым катализатором. Журн. Общ. хим., 1946 г., т. XVI, вып. 6, стр. 933.
28. Протоколы заседания НТС института «Химгаз», май 1944 г.: а) рукопись доклада Оболенцева Р. Д. на тему: «Изомеризация алканов»; б) рецензия проф. Долгова Б. Н. и ответ на рецензию; в) протокол заседания и резолюция.
 29. Оболенцев Р. Д., Струнский Г., Чулановский В. Применение анализа с помощью спектров комбинационного рассеяния к изучению процессов изомеризации парафиновых углеводородов. Известия А. Н. СССР, физическая серия, 1941 г., т. V, № 2/3, стр. 162.
 30. Обрядчиков С. Н., Пажитнова Н. П. Каталитическая изомеризация гептановой фракции парафинистого бензина над бромистым алюминием. Кафедра технологии МНИ, 1939 г.
 31. Обрядчиков С. Н. Технология нефти, ч. 2-я, Крекинг пиролиз и деструктивная гидрогенизация. Гостоптехиздат. 1940 г.
 - 31-а Обрядчиков С. Н. Механизм и химизм каталитического крекинга. Гостоптехиздат. 1946 г.
 32. Петров А. Д. Моторное топливо и основные виды продукции органического синтеза во второй мировой войне. Химич. промышл. 1945 г., вып. 2, стр. 24.
 - 32-а Петров А. Д. Пути развития органического синтеза. Промышленность органического синтеза соединений алифатического ряда. Изд. А. Н. СССР, 1943 г.
 33. Райдилл и Тэйлор. Катализ в теории и практике. ГОНТИ. 1939 г.
 34. Рунге Ф. Магний-органические соединения. ОНТИ 1937 г.
 - 34-а Седых Н. Ф. Трипан. Нефт. хоз. 1946, т. 24, № 1, стр. 50.
 - 34-б Седых Н. Ф. Каталитический крекинг, процесс Удри. Гостоптехиздат. 1946 г.
 35. Сиверцев А. П. Изомеризация нормального гептана и н. октана. Журн. Общ. химия. 1940 г., т. X, № 9, стр. 799.
 36. Спиин В., Преображенский Н. Взаимодействие пятиокси ниобия с хлористым водородом. Журн. Общ. химия. 1940 г., т. X, стр. 655.
 37. Трощ Г., Кох Д. Сб. переводов под ред. Казанского Б. А., Зелинского Н. Д. Статья «Синтез жидкого топлива из окиси углерода и водорода».
 - 37-а Уинкль М. Производство авиационного бензина. Гостоптехиздат. 1946 г.
 38. Фирсанова. Изучение химического состава синтина. Т. XI 1937 г., 8, 10, 892.
 39. Фостер А. Промышленное производство искусственного триптана для высших сортов авиационных бензинов. Реферат. Сб. ЦОНТБ, вып. 24, стр. 9.
 40. Фрост А. В. Возможности повышения октановых чисел бензинов путем изомеризации. Сообщение 1-е — «Равновесия изомеризации парафиновых углеводородов и циклогексана в метилциклопентан». Изв. А. Н. СССР, техн. отд., 1942 г., № 10, стр. 3.
 41. Фрост А. В. Равновесия реакции углеводородов. Сообщение 12-е, Расчет равновесий изомеризации бутиленов и бутанов. Журн. Общ. химия, 1939 г., т. IX, стр. 1813.
 42. Фрост А. В. Равновесия реакции изомеризации углеводородов, протоколы заседания НТС завода «Химгаз», 1940 г. и бюллетень НИТО завода «Химгаз», 1940 г.
 43. Фрост А. В. Реакции углеводородов над активными алюмосиликатами. Журн. Физ. химия, 1940 г., т. XIV, вып. 9/10, стр. 1313.
 46. Чулановский В. М. Применение спектральных методов к органическому анализу, в частности к анализу бензинов. Труды Всес. аналитич. конференции по аналитической химии. Том III, изд. А. Н. СССР, 1944 г., стр. 74—89.
 47. Синтетические методы в области металлоорганических соединений. Под редакцией А. Н. Несмеянова, К. А. Кочеткова. АН СССР.
 48. Эйбус. О механизме синтеза алифатических углеводородов контактным гидрированием окиси углерода. Успехи химии. 1940, т. IX, 6, 673.
 49. Bauer O. W. Über die katalytische Isomerisierung einiger Kohlenwasserstoffe. Thesis Eldgenossischen Technischen Hochschule, Zürich; Prague. (1940).
 50. Bichowsky and. Rossini F. S. Thermochemistry of Chemical Substances (New-York, 1936).
 51. Bragg L. B. Ref. 18, 295, VII, (1939).
 52. Bragg L. B. Ref. m. 20. № 2, стр. 73 (1941).
 53. Broeze G. G. Journ. Inst. Petrol. Technol 18, № 105/569. VII (1932).
 54. Brooks, D., Cleaton, R., Carter, F. J. Research Nat. Bur. Standards, v. 19, p. 319 (1937).
 55. Calingaert G., Beatty H. J. ACS 58; 51 (1936).
 56. Donald R. M. Canad. J. Res. (Section B), 18, № 1, p. 12 (1940).

57. Egloff G., Wilson E., Hulla G., Arsdell P. Chem. Rev. 20, 345, (1937).
58. Egloff G., Hubner W., Van-Arsdell, P. а) глава V б) глава VI, в) глава II, пункт E. Chem. Rev. v. 23. № 1, 1, (1938).
59. Egloff G., Hulla G., Komarewsky V. Isomerisation of pure Hydrocarbons. New-York, (1942).
60. Ewell R. H. Ind and Eng., Chem. v. 31, № 3, 267 (1939).
61. Ewell R. H. Ind. and Eng. Chem. 32 № 6. 778 (1940).
62. Friedel C., Gorgeu A. C. R. 127, 590 (1898).
63. Friedmann W. Ber. 29, 1344 (1916).
64. Glasebrook A. L., Phyllips N. E., Lowell W. G. JACS 58. 1944 (1936 X).
65. Glasebrook A. L., Lowell W. G. Journ. Amer. Chem. Soc. 61, 1717 (1939).
66. Green S. G. Journ. Inst. Petrol. 28, 179 (1942).
67. Hall F., Nash A. Journ. Inst. Petrol. Techn. v. 23. № 169, 679 (1937).
68. Hass H. B., Bec E. T., Hinds G. E., Glulsenkamp E. W. Ind. and Eng. Chem. 28, 1178 (1936).
69. Heinemann H. Petroleum Refiner 22. № 7, 126 (1943).
70. Hoog H., Verneus J., Zuiderweg F. Trans. Farad. Soc. 35, 1003 (1939).
71. Ipatieff V. N., Grosse A. V. Ind. and Eng. Chem. 28, № 4, 461 (1936).
72. Iüsti. «Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase». Berlin. (1938).
73. Kassel L. S. Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 2745 (1937).
74. Leighton P. A., Heldman J. D. JACS, 65 № 12, 2276 (1943).
75. Mittusch A. Zts. Elektrochem. B. 36, 119, 569 (1930).
76. Montgomery C. W., Ateer J. H., Frank N. W. J. Am. Chem. Soc. 59, 1768 (1937).
77. Morrell J. C. Oil. Gas. J. 37, № 44, p. 55 (16/III 1939).
78. Murphy G. B. Nat. Petr. News v. 33, № 52, 24.XII. 1941.
79. Nenitzescu C., Dragan A. Ber. 66, 1892 (1933).
80. Parks G. S., Huffmann H. M. The Free Energies of some organic compounds. New-York, 1932, русский перевод 1936 г. в изд. ОНТИ.
81. Parks G. S. Chem. Rew. 18. 235. (1936).
82. Петров А. Д., Мещеряков А. П., Андреев Д. Н. Ber. 68, 1, (1935).
83. Rossini F., Prosen F., Pitzer K. Journ. Res, Nat. Bur. Stand. 27, № 6, 529 (1941).
84. Schnit G. C., Hoog H., Verneus J. Rec. des trav Chimiques Pays Bas, v. 59, № 7/8 p. 793 (1940).
85. Scholl R. Ber. 32, 3492 (1899).
86. Science of Petroleum.
87. Simpson T. P., Evans L. P., Hornberg C. V., Payne J. W. Oil. Gas. J. (12/XI—42) т. 41, № 2, 7, p. 96.
88. Smittenberg J., Hoog H., Moerbeek B., Zijden M. Journ. Inst. of Petroleum 26, № 200. 294 (1940).
89. Spitzin V. Zst. Anorgan. Allg. Chem. B. 189, H4, 337 (1930).
90. Thacker C. M., Folkins H. O., Miller E. L. Ind. and Eng. Chem. Vol. 33, № 5, p. 584 (1941).
91. Thomas C. L., Egloff G., Morrell J. C. Ind. and Eng. Chem. 29, № 11, 1260 (1937).
92. Turkewich J., Ioung H. J. ACS 63, 519 (1941).
93. Underwood A. J. Ind. a. Eng. Chem. 32, 449 (1940).
94. Ward C. C. цитировано по реферату в Journ. Inst. Petr. Techn. Vol. 26, № 202, p. 366a, VIII (1940).
95. Welde H., Oel und Kohle. B. 37 № 9 143 (1941).
96. Wilson E. Chem. Rev. 21, № 1, 129 (1937).
97. Anonim. Rev. Petrolifère, № 834, 537 (21/IV. 1939).
98. Oil Weckly v. 105, № 9, p. 81 (4.V 1942).
99. Nat. Petr. News 32, № 36 R-322 (1940).
100. Nat. Petr. News (10.VI 1940).
101. Nat. Petr. News. XXXIII, № 52, R. 403, 24.XII 1941.
102. Nat. Petr. News. XXXIII, № 52 24.XII 1941.

Г. Ф. ДАЛЕЦКИЙ

О ВЛИЯНИИ МЕТАЛЛОВ В КОЛЛОИДНОМ И ИОННОМ СОСТОЯНИИ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Управление скоростью полимеризационного процесса может быть осуществлено тремя путями: 1—изменением температурных условий реакции, 2—разбавлением мономера инертным растворителем, 3—применением соответствующего катализатора*. Разумеется, возможно совместное использование этих факторов в любых сочетаниях, позволяющих в широких пределах ускорять, либо замедлять по нашему желанию полимеризационный процесс.

Обычно спонтанная полимеризация веществ, обладающих в силу своей химической структуры способностью к ней, протекает при комнатной температуре весьма медленно. Изопрен, хлоропрен, метил-метакрилат долгие месяцы (в темноте) хранятся без заметного изменения вязкости, служащего показателем начавшегося полимеризационного процесса.

Чистый стирол-мономер заполимеризовывается до стекловидного состояния в течение $1\frac{1}{2}$ —2 лет**. Между тем, при 56° стирол-мономер застекловывается в течение 20 суток, при 175° —в течение трех часов. Чистый метил-метакрилат, сохраняющий свою вязкость неизменной при 16 — 17° в течение трех месяцев, при 100° за $3\frac{1}{2}$ часа заполимеризовывается нацело. Концом полимеризации условимся считать переход

* Фотополимеризация, применение давления используются сравнительно редко; влияние электрического и магнитного полей на полимеризационный процесс спорно и мало исследовано.

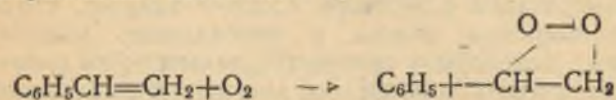
** Длительность спонтанной полимеризации стирола у различных авторов указана различно. Причина этого: 1) различные условия полимеризации, главным образом температура и доступ воздуха (кислорода) в процессе изготовления мономера и его хранения, 2) следы ингибиторов, не удаленных из мономера. В этом отношении работа со стиролом заводского изготовления требует особой осторожности (см. ниже).

вещества в состояние застекловывания (1): полимер, охлажденный до комнатной температуры, отскакивает от стенок ампулы; его T_g —температура при которой его вязкость = 10^{13} пуаз, лежит выше комнатной; ниже T_g он является твердым аморфным телом (2).

Весьма действительным способом снижения скорости полимеризационного процесса является разбавление мономера каким-нибудь нейтральным, инактивным разбавителем—проведение полимеризации в растворе. Скажем заранее, что сводить роль растворителя только к разбавлению мономера, как то делают некоторые авторы (3), нельзя. Его влияние более глубоко и многосторонне, это явствует хотя бы из того, что энергия активации «первичного акта»—образования активных центров, зачинающих полимеризационную цепь, неодинакова для чистого мономера и мономера, находящегося в растворе, и зависит от природы растворителя (3). В тех случаях, когда раз начавшийся полимеризационный процесс протекает очень бурно и грозит принять лавинный характер вследствие саморазогревания вещества выделяющейся теплотой реакции, применение разбавителя весьма уместно, позволяя регулировать скорость процесса и довести степень полимеризации до желаемого предела. Этот метод был применен нами (4) для полимеризации дивинил-ацетилена. Полимеризация его в чистом, неразбавленном состоянии в автоклаве может привести к взрыву. Следует отметить, что полимеризация в растворе при прочих равных условиях (время, температура, катализатор) протекает значительно медленнее, чем у чистого мономера, и полученный продукт в массе состоит из более коротких полимеризационных цепей. Даже незначительное количество примесей, разбавляющих мономер, сильно замедляет процесс полимеризации и снижает \bar{p} (number average) — число звеньев в цепи, что должно строго учитываться при изучении кинетики полимеризации. Третьим методом управления скоростью полимеризационного процесса является применение катализаторов (положительных—ускорителей и отрицательных—стабилизаторов, или ингибиторов). Хлористый алюминий, хлорное олово для стирола, хлористый бор для изобутилена, металлический натрий для дивинила в огромной степени повышают скорость реакции. На действие катализаторов обычно накладывается влияние температуры, как следствия саморазогревания реагирующей смеси выделяющейся теплотой реакции.

Большую роль, как катализатор, играют органические пероксиды, как например, перекись бензоила, широко приме-

няющаяся в технологии пластиков. Ее действие служило объектом многочисленных и детальных научных работ (5, 6, 7, 8, 9). Очень часто исследователю стоит большого труда избежать каталитического влияния перекисных соединений: они легко образуются при действии кислорода воздуха на мономер, что сказывается на его стабильности, спонтанной и искусственно вызванной полимеризации. Так, напр., для стирола образование пероксидов протекает по схеме:



Поэтому-то стирол, подвергавшийся действию воздуха, полимеризуется быстрее, чем свежеприготовленный (10). Влиянию пероксидов придается весьма большое значение: чрезвычайно распространено мнение, что действие ингибиторов сводится исключительно к связыванию пероксидов, что замедление реакции вызывается не непосредственным действием ингибитора, но обусловлено тем, что он иммобилизует ее положительный катализатор—пероксиды (11). Влияние ингибитора сводится, таким образом, к раскисляющему его действию. Эта точка зрения, претендующая в работах многих исследователей на универсализм, опирается, главным образом, на химическую природу ингибиторов: почти все изученные стабилизаторы принадлежат к классу фенолов, многоатомных фенолов, альдегидов и аминов, веществ, легко окисляющихся. Вопрос разобран в ряде работ как с теоретической (12), так и с экспериментальной (10) точки зрения, и изученные вещества классифицированы по степени их активности. При изучении соответствующей литературы поражает одно обстоятельство: детальность и тщательность изучения очень небольшого по объему и узкого по классу количества исследуемых веществ. Принадлежность их к классу легко окисляющихся органических веществ и способствовала широкому внедрению теории антиокислительного их действия, хотя некоторые исследователи и указывали на то, что стабилизаторы—«антиокислители» химически не изменяются в процессе полимеризации и могут быть нацело выделены в конце процесса, т. е. ведут себя, как подлинные катализаторы.

Тейлор истолковывает механизм действия ингибиторов иначе. Рассматривая полимеризационный процесс, как цепную реакцию, он предполагает, что молекулы ингибиторов обрывают растущую цепь и тем тормозят процесс. Но: 1) количество ингибитора обычно настолько ничтожно, так

далеко от обычных стехиометрических соотношений с числом молекул мономера, что об обрыве цепей не может быть и речи из-за ничтожного содержания ингибитора; 2) цепей-то никаких не образуется: полимеризация в присутствии ингибитора не идет совершенно, в параллельных условиях опыта вязкость мономера с ингибитором совершенно не меняется, во время как у чистого мономера она возрастает во много тысяч раз. В этом—слабое место теории Тейлора. Но и теория антиокислителей не может претендовать на универсальность, что будет показано в дальнейшем изложении.

По вопросу о действии металлов и их солей на полимеризационные и конденсационно-окислительные процессы накоплен огромный материал. Лишь небольшая часть его отвечает требованиям, предъявляемым к научному исследованию. Два самых значительных раздела: 1) действие сиккативов на технический процесс получения олифы и 2) влияние металлических солей на старение нефтепродуктов (главным образом, трансформаторного масла) служили темами многочисленных исследований. Хорошо изучены технические приемы использования в качестве сиккатива органических солей тяжелых металлов (резинатов, олеатов и т. д.), металлы расположены в ряд по степени их активности.

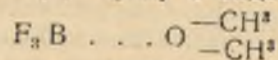
Но почти все эти работы носят сугубо эмпирический характер и не удовлетворяют основным требованиям научного исследования, а именно: 1) изучаются не индивидуальные химические вещества (масла, нефтепродукты); 2) процессы, протекающие в этих продуктах, неединообразны: наряду с полимеризационными, неотделимо от них протекают конденсационные и окислительные процессы; 3) не учитываются строго столь важные факторы, как концентрация катализаторов, что, как мы увидим ниже, имеет большое значение. Температурные условия, время проведения процесса, влияние кислорода, влажности, других примесей, если и учитываются, то очень грубо.

В дальнейшем изложении будут рассматриваться только полимеризационные процессы, протекающие в химически индивидуальных, определенных веществах.

Наиболее употребительными положительными катализаторами, как выше было сказано, являются: хлористый алюминий, хлорное олово, фтористый бор. Эти вещества способны образовывать своеобразные (в смысле структуры и характера химической связи) молекулярные соединения, обладающие огромным дипольным моментом (14). В плоских молекулах BP_3 , $AlCl_3$, тетраэдрических $SnCl_4$, моменты отдель-

ных связей компенсируются, измеренные в расплаве или сероуглероде (растворе) моменты этих веществ равны нулю. Бензол не полярен, моменты же $AlCl_3$ и $AlBr_3$ в бензоле соответственно равны $2,5$ и $5 \cdot 10^{-18}$ CGSE, что указывает на образование высокополярных, химически весьма активных комплексов.

На структуру комплексов, связанных между собою обычными силами ван-дер-Ваальса, резонансно накладывается структура, обусловленная возникновением истинно химической связи между галогидным металлом и молекулой растворителя. Так, напр., наряду с видом связи



(ван-дер-Ваальсова связь), повидимому имеет место связь типа $F_3B-O \begin{array}{l} + \\ - \end{array} (CH_2)_2$, в которой проявляется дополнительная

валентность (четыревалентный бор и трехвалентный кислород). Подобные соединения крайне неустойчивы и являются теми промежуточными этапами, которые характерны для каталитических реакций.

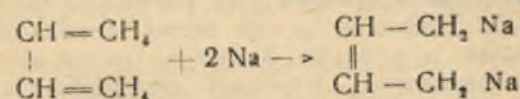
В комплексах $AlCl_3$ с непредельными углеводородами возможны структуры, когда атом алюминия становится отрицательным за счет электрона двойной связи, так наряду с

$Cl_3Al \begin{array}{l} - \\ + \end{array} CH_2=CH_2$ может быть: $Cl_3Al \begin{array}{l} - \\ + \end{array} CH_2-CH_2$. Таким образом в соединениях этого типа осуществляется резонанс ван-дер-Ваальсова взаимодействия и дополнительных химических валентностей.

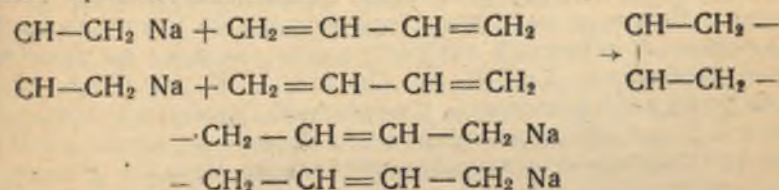
Представляется весьма вероятным следующий механизм полимеризации в присутствии катализатора: 1-й этап—молекула мономера образует с катализатором весьма неустойчивое молекулярное соединение, 2-й этап—при разрыве связи с молекулой катализатора молекула мономера, будучи в активном состоянии, становится или инициирующей цепь центром, или присоединяется к концу уже имеющейся растущей цепи.

Исключительное значение (в особенности для данного исследования) представляют реакции полимеризации непредельных углеводородов в присутствии металлического натрия как катализатора. Особенно сильно его действие при полимеризации дивинила, изучению которой посвящено очень много работ. Обычно натрий вводится в реактор в виде про-

волок, попытки использования его в мелко диспергированном состоянии путем возгонки и конденсации его паров в жидком дивиниле вызывали взрывоподобное протекание реакции (Рогинский и Шальников). Учет его концентрации невозможен в обычных условиях, предполагаемое промежуточное металло-органическое соединение $Na-CH_2-CH=CH-CH_2-Na$ в среде дивинила чрезвычайно неустойчиво. Поэтому-то Циглер в своих детальных исследованиях экспериментировал с весьма разведенными растворами дивинила и непропорционально большими количествами металлического натрия или лития, по сравнению с обычными, хотя бы технологическими условиями и рецептурой проведения реакции. Согласно Циглеру, точку зрения которого разделяет, между прочим, Медведев (12), при взаимодействии молекул дивинила с двумя атомами натрия образуется соединение:

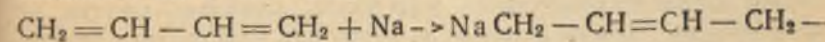


Далее присоединяются еще две молекулы дивинила:

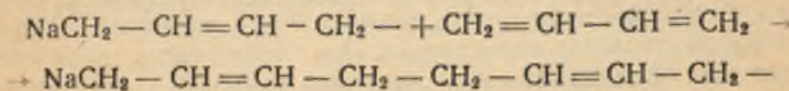


Таким образом, атомы натрия «идут головными» на обоих концах цепи, перескакивая через активируемую молекулу дивинила, являющуюся новым звеном растущей (с обоих концов) полимеризационной цепи.

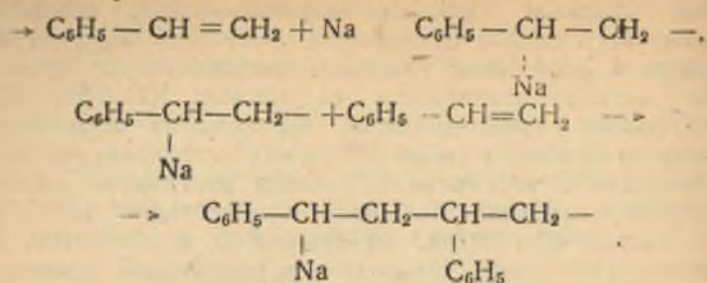
В дискуссии по докладу Медведева д-р Бергман высказался за другой механизм реакции. Молекула дивинила при соединяет один атом натрия:



и рост цепи осуществляется присоединением активированных молекул к концу цепи, противоположному атому натрия—по месту освобожденной валентной углеродной связи:



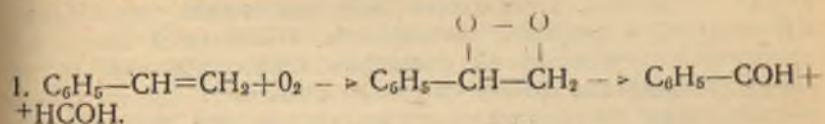
Эта схема сходна со схемой полимеризации стирола в присутствии натрия:



О каталитическом действии других (не щелочных) металлов на реакцию полимеризации сведений в литературе мало. В опытах Тейлора и Джонса (16), изучавших полимеризацию олефинов, при действии на них металл-алкилами в момент разложения их, в работах Крамера, использовавшего для опыта тетраэтилсвинец, изучался триггер-эффект выделяющихся свободных радикалов, зачинавших реакцию и вступавших в химическое соединение с полимеризующимся веществом. Действие выделяющегося металла не принималось во внимание. В патентной литературе есть указание на применение карбониллов Co, Ni, Fe, Cr, Mo, и W при полимеризации бутодиена и изопрена. Сомнительно, чтобы при общепринятой температуре полимеризации карбонилы металлов могли разлагаться с выделением свободного металла. Вопрос о каталитическом действии металлов на полимеризационные процессы требует детального изучения.

В 1930 году, по предложению академика А. Ф. Иоффе, обратившего внимание на ценные электрические свойства полистирола, мне и моим сотрудникам было поручено изучение методов получения стирола и его полимеризации. Наряду с этим нами изучались свойства полистирола как диэлектрика. Вскоре по выяснении его исключительных качеств, как высокочастотного изолирующего материала, началась работа по применению его для решения конкретных электротехнических задач, проводимая мною в Гос. физ. ин-те и Центральной радиолaborатории (Ленинград). Между прочим, мною был разработан метод изолирования радиодеталей путем помещения их в стирол-мономер и последующей полимеризацией его, благодаря чему деталь оказывалась в сплошной герметической оболочке полистирола. При этом было замечено, что при наличии медных проводов (выводы конденсатора)

полистирол окрашивался медью в мясокрасный — в падающем свете и синеголубой — в проходящем свете цвет, характерный для коллоидной меди. Процесс полимеризации при этом явно замедлялся. Очевидно, коллоидная медь могла образоваться посредством следующих реакций. Стирол, окисляясь, дает последовательно:



2. Бензальдегид и формальдегид при окислении дают соответствующие кислоты. Наличие всех этих продуктов окисления установлено с достоверностью.
3. Окись меди, реагируя с бензойной кислотой, дает ее медную соль.
4. Бензойнокислая медь при нагреве выше 120° в присутствии стирола восстанавливается с выделением коллоидной меди.

В 1946 году (НИИМФ СГУ) я продолжил исследование открытого мною явления торможения полимеризации. Помимо стирола, объектом исследования являются другие непредельные соединения, способные полимеризоваться (метилметакрилат) и некоторые продукты крекинга нефти. Исследуется действие металла, как в коллоидном состоянии, так и в виде соли, и в первую очередь — металлов подгруппы меди, сходных по своим химическим свойствам, обусловленным идентичностью последней (один электрон) и предпоследней (18 электронов) электронных оболочек.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные материалы. В моем распоряжении был стирол, частично запolyмеризовавшийся, крайне загрязненный и вдобавок содержащий примесь дивинил-бензола, благодаря которому получался при полимеризации лишь частично растворимый, сильно набухающий продукт. Согласно Штаудингеру, дивинил-бензол при полимеризации образует пространственную трехмерно-связанную структуру полимолекул, что обуславливает его неспособность к полному растворению с образованием коллоидного раствора. Кроме того, нужно было освободиться от следов ингибитора — обычно гидрохинона, прибавляемого при выпуске стирола заводом в целях его стабилизации. Отмывка мономера от гид-

рохинона щелочью с последующей перегонкой с первого раза не освобождает от следов видимо летучего гидрохинона. Пробная полимеризация чистого стирола и стирола стабилизированного и затем освобожденного от гидрохинона, дает продукты неодинаковой вязкости, соотв.—степени полимеризации. Отношение их вязкостей было 1:0,83, что указывает на тормозящее действие следов ингибитора. Кроме того, в стироле, полученном обычным в заводской практике методом—путем омыления хлорэтилбензола (и далее—дегидратации фенол-этилового спирта), всегда содержатся следы хлорзамещенных продуктов, что делает невоз-

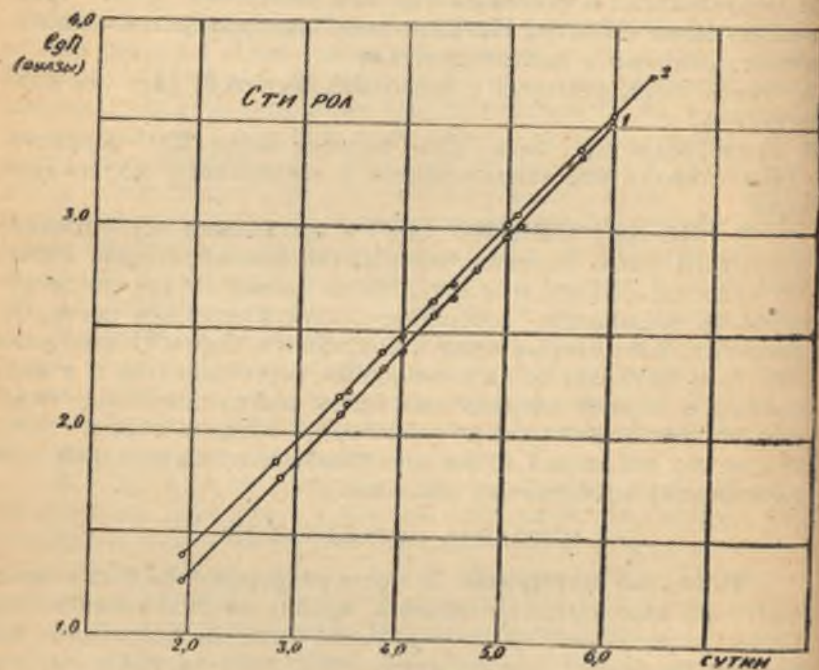


Рис. 1.

можным работу с серебром, как катализатором полимеризации. Для получения чистого мономера технический стирол сначала заполимеризовывался при 180° в присутствии заводского избытка окиси серебра, связывающего, как показало исследование, хлор, и затем подвергался деполимеризации и тщательной ректификации под уменьшенным давлением.

Выше было указано на искажающую картину полимеризационного процесса роль примеси к мономеру. С тщательно очищенным продуктом получались при многочисленных опытах, проводимых в равных условиях, вполне воспроизводимые результаты (См. соотв. график на стр. 122).

Катализаторы. Металлы вводились в исследуемое вещество в виде солей: хлоридов (железо, золото), олеатов (медь, серебро, золото), в виде окисей (медь, серебро). Концентрация определялась двояко: по внесенной навеске соли и по содержанию металла в заполимеризованном продукте. В некоторых (оговоренных ниже) случаях можно было говорить о содержании металла лишь условно, а именно—при переходе его в коллоидное состояние. Золото восстанавливается из соли до металла в стироле при 30°, серебро—около 100°, медь—130—135°.

Полимеризация. Мономер с соответствующей присадкой в запаянных ампулах полимеризовался при температуре, регулируемой с точностью $\pm 0,5^\circ$ в водяной бане, а выше 100° в воздушном термостате положенное время, по истечении которого ампулы погружались в холодную воду. Для каждой концентрации данной присадки как и для контрольной полимеризации чистого продукта бралось по две ампулы.

СУЖДЕНИЕ О СТЕПЕНИ И СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Общепринятый метод определения степени полимеризации и ее скорости заключается в следующем: из реактора через определенные промежутки времени отбирается проба, взвешивается и растворяется в растворителе, общем для мономера и полимера (для стирола и полистирола—бензол), затем к раствору прибавляется вещество, способное растворять только мономер (для стирола — метанол или этанол), причем полимер осаждается в виде хлопьев или сгустков, раствор сливается, и осадок освобождается от летучих веществ отгонкой под уменьшенным давлением и при низкой температуре. Осадок взвешивается, на оси абсцисс откладывается время полимеризации, на ординате—процент полимера и по ряду точек вычерчивается график, характеризующий ход прямой линией, наклон которой характеризует скорость процесса.

На первых этапах исследования столь новой и обширной проблемы автор редко пользовался этим приемом; для суждения о ходе процесса периодически измерялась вязкость продукта; по ее изменению по времени можно было доста-

точно ясно судить о кинетике процесса. Если по оси абсцисс откладывать время, а по оси ординат—логарифм абсолютной вязкости, то полученные точки прекрасно укладываются на прямую при полимеризации как без катализатора, так и при использовании ингибиторов и ускорителей реакции (об исключительных случаях смотри ниже). Наклон прямой характеризует скорость процесса.

В начале реакции, пока вязкость не велика, ее приходится измерять, переливая содержимое ампул в вискозиметр Оствальда, после повышения ее до определенного предела в вскрытую ампулу помещается стальной шарик, ампула запаивается окончательно, и вязкость определяется по методу Стокса. Таким образом, диапазон измерения вязкости расширяется от величины порядка центипуазы до 10^4 пуаз. Застудивание полимера делает измерение вязкости в рамках наших экспериментальных средств невозможным, считается, что застекловывание (отскакивание от стенки ампулы при комнатной температуре) наступает при вязкости порядка 10^{13} пуаз.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ

Ниже приведены результаты опытов по полимеризации стирола в присутствии ингибиторов—металлов подгруппы меди. Помимо контрольных ампул с чистым стиролом, полимеризовались также образцы с прибавкой гидрохинона (насыщенный раствор при температуре полимеризации). Полимеризация производилась при различных температурах. Общеизвестное правило—ослабление влияния ингибитора с повышением температуры полимеризации подтвердилось и для новых ингибиторов. Золото вводилось в количестве 0,005% в виде треххлористой соли*). Медь и серебро—в виде окисей, растворявшихся в следах органических кислот, содержащихся в стироле. Концентрации их в расчете на металл были определены после окончания полимеризации. Золото очень быстро выделялось в металлическом (коллоидном) состоянии, серебро и медь переходили в него при нагревании ампулы выше определенной температуры. Содержание серебра было около 0,01%, процент меди указан при описании соответствующих образцов.

А) Полимеризация при комнатной температуре (18°) в присутствии 0,013% меди не идет. Образцы стирола за два года с прибавкой медной соли почти не изменили своей

вязкости, также как и образцы, стабилизированные гидрохиноном.

Б) При температуре в 56° вязкость чистого мономера за 16 суток возросла в 155.000 раз, за 20 суток он застекловался (вязкость свыше, чем 10^{13} п); вязкость стирола, содержащего 0,0126% меди, за этот срок возросла только в 3,62 раза!

С) Полимеризация при 120° в течение 2 часов.

1) содержание полимера в чистом продукте = 28,15%;

2) в стироле с присадкой 0,0124% меди = 0,189%. Отношение=149:1.

Д) Торможение полимеризации медью, серебром и золотом. Результаты сведены в таблицу № 1. В ней: вязкость—в пуазах; η : η_0 —отношение вязкости продукта полимеризации к вязкости мономера, принятой за единицу; η : η_0 р—отношение вязкости продукта полимеризации с ингибитором к вязкости чистого полимера, принятой за единицу; t° —температура полимеризации; T—время полимеризации.

Содержание меди в образце № 5—0,0121%, в № 9—0,0129%. По своему стабилизирующему действию при обычной температуре медь почти не уступает гидрохинону. Установлено тормозящее действие металлов также и в коллоидном состоянии. Эффективность действия коллоидных металлов растет от меди к золоту. Тормозящее действие быстро падает с повышением температуры полимеризации. Весьма распространенное мнение о том, что роль ингибитора сводится исключительно к дезактивации кислорода и перекисей, стимулирующих процесс полимеризации, должно быть пересмотрено. Золото не может связывать кислород в условиях наших опытов.

Исследование влияния металлов и их солей на полимеризацию стирола и некоторых непредельных углеводородов продолжается. Особенный интерес представляют углеводороды, содержащиеся в продуктах крекинга нефти. Обследуется влияние и других металлов, так, например, обнаружено чрезвычайно сильное торможение полимеризации стирола таллием. Выясняется индивидуальность отношения различных непредельных соединений в зависимости от их состава и структуры к данному ингибитору. Эти индивидуальные особенности повидимому и объясняют ту несогласованность и разноречивость данных, полученных различными авторами при их работах по старению и осмолению с не индивидуализированными веществами типа смазочных, трансформаторных масел, бензинов и проч., о которых упоминалось выше.

* HA и Cl_4

Получение мономера. Куски «плексигласа» загружались в колбу, которая нагревалась на электрической печи. Деполимеризация при температуре около 200° шла очень гладко. Дистиллат, пройдя холодильник, собирался в приемнике. В

Таблица 1

М а т е р и а л	Вязкость	$\eta : \eta_{\text{ч}}$	$\eta : \eta_{\text{р}}$	t°	T
1. Мономер	0,0095	1	—	0	0
4. Полимер чистый . .	2922	308230	1	(152°, 2 часа
3. Полимер с колл. золотом	2,4	263,3	0,00091		
4. Полимер с колл. серебром	484	51373	0,165		
5. Полимер с колл. медью	974	102743	0,327		
6. Полистирол чистый	30715	—	1		
7 П. с гидрохиноном	2429	—	0,079		
8 П. с колл. золотом	2511	—	0,082		
9. П. с медью (соль)	4269	—	0,139		
10. Полистирол чистый	71140	—	1	(130°, 40 час.
11. П. с гидрохиноном .	9218	—	0,129		
12. Полистирол с колл. золотом	11367	—	0,164		

колбе оставалась коричневая смола. Выход сырого мономера около 70%. Мономер фракционировался и отбиралась фракция, кипящая в пределах 99—101° при 760 мм. Бесцветный мономер имел $\eta_{\text{в}}=0,9398$, вязкость=0,764 сантипуаз при 18°.

Исследованию подвергалось действие на полимеризационный процесс следующих металлов: медь, серебро, (олеаты), золото (хлорид), железо (хлорид), кобальт, никель (олеаты), менее подробно изучено действие урана и хрома. Процесс изучался при различных концентрациях катализатора, при различных температурах и сроках полимеризации. Помимо олеатов и хлоридов исследовались соли других кислот.

В каждой серии опытов имелись две контрольные ампулы с чистым метилметакрилатом. Вязкость чистого полимеризата для данной стадии процесса принималась за единицу, отношение вязкости полимера с прибавкой катализатора к вязкости чистого полимера $\eta_i : \eta_{\text{р}}$ помещено в таблице № 2 рядом с абсолютным (в сантипуазах) значением вязкости данного полимеризата.

Ампулы следует брать одного размера и диаметра, одного сорта стекла, чисто вымытые и высушенные они паяются так (из длинных кусков трубки одной партии), чтобы внутрь не попадало пламя горелки (в особенности «подсоленное»). Скрупулезное соблюдение этих правил, продиктованное долгим опытом, существенно важно для получения вполне сравнимых результатов.

В ампулы диаметром в 16—17 мм вносится по 30 мл. метилметакрилата с соответствующими прибавками, после чего они запаиваются. Заполняются они на 80% своей емкости. Вся серия ампул одновременно помещается в водяную баню с температурой, несколько выше намеченной, и нужная температура полимеризации устанавливается очень быстро. Колебания не превышают + 0,5°. После должной выдержки в бане ампулы сразу погружаются в ледяную воду и держатся в ней, поочередно извлекаемые для измерения вязкости. Перед измерением ампула нагревается до температуры определения вязкости, полимеризат в это время перемешивается. Затем промежуточная ампула запаивается и опускается вновь в воду при +2—+3° и хранится в ней до нового этапа полимеризации в бане.

Измерение вязкости в интервале от 1-й до 7—8000 сантипуаз производилось посредством вискозиметров Оствальда, в интервале от 5000 до 300.000 сантипуаз—по методу Стокса (шарик $d=1,942$ мм). От 5000 до 7000 с. п. вязкость измерялась обоими способами, что дало возможность из сопоставления результатов найти переходный коэффициент.

По исследованию влияния металлических солей на ход

Таблица 2.

Материал	1 час		2 час		3 час	
1 Контрольн.	2,06	1,0	6,56	1,0	22,8	1,0
2 Cu 1,0	4,285	2,104	19,76	2,944	268,5	12,33
3 Cu 0,1	14,33	6,956	102,7	15,66	410,7	16,05
4 Cu 0,01	11,17	5,684	61,43	9,374	261,75	12,02
5 Ag 1,0	0,742	0,37	вязкость			
6 Ag 0,1	1,009	0,49	1,045	0,16	1,275	0,058
7 Ag 0,01	4,949	2,49	17,12	2,71	57,65	2,648
8 Ag 0,2	0,793	0,386	вязкость не			
9 Ag 0,02	2,716	1,319	7,08	1,03	25,81	1,185
10 Ni 1,0	42,61	20,63	763,2	116,3	8851,0	4065
11 Ni 0,1	6,551	3,185	21,76	2,64	90,13	4,14
12 Ni 0,01	8,915	4,328	30,435	4,64	15,6	5,31
13 Co 1,0	105,03	50,99	17,500	1368		
14 Co 0,1	123,6	59,98	6674	508,7		
15 Co 0,01	79,56	14,35	2,209	168,4	15270	701,0
16 Co 2,5	147,2	71,35	37,580	5717	45290	2080
17 Fe 0,67	0,770	0,374	вязкость			
18 Fe 0,067	4,538	2,203	не измерено		190,65	8,76
19 Fe 0,0067	28,63	13,90	352,5	53,73	5178	237,8
20 Fe 1,0	0,777	1,353	вязкость			
21 Fe 0,1	1,6315	0,199	3,685	0,561	11,03	0,511
22 Fe 0,01	43,49	21,11	276,36	42,13		
23 Au 1,0	0,764	0,37	вязкость			
24 Au 0,1	3,453	1,676	63,32	9,5	267,7	13,21
25 Au 0,01	40,45	19,63	4,27	1321,2		
26 Au 0,67	0,762	0,57	вязкость			
27 Au 0,067	1,745	0,897	108,225	16,85	1883,15	8650
28 Au 0,0067	62,33	30,26	136,4	20,8	699,33	32120

4 час		5 час		6 час		7 час		8 час	
106,4	1,0	413,9	1,0	6266,5	1,0	197350	1,0	10 ¹⁵	
2556	24,02	50150	121,1	130,051	20,87			10 ¹⁵	
3945	37,08	656400	158,22					10 ¹⁵	
1256	19,38	15587	37,66						
не изменяется									
1,207	0,01135	2,7085	0,0065	7,226	0,00133	23,55	1,19.10 ⁴	0,763	
136,83	1,286	498,9	1,205	3850	0,6304	87476	0,414	72,375	
меняется									
	0,793	0,00192	1,290	0,000205	1,266	6,9.10 ^{4,6}	2,04		
79,20	0,745	222,5	0,5133	958	0,1396	3888,5	0,0197		
14,80	13,91	46675	112,7	354450	55,3				
3739	35,23	64860	156,7	175465	28,0				
не изменяется									
2273	21,35	108180	261,1						0,7738
2	31650	2177,3							
не изменяется									
76,32	0,717	218,06	0,527	не измерено					0,777
не изменяется									
					10 ¹⁵				3,86.10 ⁻⁶ 0,764
					10 ¹⁵				
не изменяется									
10 ¹⁵									0,764
		10 ¹⁵							

полимеризации метилметакрилата накоплен обильный материал; ниже, в таблице № 2 сведены результаты одной из серий опытов.

За основную, исходную концентрацию катализатора принимался 1 грамм-атом данного металла на 2000 грамм-молекул

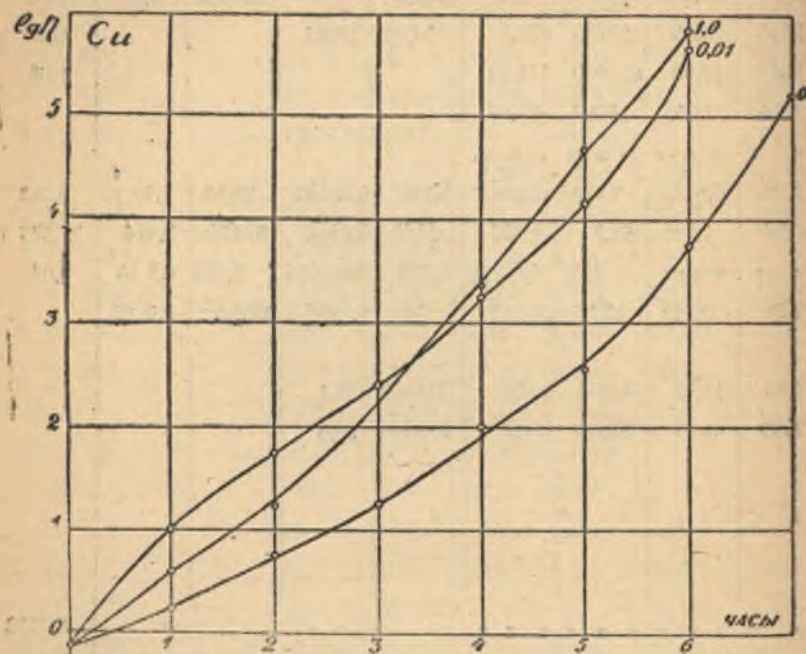


Рис. 2.

метилметакрилата. В таблице и на графиках* эта концентрация обозначена: «1,0». Концентрация 1:20.000 обозначается «0,1», наконец, стократно меньшая исходной—1:200.000 обозначается «0,01».

Кроме того, для серебра изучалась концентрация 0,2 (2:20.000) и 0,02; для трехвалентных золота и железа—2/3 основных, т. е. 0,67; 0,067 и 0,0067 гр.-атома на 2000 гр.-мол метилметакрилата. Для кобальта еще и 2,5:2000. В рубриках 1,2... 8 помещены результаты измерения после 1-ой, 2-ой... 8-ой полимеризаций, каждая по 1 часу, при 66°. В первом

* На всех графиках помещена кривая для чистого метилметакрилата, обозначенная «0».

столбце каждой рубрики—значение вязкости в сантипуазах, во втором—отношение вязкости полимеризата к таковой чистого метилметакрилата $\eta_i: \eta_p$ принятого за единицу. (среднее значение из 2-х контрольных ампул).

Пропуски в рубриках обозначают, что вязкость не могла быть измерена из-за малой текучести полимеризата, наконец—цифра 10¹⁵ (с. п.) указывает, что по охлаждению полимер застекловался и его вязкость превысила 10¹⁵ пуаз = 10¹⁵ ц. п., величину, характерную для аморфного тела около температуры.

Данные, приведенные в таблице № 2, позволяют установить индивидуальные особенности каталитического действия металлов, а также вывести некоторые общие закономерности этого действия в зависимости от концентрации катализатора.

Медь. Каталитическое — ускоряющее действие концентрации 1,0—не велико. При снижении концентрации до 0,1 оно возрастает, при разбавлении до 0,01—вновь падает.

Серебро. При концентрации 1,0 — полимеризация не идет совершенно, после 8 часов при 66° вязкость осталась неизменной. Серебро 0,2—вязкость за 5 часов не изменилась, затем началось медленное (ничтожное) ее возрастание, после 8 часов она возросла в 2,57 раза. Серебро 0,1—сильно замедляющее действие, к концу (8 ч) полимеризации вязкость 100 раз большая, чем у чистого мономера. (См. рис. 2)

Серебро 0,02 и 0,01—в начале ускоряют процесс, затем его замедляют. Ускорение сильнее выражено у меньшей концентрации (0,01). (См. рис. 3).

Никель — энергичный ускоритель полимеризации. У образца 1,0 уже через три часа полимеризат не текуч и вязкость не могла быть измерена.

У никеля 0,1 ускорение процесса меньше, чем у 1,0, и несколько меньше, чем у 0,01, не взирая на 10-тикратно большую концентрацию. К концу процесса у образцов 0,1 и 0,01 замечается снижение скорости процесса, уменьшение отношения $\eta_i: \eta_p$ кроме того у всех 3-х образцов не наступило застекловывания после 8 часов. На графике № 4 кривые возрастания $\lg \eta$ по времени сильно отличаются от кривых для других металлов. (См. рис. 4).

Кобальт—энергичный ускоритель при всех четырех концентрациях. Ускоряющий эффект падает вместе со снижением содержания Co.

Примечание: При полимеризации стирола было замечено для Cu, Ag и Au—только замедление процесса, как при низких (18°), так и высоких (152°) температурах. Кобальт ускоряет

полимеризацию стирола: 1,5 часа при 135° $\eta_i : \eta_p = 1,93$ при концентрации 1 гр. атом на 1704 гр. мол.

Железо (хлорное) в концентрациях 1,0 и 0,67 совершенно застопоривает полимеризационный процесс. При содержании 0,1—скорость процесса снижена незначительно: $\eta_i : \eta_p$ близко к 0,5, с некоторыми отклонениями для разных этапов

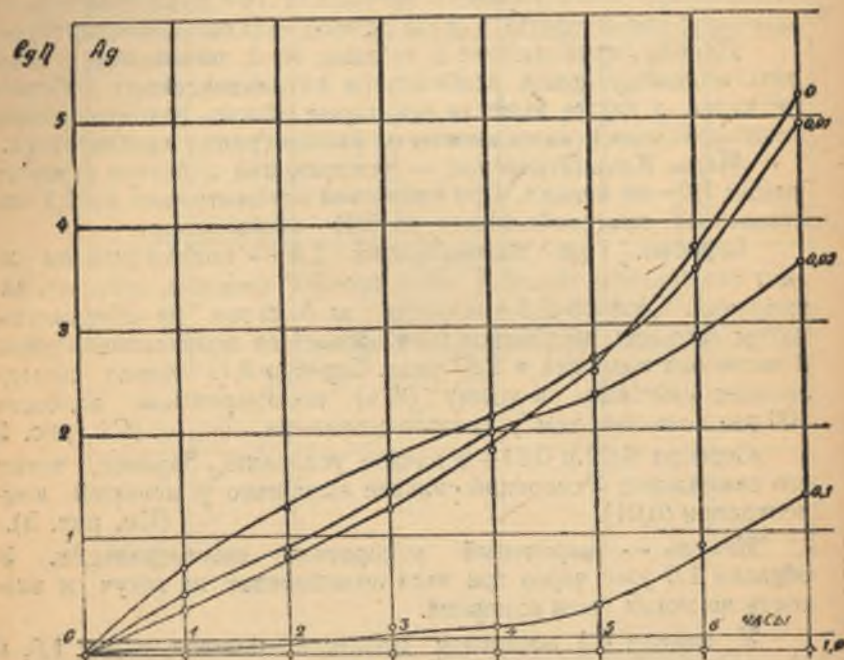


Рис. 3

полимеризации. Но уже снижение концентрации железа только в 1,5 раза — до 0,067 — резко меняет картину: значение $\eta_i : \eta_p$ быстро растет со временем, к 4-му часу возрастая до 2177, после 5-го часа полимеризат почти не текуч (у чистого метилметакрилата это наступает после 7-го часа). Еще более резкое возрастание вязкости у Fe 0,01; по ускоряющему действию ему почти не уступает Fe 0,0067. Итак мы видим здесь сильное замедление процесса при больших концентрациях и значительное ускорение при малых, т. е. инверсию каталитических свойств в зависимости от концентрации.

При переходе от больших концентраций катализатора к малым происходит **обращение** (инверсия) его каталитического действия: замедлитель обращается в ускоритель полимеризации.

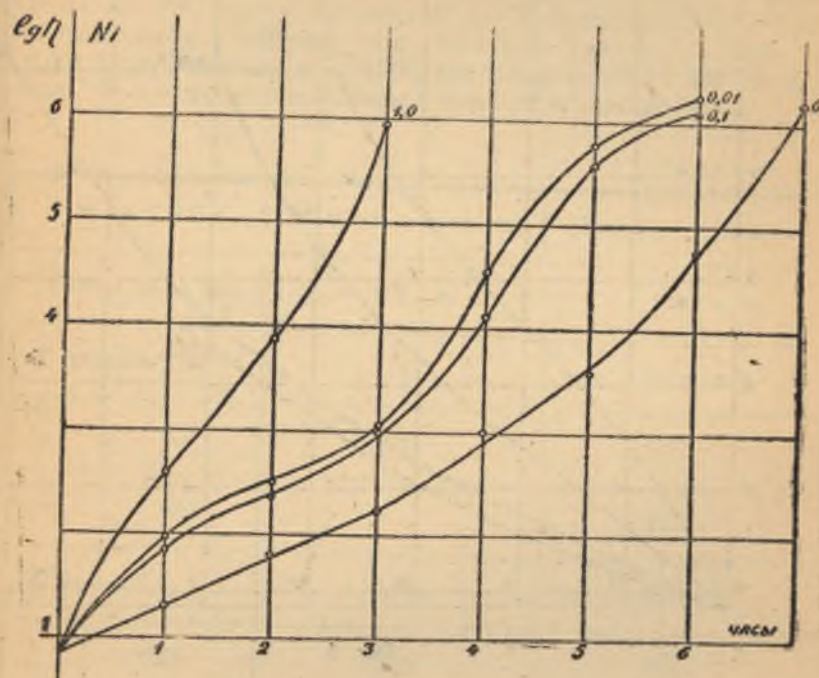


Рис. 4.

Золото. Явление инверсии каталитических свойств выражено столь же ясно, как и выше.

При концентрации 1,0 и 0,67—полимеризация не идет. Вязкость после 10 часов полимеризации (также, как и для Ag 1,0, Fe 1,0 и Fe 0,67—результаты не внесены в таблицу) не отличается от первоначальной; Au 0,1—резкое ускоряющее действие. Оно тем больше, чем меньше концентрация, т. е. ускорение у 0,01 еще большее. При дальнейшем снижении—у Au 0,0067 скорость возрастания вязкости несколько снижается. Естественно, что при последовательном (очень большом) разведении ускоряющее действие должно перейти через своеобразный максимум.

Несколько выпадает из рамок Au 0,067, хотя на первых порах его ускоряющее действие слабее, чем у Au 0,01, но застекловывание наступает быстрее.

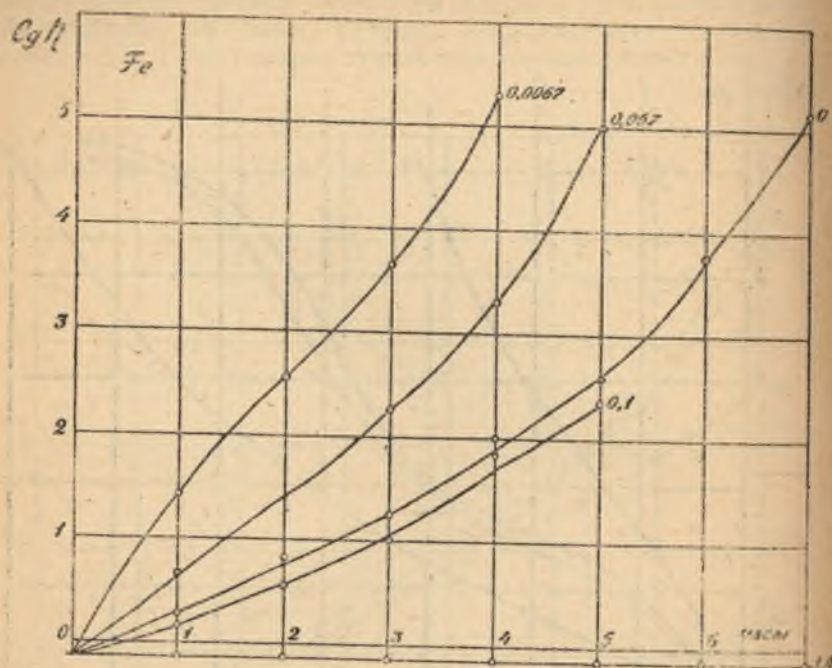


Рис. 5.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ НИЗКОЙ (18°) ТЕМПЕРАТУРЕ

Ампулы с метилметакрилатом, контрольные (с беспримесным) и с прибавкой солей металлов, прогревались 3 часа при 66° («предварительная» полимеризация) и затем выдерживались при 18° при периодическом определении вязкости. Исследовалось влияние солей следующих металлов: кобальта $C=1:980$ гр-м/гр. моль, железа (1:160,4), урана (1:5175), хрома и никеля (концентрации не определены). Железо застопоривало реакцию, никель замедлял, хром, кобальт и в особенности уран оказались сильнейшими ускорителями.

Своеобразие действия никеля (замедлитель при 18°, ускоритель при 66°)—не случайная ошибка опыта, как надеюсь показать в дальнейшем исследовании.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПРИБАВКАМИ ГИДРОХИНОНА И СОЛЕЙ МЕДИ И ЗОЛОТА

Ампулы прогревались 3 часа при 66°, вязкость полимеризатов измерялась (1-я строка таблицы) и затем ампулы выдерживались 18 суток при 18°, данные измерения вязкости помещены во 2-й строке таблицы № 3. Концентрации прибавок, обозначенные в таблице, как 1,0—для золота, 1:1588 гр-м/гр. моль—для меди—1:1775; для гидрохинона 1:886 гр-м/гр. моль; 0,01—стократно меньшая концентрация прибавки.

Таблица 3.

Материал	Начальная вязкость	Конечная вязкость
Чистый м. м. арг.	118,7 ц. п.	1287 ц. п.
С золотом 1,0	1,067	не изменилась
„ „ 0,1	5,74	8,5
„ „ 0,01	—	2571
С медью 1,0	30,53	36,06
„ „ 0,01	347,6	8091
С гидрохиноном 1,0	0,936	не изменилась
„ „ 0,01	11,11	—

Из данных этой таблицы видно, что инверсия каталитического действия наблюдается и при низких температурах полимеризации. Медь в концентрации 1:1775—почти останавливает процесс (при 18°), при стократном разбавлении—значительно ускоряет. То же относится и к золоту. Гидрохинон вообще, при любых концентрациях и температурах, является замедлителем (по данным многочисленных опытов).

Из данных табл. 2 и 3 видно, что исходные (обозначен-

ные, как 1,0) концентрации меди отличаются очень мало (1 : 1775 и 1 : 2000). Между тем, как медь при 18° сильно тормозит, при 66°—почти в той же концентрации (разница = 11,4%)—ускоряет процесс. Возможно, что при изменении тем-

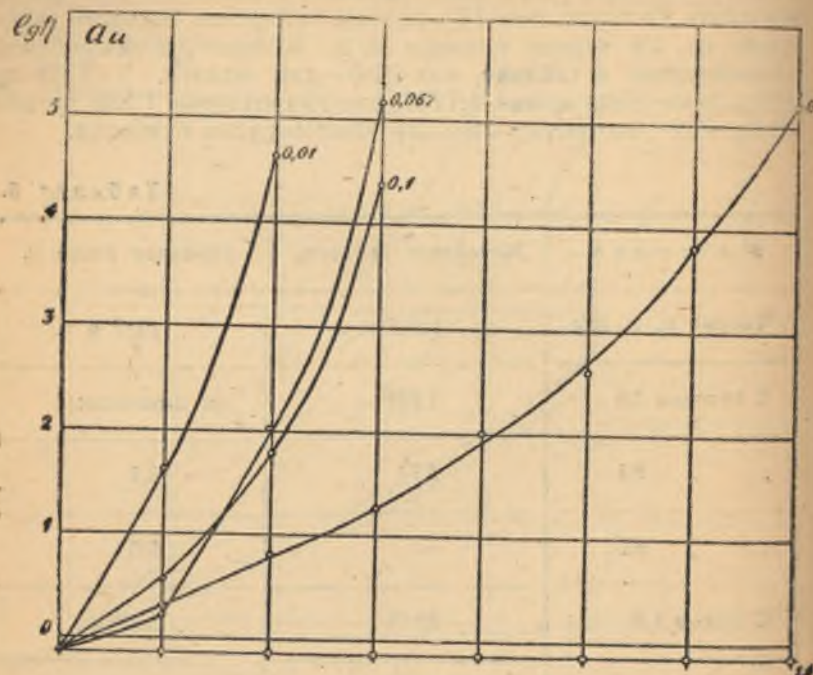


Рис. 6.

пературы меняется и характер каталитического действия. (сравни действие никеля). Ведущееся исследование, надеюсь, ответит на этот вопрос.

Как влияет введение катализатора на ход полимеризации метилметакрилата, уже частично заподимеризованного? Введение золота (1:2000) застопоривает процесс, и вязкость метилметакрилата не изменяется при дальнейшем нагревании ампулы. Серебро тормозит процесс тем сильнее, чем выше его концентрация.

При использовании для опытов более широкой (99—102°) фракции метилметакрилата с прибавкой хлорного золота (C=1:2000) наблюдалось выпадение мало растворимой соли золота, осаждавшейся на стенках ампулы.

Ход возрастания вязкости при этом принимало очень своеобразный характер. Весьма медленное (в первые дни) возр-

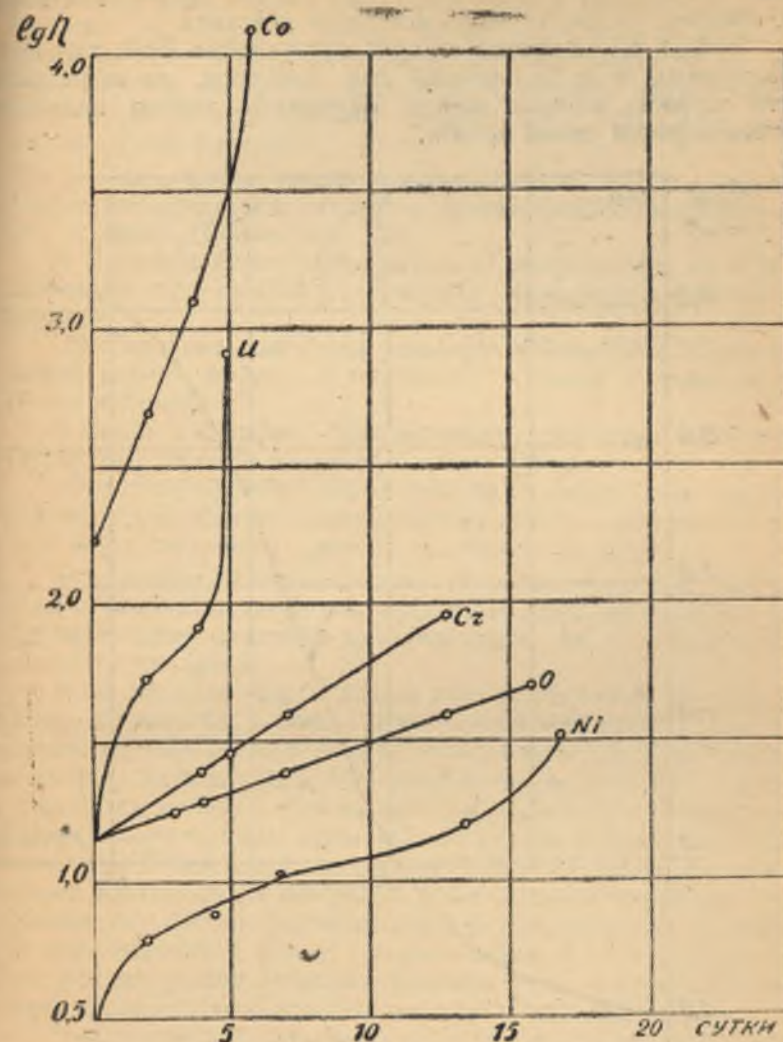


Рис. 7.

ставие вязкости сменялось очень быстрым, постепенно замедляющимся ускорением процесса.

Здесь мы имеем новый пример инверсии каталитических свойств при изменении концентрации. Сначала торможение, затем, при все уменьшающейся концентрации—резкое ускорение и, наконец,—переход через максимум действия.

Новый довод против «теории пероксидов». Если золото их разрушило, то на дальнейший ход процесса, на возрастание его скорости влияние может оказывать только изменение концентрации солей золота.

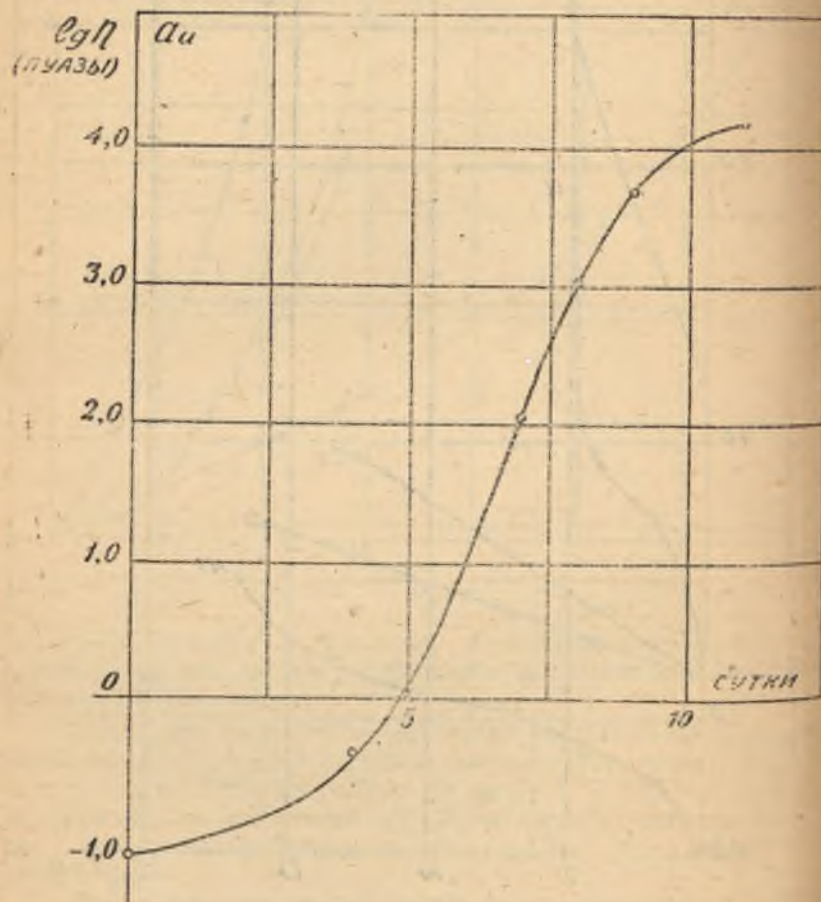


Рис. 8.

Инверсия свойств катализатора в зависимости от условий ведения реакции—явление общеизвестное. В реакциях гидро-

генизации — дегидрогенизации углеводородов в присутствии никеля направление реакции меняется с направлением температуры. Муре и Дюфресс, авторы капитальных работ по окислению акролеина и некоторых других непредельных соединений (см. сводку у Бейли), предусматривают возможность инверсии каталитических свойств данного вещества (не приводя, однако, ни одного конкретного случая). При изучении литературы по катализу мне удалось найти несколько примеров подобной инверсии.

1) Так, флороглюцин в концентрации 0,25% тормозит окисление акролеина, взятый в других (каких?) концентрациях—ускоряет. (Бейли, стр. 122).

2) Люпон и Аллар обнаружили, что кобальт при $c=0,001\%$ замедляет, при $c=0,01\%$ —ускоряет окисление абиетиновой кислоты.

3) Окисление цистеина ускоряется большими концентрациями ионов железа и марганца, малыми — замедляется (Баур и Прейс).

4) Спирт в больших концентрациях тормозит окисление хлористого олова, в малых—ускоряет. (Юир).

Но это не каталитическое действие: спирт сам попутно окисляется. В области полимеризационных явлений мне не удалось найти ни одного примера подобной инверсии.

Результаты экспериментального исследования в этой малоизученной области можно уяснить и объединить на базе следующей схемы действия катализаторов на ход полимеризационного процесса.

Роль металлического иона и роль коллоидной частицы металла—одинакова. Это центр ориентировки молекул мономера, образующих вокруг него своего рода сольватную оболочку, размер которой (в смысле числа молекул) зависит от природы металла, заряда частицы и свойств молекулы мономера. Значительную роль должен играть дипольный момент молекулы. Вещество, с внесением в него катализатора, приобретает некоторую, отличную от обыкновенной, структуру, нарушающую обычное расположение частиц вещества и свободу их перемещения в любых направлениях и сочетаниях. Так, первая стадия действия катализа есть торможение, уменьшение свободы комбинирования частиц мономера.

Что полимеризационному процессу, росту реальной полимеризационной цепи, звенья которой химически связаны между собою благодаря разрыву двойной связи, предшествует некая предварительная стадия ориентировки—это мысль высказывалась неоднократно. Так Ода (15) полагает, что образо-

ванию полимеризационной цепи предшествует формирование молекул мономера в линейный комплекс с минимальной величиной суммарного электрического момента.

По нашему представлению, введение металлического катализатора обуславливает определенную внутреннюю структуру и тем связывает свободу выстраивания молекул в цепь. Эффективное ориентирующее действие поверхности металла хорошо известно и хорошо изучен механизм образования моно и полимолекулярных слоев кристаллических жирных кислот: в моих работах (16, 17) описан метод получения ориентированных слоев в несколько сот тысяч молекул для высокополимерных коллоидов (стирол, канифоль, эфиры, целлюлозы).

Действующий агент здесь — электростатическое притяжение между положительно заряженными частицами металла и электро-отрицательными группами молекул ($-C_6H_5$; $-COOH$ и т. п.). Можно предположить, что ион металла будет оказывать подобное же ориентирующее действие, что и обусловит образование вокруг него сольватной оболочки из полярных молекул мономера.

Подобно иону действует и коллоидная частица металла. Рассматривать эту сольватную оболочку, как замкнутое, устойчивое образование, не способное к обмену молекулами, его составляющими, с окружающей средой или с соседними аналогичными образованиями — нет оснований. Притянутые частицы катализатора молекулы мономера могут уходить в окружающую среду, или переходить от одного центра ориентровки к другому.

Этот отрыв от ориентирующего центра связан с активацией молекулы мономера причем степень ее — степень возбуждения реакционной способности — определяется как свойствами самой молекулы (величиной электрического момента главным образом), так и природой ориентирующей частицы. Энергия эта может быть очень велика: при отрыве ориентированных пленок полистирола от ртутной поверхности мною наблюдалась электризация до 550v (17) и это у малополярного вещества ($\mu = 0,5 D$) и при условии неполно выраженной ориентации фенильных групп. Оторвавшаяся от частицы катализатора, ушедшая из сольватной оболочки возбужденная молекула мономера может перейти к соседнему иону (при высокой концентрации катализатора и тесном расположении его частиц) и тогда дело сведется только к перераспределению активных молекул между соседними сольватными образованиями, полимеризация при этом не идет. В случае же малой концентрации катализатора, большого сравнительно расстояния между его

частицами, активированная молекула может сыграть роль начального звена полимеризационной цепи, может послужить инициатором полимеризации. Но это возможно в том случае, если энергия активации «первичного» акта и избыточный запас энергии оторвавшейся молекулы — одного порядка.

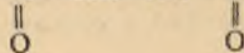
Наблюдаемые факты хорошо согласуются с предлагаемой схемой. Полярность, величина электр. момента у метилового эфира метакриловой кислоты значительно выше, чем у стирола, кроме того энергия активации у первого = 10,2 к.кал/гр. моль, у стирола = 22,3 к. кал/гр. моль. Очевидно, что энергия отрыва у метилметакрилата достаточна для активизации молекулы, для образования первичного центра полимеризационной цепи, что обуславливает положительный каталитический эффект малых концентраций ионов металла, у стирола же энергия возбужденной отрывом от сольватной оболочки молекулы значительно ниже, чем энергия «первичного акта», поэтому до сих пор у стирола наблюдалось только торможение, тем большее, чем выше концентрация ионов. Всегда торможение, за исключением действия кобальта, который ускоряет полимеризацию и у стирола и у метилметакрилата (у последнего — с огромным эффектом). Значит дело не только в числе частиц и их заряде, но и в химической их природе.

Возможность образования сольватных оболочек вокруг металлических ионов оболочек, построенных из полярных молекул, предполагает Ребиндер (18, 19), применяя схему, аналогичную вышеизложенной, для объяснения структурной вязкости смазочных материалов с присадкой металлических мыл.

Мерилом активности ориентирующей способности иона Ребиндер считает его заряд, указывая, что эффект растет от кальция к алюминию и торию.

В наших опытах, действительно, трехвалентное золото и железо оказывалось более активным, чем двухвалентная медь, но значительное тормозящее действие одновалентного серебра и громадная активность двувалентного кобальта указывают, что в области каталитических явлений специфика химических свойств и особенностей данного металла играют доминирующую роль.

Исследование влияния металлических катализаторов на процессы полимеризации и конденсации продолжается. Особый интерес представляет изучение влияния новых катализаторов на реакции синтеза мочевино-альдегидных конденсатов. Полимеры с цепью: $-NH-C-CH_2-NH-C-CH_2-$



являются как бы моделью белковых веществ и обладают некоторыми характерными для них свойствами. (L. Badarelli). Изучаемые мною катализаторы являются белковыми, протоплазматическими ядами и, думается, что исследование их действия в намеченном здесь направлении поможет уяснить некоторые биохимические проблемы, некоторые стороны жизни белкового вещества, основные линии которой, помимо обмена вещества, в значительной степени определяются процессами непрерывной внутренней перегруппировки, ассоциации и распада тех коллоидных групп (примерно постоянного молекулярного веса—порядка 16000), из которых складывается структура огромной полимолекулы живого вещества.

В заключение позволю себе выразить глубокую благодарность проф. д-ру П. В. Голубкову за содействие моей работе.

Научно-исследовательский
институт физики СГУ

Поступила в редакцию
30 марта 1947 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко. Аморфное состояние Г. Т. Т. И. (1935), стр. 22.
2. П. П. Кобеко. Физико-химические свойства диэлектриков. Госхимиздат, 1934, стр. 10.
3. Schulz. Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften, 17, 347 (1938).
4. Далецкий и Кобеко. Ж. Т. Ф. 6 (1933).
5. Schulz и Huseman. Ber. 34, 187 (1936).
6. Houtz and Adkins T. Am. Ch. Soc. 53, 1058 (1931), (1932).
7. Starkweather and Taylor. J. Am. Ch. Soc. 58, 4708 (1932).
8. Штаудингер. Высокополимерные органические соединения.
9. E. F. G. Herington. L. Am. Ch. Soc. 64, 236 (1942).
10. Stobbe und Posnjak. Lieg. Ann. 371, 259 (1909).
11. К. Бейли. Торможение химических реакций. М., 1940, 10.
12. Абкин и Медведев. Tr. of Far. Soc. 32 (1936).
13. Бейли. I. c. Стр. 131—133.
14. Сыркин и Дяткина. Химическая связь и строение молекул (1946), стр. 322.
15. Oda. Nip. Chemio. 1926.
16. G. Daletsky. Naturwiss. II, (1931).

17. Далецкий. ДАН, 40, 1946.

18. Ребиндер, Богуславская, Мокиевский. Труды совещания по вязкости жидкостей и коллоидов. Т. II. 1944.

19. М. Н. Воларович. Вязкость смазочных масел при низких температурах. 1944, стр. 94.

М. Н. АМБРОЖИЯ.

КОРРОЗИЯ СВИНЦА И СВИНЦОВО-НАТРИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ЕДКОГО НАТРА

1. ВВЕДЕНИЕ.

Вопросу изучения свинцово-натриевых сплавов посвящено немало работ. Состояние диаграммы свинец—натрий исследовалось с различных сторон многими авторами. Первые исследования в этом направлении были произведены Н. С. Курнаковым (1), опубликовавшим в 1899 году данные плавления свинцово-натриевых сплавов, на основе которых он сделал предположение о существовании интерметаллических соединений этих металлов. Первую диаграмму состояния свинцово-натриевого сплава установил С. Н. Mathewson (2), который помощью термического анализа констатировал в системе свинец—натрий существование четырех интерметаллических соединений Na_2Pb_5 , NaPb , Na_2Pb и Na_4Pb .

G. Calingaert и Boesh (3) исследовали помощью термического анализа часть области между 50-и 75-атомными процентами натрия. Авторы показали, что непосредственно из сплава в этом интервале возникает соединение формулы Na_5Pb_2 , но что в твердом состоянии при $t^\circ=182^\circ\text{C}$ существует смесь кристаллов состава Na_2Pb_2 и NaPb , которая в дальнейшем смещается в сторону образования соединения Na_2Pb .

Göbel (4), изучая систему в части от 0-до 50-атомного процента натрия, подтвердил правильность диаграммы состояния по Mathewson'у и установил, что растворимость натрия в свинце составляет около 6,75 атомного процента. G. Tamman и H. Rüdiger (5) исследовали изменение твердости и электросопротивления свинцово-натриевого сплава, и

основании чего авторами была определена растворимость натрия в свинце при эвтектической температуре 307° в количестве 7,54 атомных процента натрия и при температуре $=20^\circ\text{C}$ —4,39 атомного процента. G. Stillwel и W. Robinson (6), основываясь на рентгено-графических исследованиях системы свинец—натрий, установили в гамма-фазе сплава кубическую пространственно-центрированную решетку, в элементарной клетке которой содержится 78 атомов, и приписали этому соединению формулу Na_2Pb_4 , что согласуется с данными E. Zintl'a и A. Harder'a (7) и соответствует по W. Hume-Rothery отношению валентных электронов и числу атомов 21:13.

Как известно, свинец имеет кубическую гране-центрированную решетку (9), натрий—кубическую пространственно-центрированную решетку (9). Каждой фазе сплава будет соответствовать определенный тип кристаллической решетки в зависимости от преобладания в ней того или иного компонента. Таким образом, например, α и β —фазам свинцово-натриевого сплава будет соответствовать кубическая гране-центрированная решетка (10), интерметаллическое соединение Na_4Pb характеризуется той же гране-центрированной решеткой (11), но σ фаза сплава или интерметаллическое соединение Na_5Pb_2 будут уже иметь кристаллическую структуру, свойственную натрию, т. е. кубическую пространственно-центрированную решетку.

Н. С. Курнаков и С. А. Погодин (12) изучили диаграмму равновесия системы свинец—натрий в области от 38,06 атомных процента натрия методами термического анализа, твердости, электропроводности и др. По данным авторов, предельная растворимость натрия в твердом свинце составляет 1,9 весовых процента при эвтектической температуре, и при $t^\circ=20^\circ$ падает до 0,4 весовых процента. в связи с чем сплавы указанного состава обнаруживают сильно выраженные явления старения. Область между 3,5 и 5,5 весовыми процентами натрия характеризуется, по мнению авторов, наличием фазы переменного состава (β —фаза), на что указывают полученные диаграммы электропроводности и температурного коэффициента, на которых отсутствует сингулярная точка, отвечающая соединению Na_2Pb_5 , применявшемуся ранее.

Исследованиями H. Kläiber'a (10), подтвержденными рентгенографическими анализами E. Zintl'a и A. Harder'a (7), окончательно установлено, что в β —фазе сплава при $t^\circ=20^\circ$ и наличия натрия от 27,7 до 32,5 атомного процента при $t^\circ=298^\circ$ и содержании натрия между 27 и 38,5 атомного

процента соединения Na_2Pb_3 существовать не может. На основе этих данных Клайбер установил наиболее правдоподобную диаграмму состояния системы свинец—натрий, приводимую на рис. 1.

Как видно из вышеприведенного краткого обзора, состоянию системы свинец—натрий посвящено много работ, и этот вопрос относительно детально изучен, но зато область

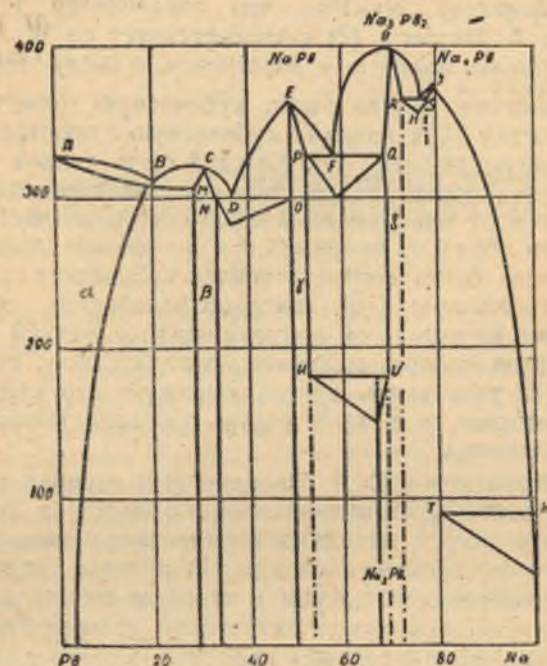


Рис. 1

изучения коррозии этого сплава до сих пор остается мало исследованной. Между тем как несомненно, изучение этого вопроса способствовало бы более широкому внедрению свинцово-натриевого сплава в различные отрасли промышленности. Применение мягкого свинца в условиях, требующих выполнения ряда механических функций, делает его в этих условиях невозможным. Увеличение твердости свинца достигается, как известно, через обогащение мягкого свинца от 5 до 8% сурьмы. Однако, применение сурьмы в качестве добавки, обеспечивающей качество сплава, в наших условиях является нерентабельным. Поэтому своевременная постановка вопроса о

замене импортной дорогостоящей сурьмы в свинцово-сурьмяном сплаве более доступным материалом. Описанный выше свинцово-натриевый сплав вполне может конкурировать с сурьмяно-свинцовым сплавом. Его механические свойства, как показали исследования С. А. Погодина и др., не уступают сурьмяно-свинцовому, а произведенные М. Н. Амброжий с А. Б. Шахкельдианом (13) испытания на коррозию при наложении извне тока плотностью 0,13А на квадратный дм в течение 20 часов показали, как это видно, из табл. 1, что свинцово-натриевый сплав достаточно коррозионно устойчив в таких агрессивных средах, как хлористый натрий и уксуснокислый натрий, обладая даже в этом отношении некоторым преимуществом перед сурьмяно-свинцовым сплавом.

Вопрос замены дорогостоящей сурьмы в свинцовых сплавах, в частности замены сурьмы кальцием, уже давно поднят в литературе.

Можно было бы привести немало примеров, характеризующих тот большой интерес, который проявляется в настоящее время к свинцово-натриевым сплавам, откуда вытекает и важность, какую могут иметь исследования в части коррозии этого сплава. Целесообразность проведения работ в этом направлении, кроме большого практического значения, является очевидной еще и потому, что при расследовании современного состояния теоретических представлений в области коррозии следует отметить тот факт, что до сего времени еще нет твердо установленной общей теории, объясняющей все случаи коррозионных процессов. В настоящей работе приводятся данные по коррозии свинца и его сплавов с натрием в растворах едкого натрия.

Таблица 1

Атомное содержание натрия в сплаве в %	Название электролитов	Концентрация электролита в %	Величина коррозии в г на кв. дм	
			Pb/Na	Pb/Sb
5	NaCl	5	1.6100	2.2145
»	CH ₃ COO Na	»	3.8466	4.4275
»		1	3.4415	4.2752

II. Экспериментальная часть.

Для изготовления свинцово-натриевых сплавов нами был взят импортный свинец марки Брокен-Хилл, содержащий:

Pb	— 99,99%
Fe	— 0,0008%
Cu	— 0,0004%
Zn	— 0,0007%
Ag	— 0,0002%

и металлический натрий советского производства.

Сплав готовился следующим образом: сначала в тигельной печи расплавлялся свинец в железном тигле под слоем парафина, а затем в расплавленный свинец быстро погружался при помощи тигельных щипцов сухой, освобожденный от окислов кусочек натрия. Сплав тщательно перемешивался стеклянной палочкой в течение 2—3 минут, после чего печь выключалась и сплав остывал в ней в течение 3—4 часов. С остывшего сплава с помощью рогового шпателя очищался верхний слой парафина в тигле, после чего последний опрокидывался кверху дном и из него извлекался слиток сплава, который промывался в бензоле и в серном эфире. Вслед за этим производили химический анализ сплава. Ввиду быстрой окисляемости на воздухе металлического натрия при внесении его в расплавленный свинец, приготовить сразу сплав нужного состава нам не удавалось. Поэтому нами сначала готовился по вышеуказанному способу так называемый рабочий сплав, при изготовлении которого мы вносили в расплавленный свинец заведомо большее количество натрия, чем это требовалось по расчету, и лишь после установления химическим анализом состава этого сплава его вторично расплавляли под слоем парафина и к нему прибавляли столько свинца, сколько это требовалось для опыта. Из полученного таким образом сплава отливались в специальной изложнице бруски толщиной в 2 мм и длиной в 4 см, которые после остывания промывались бензолом, затем эфиром и от них из нескольких участков отбирались пробы для химического анализа. Для наших исследований нами были приготовлены 5 образцов сплавов, приведенные в таб. 2.

Коррозионные испытания производились наряду с чистым свинцом, главным образом, с образцами №№ 1 и 4. Что же касается образца № 5, то пользоваться им было чрезвычайно трудно, вследствие быстро наступающего процесса старения, кроме того, образцы этого сплава получились хрупкими, вследствие чего трудно подвергались прокатке. По этим

причинам эксперименты с указанным сплавом не производились. Образцы сплавов, как и чистый свинец, прокатывались между стальными вальцами в ленты толщиной 0,5 мм. Из них нарезались с помощью особого штампа пластинки общей поверхностью 7,25 см². Как показали опыты, пользоваться литыми образцами нецелесообразно, так как поверхность их получается большей частью неровная, кроме того, абсолютная потеря веса в единицу времени у прокатанных образцов получается больше литых, что не позволяло при экспериментировании получать воспроизводимые результаты. У одного из концов пластинки на расстоянии 2 мм от верхнего края ее пробивали специальным отбойником отверстие диаметром в 3 мм. Пластинки перед опытами тщательно промывались сначала бензолом, затем эфиром и взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В качестве коррозионной среды нами употреблялись водные растворы NaOH концентрации 5N, 1N 0,1N и 0,01N.

Таблица 2

Образцы сплавов	Атомные % натрия	Весовые % натрия
1	3,9	0,448
2	10,2	1,245
3	17,3	2,27
4	23,7	3,35
5	35,5	6,24

Примечание: Переход от весовых процентов к атомным и обратно производится по формуле:

$$n = \frac{\frac{a}{A}}{\frac{a}{A} + \frac{b}{B}} \cdot 100 = \frac{100 a}{a + b \left(\frac{A}{B} \right)}$$

где n—атомный процент вещества с атомным весом A и весовым процентом a/b и B весовой процент и атомный вес второго вещества.

Методика исследований нами применялась следующая:

I. Гравиметрические измерения, при которых велись определения изменения веса испытуемых образцов в

растворах NaOH до и после опыта. Эти изменения выражались в $\frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ в единицу времени.

2. Электрометрические измерения, при которых производились измерения: а) электрохимических потенциалов на границе корродируемый объект—электролит снятием кривых ЭДС—время. Этого рода измерения производили компенсационным методом Поггендорфа. Нулевым прибором здесь служил гальванометр

СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

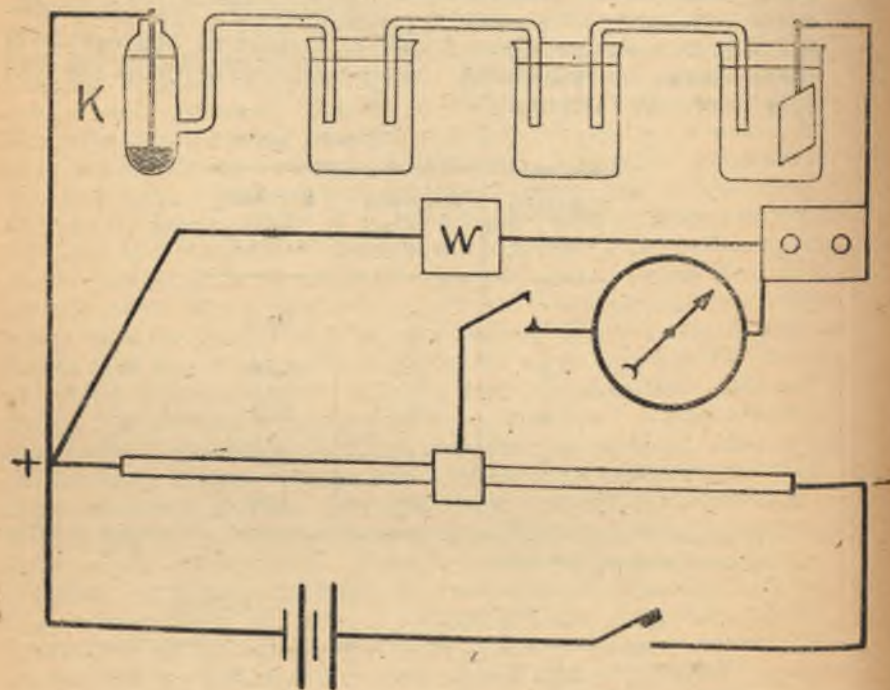


Рис. 2.

чувствительностью $0,01 \cdot 10^{-6}$ А. Схема установки приводится на рис. 2. Объем электролита, применявшегося для опытов, равнялся 250 см^3 (рис. 2.); температура колебалась в пределах $20-25^\circ$.

б) Измерения анодной поляризации при различных направлениях. Анодом служила испытуемая пластинка, катодом являлся платиновый электрод, по величине равный аноду, т. е. общей поверхностью $7,25 \text{ см}^2$. Объем электролита, как и в предыдущих опытах, равнялся 250 см^3 . Расстояние между анодной и катодной пластинками во всех опытах равнялось $4,5 \text{ см}$. Схема установки показана на рис. 3.

в) Кроме перечисленных выше методов нами была сделана попытка проследить процесс коррозии волюметрическим методом по количеству выделившегося водорода в процессе реакции. Однако проведение ряда опытов в растворах NaOH дало столь незначительные выделения водорода, что трудно поддавались учету, поэтому исследования по этому методу нами были оставлены.

А. Результаты гравиметрических измерений

Этого рода измерения производились как с образцами чистого свинца, так и со сплавом № 1, содержащим 3,9 атомного процента Na, и сплавом № 4, содержащим 23,7 атомного процента. Испытуемые образцы подвешивались на стеклянных крючках в растворы NaOH указанных выше концентраций в объеме 150 см^3 . Пластинки погружались в раствор на глубину 4 см от верхнего уровня. Чтобы избежать влияния на растворы NaOH углекислоты воздуха, опыты велись в конических колбах, которые плотно закрывались корковыми пробками с натронной известью. Испытания производились в следующих условиях: для раствора NaOH 5N, 1N, 0,1N и 0,01N концентрации при $t^\circ=23^\circ$ пластинки содержались в течение 2, 6, 12, 50, 120 и 720 часов; при $t^\circ=40^\circ$ и $t^\circ=60^\circ$ испытуемые образцы находились в 0,1N растворе NaOH в продолжение 2 и 12 часов. По истечении срока испытания образцы сначала очищались смоченной в воде ватой от слоя продуктов коррозии, затем промывались дистиллированной водой комнатной температуры, потом эфиром, просушивались и взвешивались. Обычно, как правило, ставились одновременно 3 параллельных опыта.

Скорость коррозии выражалась как средняя величина потери веса образца на единицу поверхности в единицу времени по формуле: $\text{мг}/\text{см}^2/\text{час}$.

Данные результатов коррозионных испытаний, в зависимости от концентрации NaOH и времени, выражены кривыми рис. 4—6.

Из этой серии опытов явствует, что наиболее энергичная коррозия протекает в 0,1N растворе NaOH. Это обстоятельство позволило нам все дальнейшие исследования производить именно при этой концентрации.

Скорость коррозии, как правило, при всех концентрациях NaOH с течением времени убывает. В особенности резко это явление проявлялось для раствора 0,1N NaOH. Соотношения между скоростью коррозии и составом, в зависимости от времени, представлено кривыми рис. 7. Вторая серия опытов была поставлена с целью установления зависимости скорости коррозии от температуры. В этих целях растворы с некоторыми образцами помещались в особые цилиндрические сосуды, которые ставились в водяной термостат, где устанавливалась определенная температура (23, 40, 60°). Кинетика растворения образцов в 0,1N NaOH, в зависимости от времени и температуры, представлена на табл. 3, из которой явствует, что увеличение температуры от 23 до 40 и 60° несколько увеличивает скорость коррозии.

Таблица 3

Прод. опыт в часах	Свинец				Сплав № 1			Сплав № 4		
	Температура	Удельная потеря веса в мг/см ²	Скорость коррозии в 2 мг/см	Температурный коэффициент	Удельная потеря веса в мг/см ²	Скорость коррозии в мг/см ²	Температурный коэффициент	Удельная потеря веса в мг/см ²	Скорость коррозии в мг/см ²	Температурный коэффициент
2	23°	0,2050	10,25	—	0,4800	24,00	—	0,4500	27,0	—
15	23°	1,2825	10,68	—	1,4066	11,67	—	2,1033	17,52	—
50	23°	4,4300	8,86	—	8,5840	17,17	—	10,36	20,72	—
120	23°	4,2040	3,53	—	4,3133	3,60	—	6,40	5,33	—
2	40°	0,2303	11,51	0,6744	0,5393	26,96	0,6593	0,9000	40,00	0,9581
12	40°	1,3656	11,36	0,6237	1,7013	14,18	0,7148	2,1120	17,60	0,5910
12	60°	0,2683	13,41	0,3536	0,6060	30,30	0,3412	1,2066	60,33	0,7798
12	60°	1,4810	12,34	0,3123	1,6020	13,35	0,3092	1,9010	15,84	0,2444

Наконец, в третьей серии опытов устанавливалась зависимость скорости коррозии от толщины диффузионного слоя. С этой целью испытуемый образец помещался в специально изготовленный цилиндрический сосуд, верхняя часть которого была снабжена стеклянной пробкой с ртутным затвором. Через эту пробку проходил стеклянный стержень, заканчи-

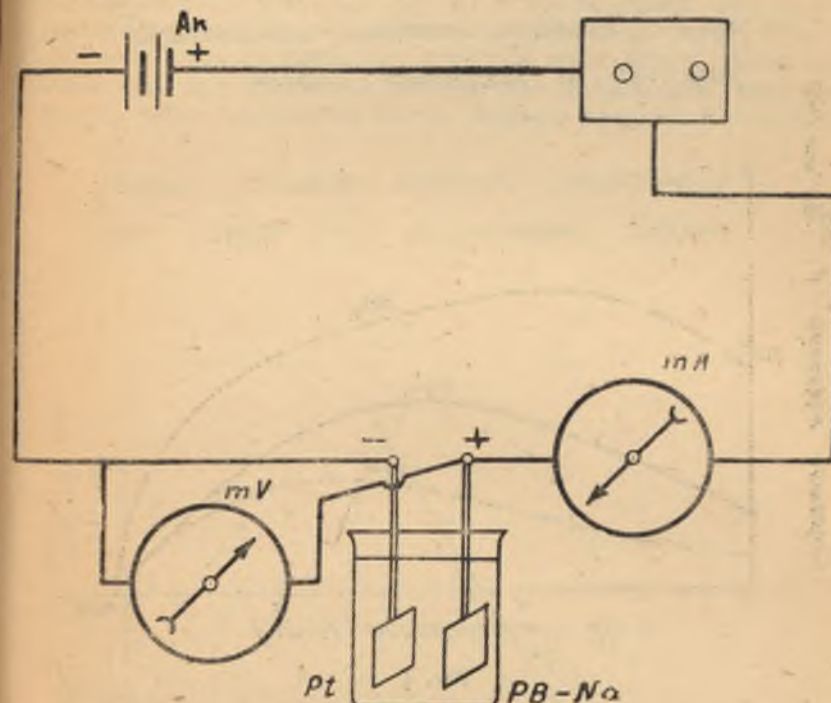


Рис 3

вающийся стеклянной рамкой, в которую помещался испытуемый образец. Сосуд с электролитом, где происходило вращение рамы с испытуемой пластинкой, укреплялся с помощью штатива в водяной термостат, в котором поддерживалась определенная температура (20 или 60°). Скорость вращения мешалки—рамы для каждой серии опытов выражалась в 360, 260 и 120 оборотов в минуту.

Испытания производились в растворах 5N и 0,1N NaOH. Результаты этих испытаний представлены кривыми (рис. 8—10).

В. Результаты электрохимических измерений

Электрохимические измерения производились в 0,1N растворе NaOH, как с чистым свинцом, так и со сплавами №№ 1, 2, 3 и 4, соответственно содержащими 3,9; 10,2; 17,3; 23,7 атомных процента натрия. По своему характеру, эти измерения велись по двум направлениям:

Кривые „скорость коррозии — концентрация“
для Pb в растворах NaOH

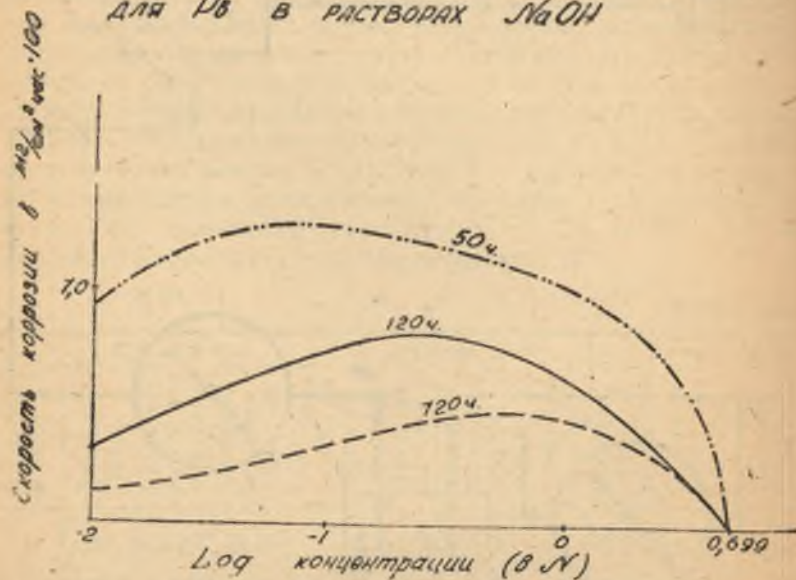


Рис. 4

1) Измерения электродных потенциалов, которые производились по методу Поггендорфа непосредственно после составления цепи по схеме рис. 2 при двух параллельных образцах, причем обычно наблюдалось вполне удовлетворительное совпадение данных.

Характер изменения потенциалов во времени выражен кривыми рис. 11, которые выражают тенденцию сплава № 3, в первую очередь, а за ним сплавов №№ 1 и 2 облагораживать свой потенциал во времени.

Удельная потеря веса образцов во времени при измерении электрохимических потенциалов выражена кривыми рис. 12, из которых явствует, что увеличение содержания нат-

рия в сплавах способствует нарастанию растворения их в 0,1N NaOH.

2) Опыты при анодной поляризации выражались в измерении силы тока при постоянной величине напряжения. Вольтаж накладываемого извне тока от аккумуляторной батареи поддерживался при помощи введения в цепь сопротивления в течение опыта постоянным и для отдельных измерений был равен 3,5; 5,0; 6,5 и 7,0 вольтам. Продолжительность пребывания пластинок под током — 2 часа. Опыты производились со свинцом и сплавом №№ 1 и 4. Измерение силы тока при определенной величине напряжения фиксировалось через каждые 10 минут. Данные измерений этого раз-

Кривые „скорость коррозии — концентрация“
для сплава №1 в растворах NaOH

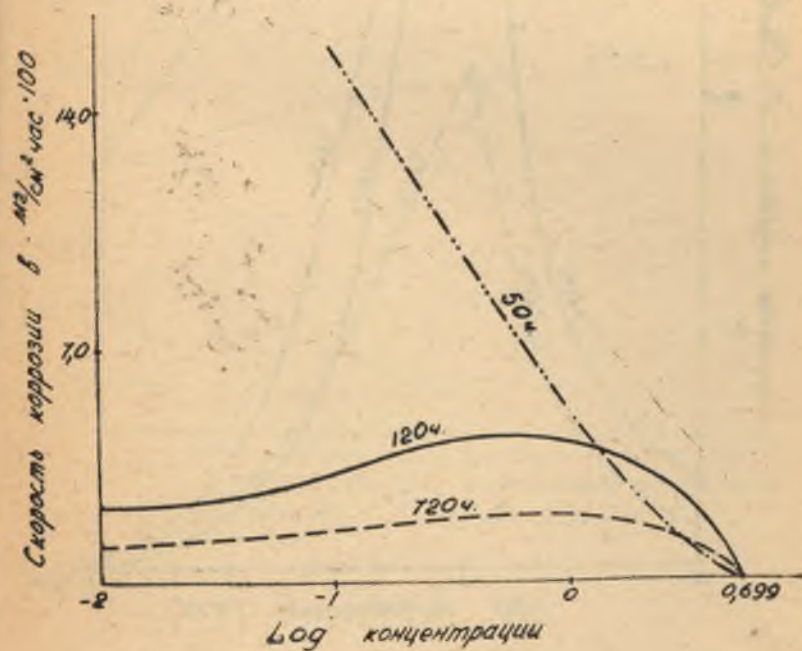


Рис. 5

Кривые "СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ - КОНЦЕНТРАЦИЯ"
 для сплава Mg в растворах NaOH

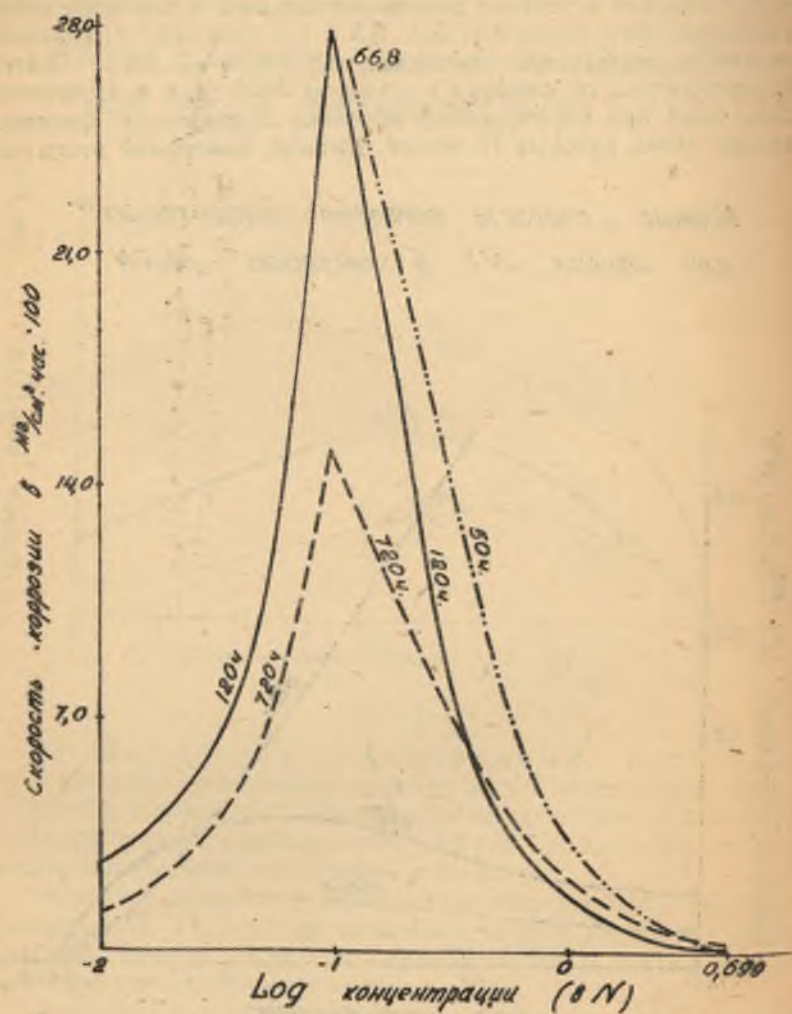


Рис. 6

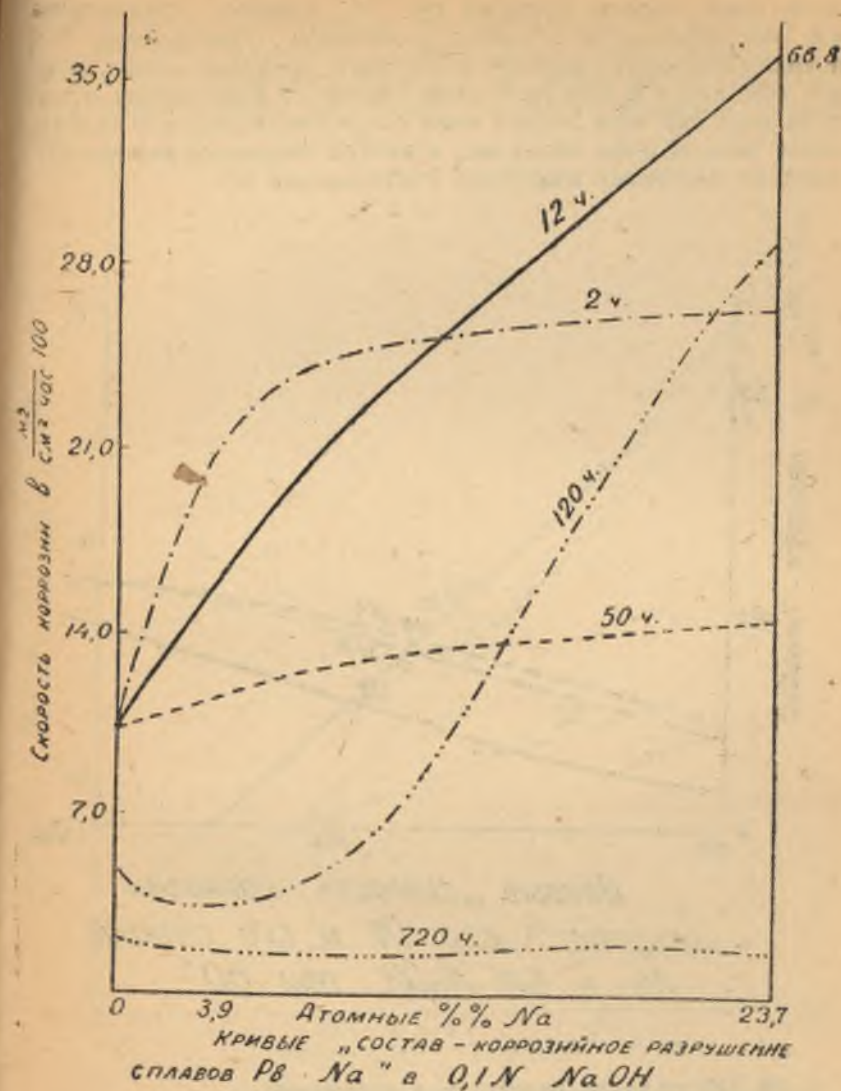
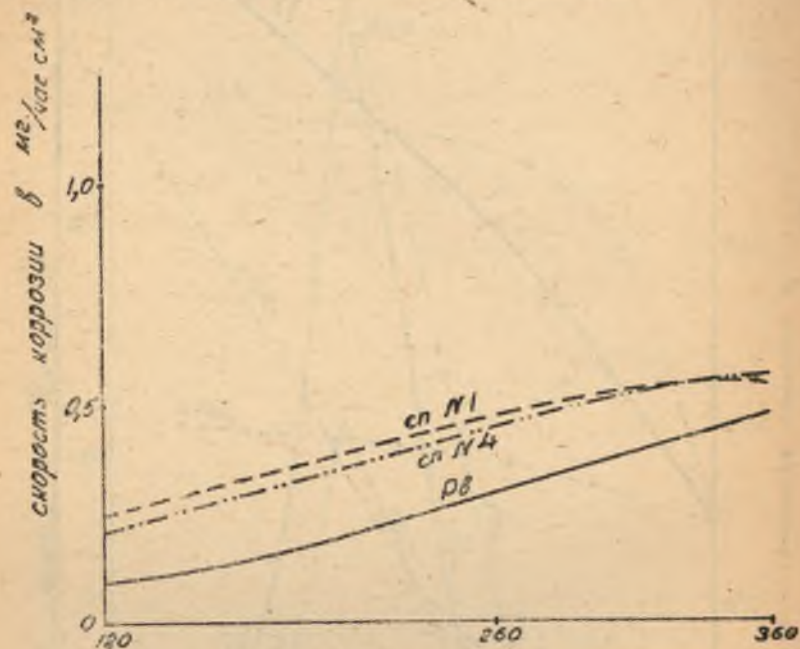


Рис. 7.

дела представлены кривыми рис. 13, которые показывают, что вне зависимости от качества образцов (свинец или его натриевый сплав) скорость коррозии в пределах наших опытов находится в обратной зависимости от напряжения и что сила тока при всех взятых нами напряжениях вначале падает, после чего, обычно через час, а иногда несколько раньше или позднее наступает известная стабилизация его.



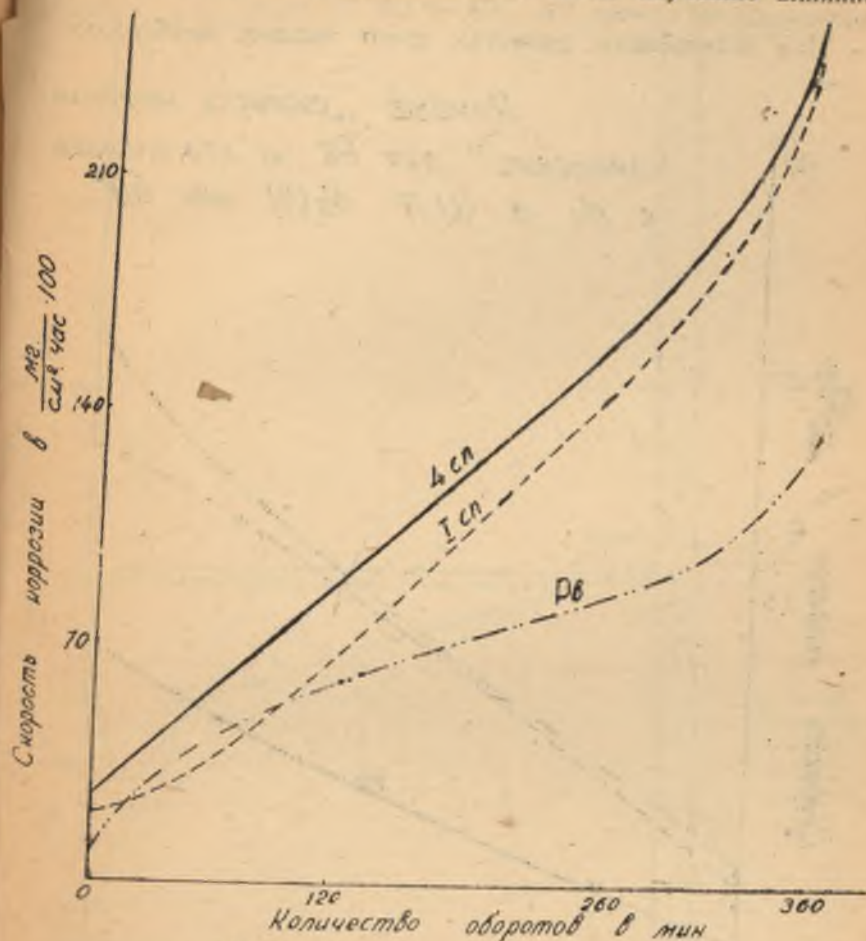
Кривые „скорость коррозии - вращение“ для Pb и его сплавов с Na в 5N NaOH при 60°

Рис. 8

III. Обсуждение результатов испытаний

Вышеприведенные данные по изучению влияния растворов на коррозию свинца и его натриевых сплавов показывают на значительную агрессивность NaOH по отношению к названным объектам. По данным Rabald'a (15) и др., коррозия свинца в разнообразных растворах сравнительно мала, но с

повышением концентрации она значительно усиливается. Однако этот взгляд на растворение свинца в щелочи не находится в согласии с результатами наших наблюдений. Как указывалось выше, при наших опытах по изучению влияния



Кривая „скорость коррозии - вращение“ для Pb и его сплавов с Na в 0,1N растворе NaOH при $t^{\circ}=23^{\circ}$

Рис. 9

концентрации NaOH на коррозию свинца и его сплавов в пределах концентрации от 0,01N до 5N наибольшая степень коррозии происходит в растворах 0,1N. «Процесс растворения свинца в щелочах является по своему характеру процессом окисления по схеме: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ ».

Для дальнейшего развития этого явления необходимо,

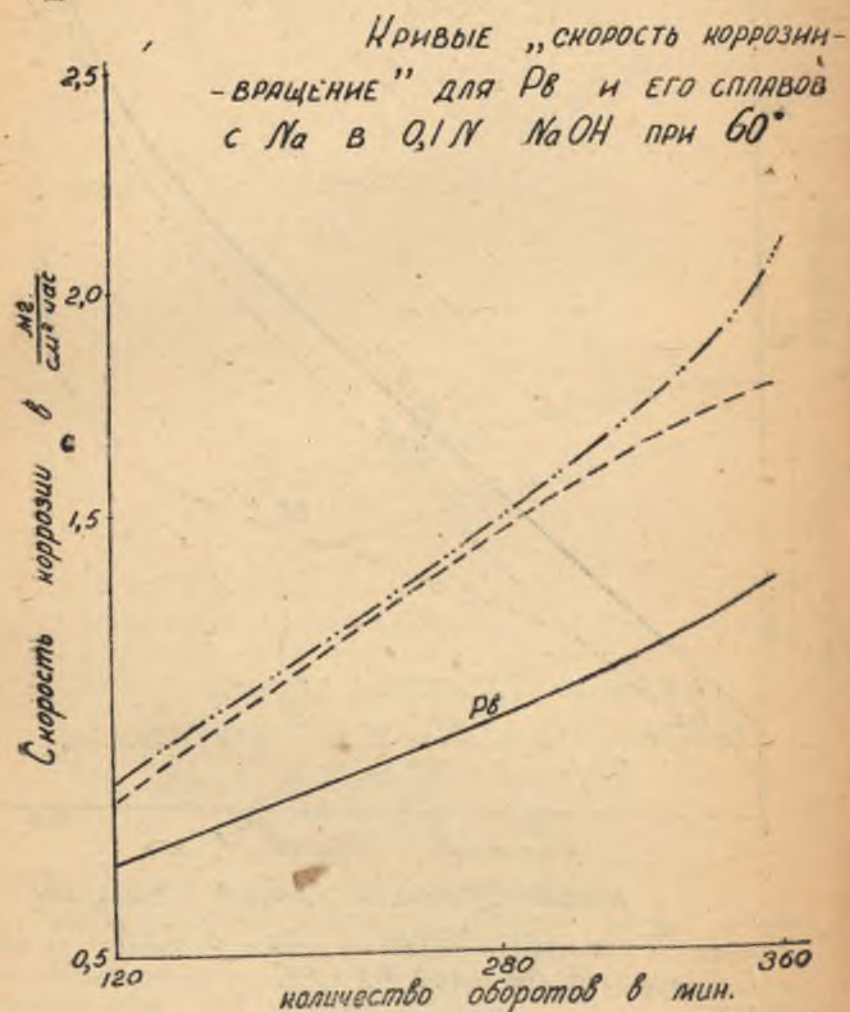
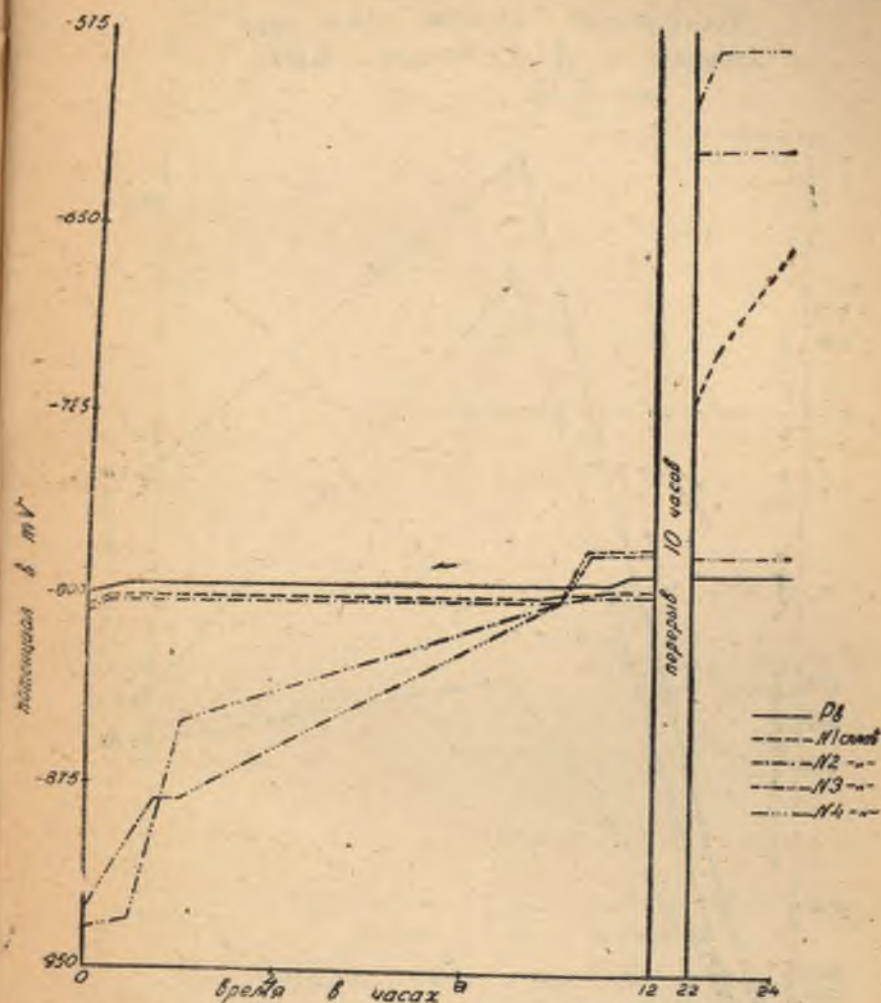


Рис. 10

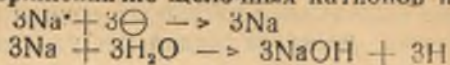
чтобы эквивалентное количество ионов H. было восстановлено. Однако в щелочных растворах концентрация ионов H так мала, что они не могут сколько-нибудь заметно влиять на



Кривая „электродный потенциал-время“ для Pb и его сплавов с Na в 0,1N NaOH

Рис. 11.

разряжение. Для разряжения же щелочных катионов по схеме:



Сопоставление удельной потери веса
временем в 0,1 N растворе NaOH,
при $t = 23^\circ$

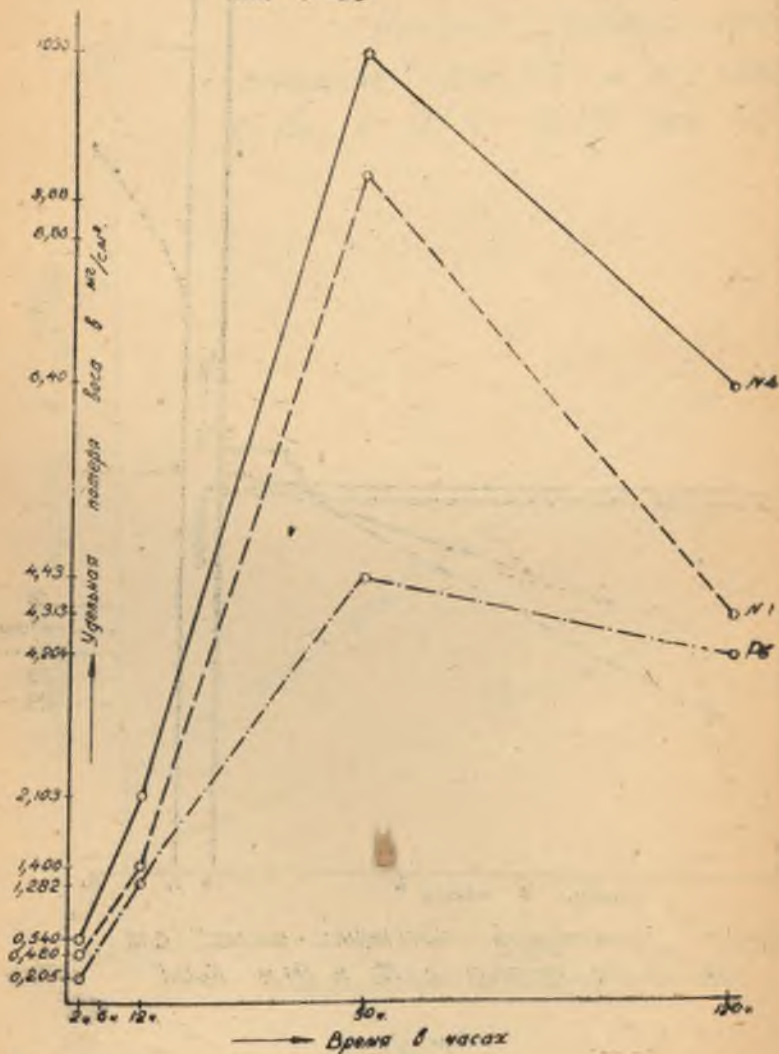
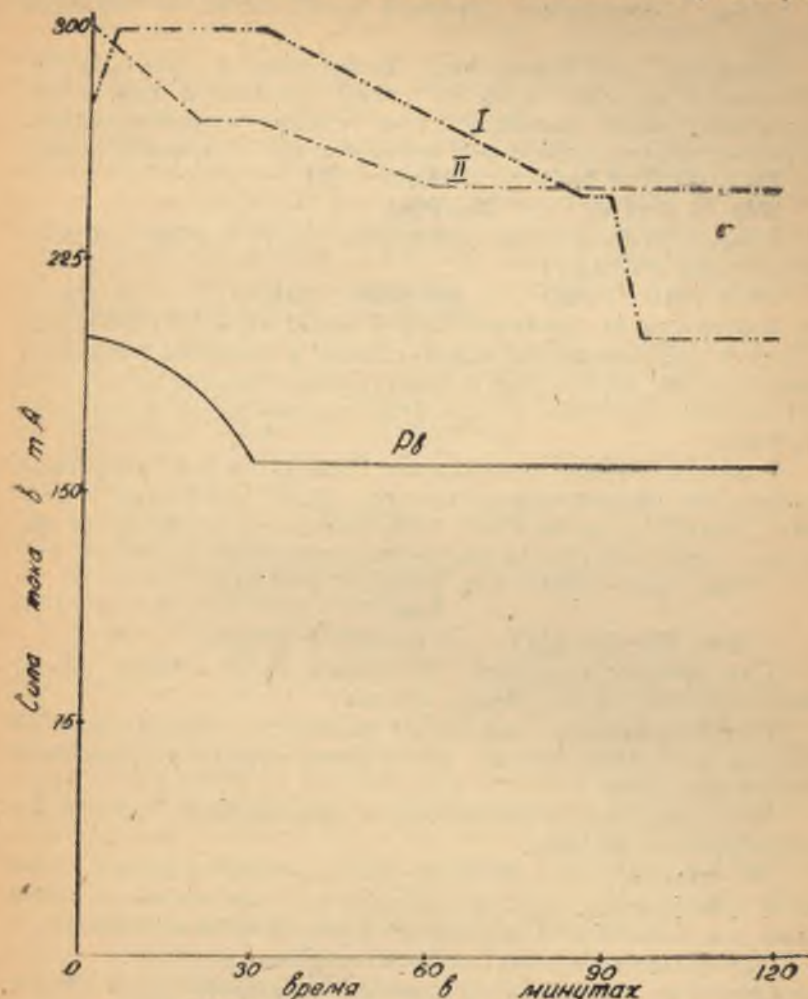


Рис 12

ЭДС элементов недостаточна. Поэтому коррозия металлов от действия местных элементов в сильно щелочных растворах

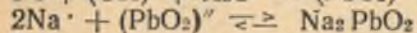
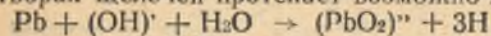


Кривая сила тока-время для P8
и его сплавов с Na в 0,1 N NaOH
при величине напряжения в Тч и дли-
тельности опыта в 2ч.

Рис. 13

невозможна. Работа элементов прекращается благодаря тому, что перенапряжение местных элементов подходит чрезвычайно близко к потенциалу основной массы металла» (Strauma 16).

Согласно исследованиям Zentnerswer'a, растворение алюминия в щелочах является также процессом окисления. Аналогично этому взаимодействие свинца в разбавленных растворах щелочей протекает возможно по следующей схеме:

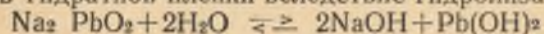


В более разбавленных растворах могут также образоваться ионы $(\text{HPbO}_2)'$.

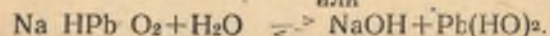


что соответствует данным Berl'a и Anterveil'a (17), которые, исследуя растворимость окиси свинца в щелочах различной концентрации, определили в малых концентрациях щелочи (до 1N) наличие NaHPbO_2 и при более высоких концентрациях Na_2PbO_2 .

В нашем случае растворение свинца и его натриевых сплавов как окислительный процесс будет протекать интенсивно вплоть до возможного образования на поверхности образцов гидратной пленки вследствие гидролиза по схеме:



или



Сам процесс коррозии, по нашим наблюдениям, может быть разделен на следующие стадии:

I—начальная или, как мы ее называем, «инкубационная стадия», в течение которой растворение образцов происходит весьма медленно.

II—стадия, характеризующаяся сравнительно усиленным растворением металла.

III—стадия, отличающаяся постепенным падением скорости растворения, которая доходит до определенного минимума и в дальнейшем процесс во времени мало изменяется.

Продолжительность I стадии коррозии находится в зависимости от концентрации щелочи. Так, например, в 5N растворе это длилось более 50 часов, в 1N и 0,01N — менее 50 часов, а в 0,1N NaOH продолжительность его уже исчисляется приблизительно 2 часами.

Состав сплава не оказывал никакого влияния на длительность инкубационной стадии коррозии. Это явление, видимо, связано с процессом разрушения первоначальной окисной пленки образцов, переходящей при взаимодействии с NaOH в

плюмбит натрия. Walpert (18) указывает на важность именно этого первичного процесса растворения для понимания сущности явления коррозии.

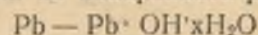
Небезынтересным будет привести к рассматриваемым случаям взгляды Pietsch и Josephy (19), которые для объяснения процессов растворения твердых веществ по аналогии с гетерогенным катализом принимают последовательность следующих процессов: вначале происходит адсорбция частиц растворителя поверхностью растворяемого вещества (в нашем случае—молекул NaOH и гидратированных ионов— $\text{Na}' \times \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{OH})' \times \text{H}_2\text{O}$; затем в адсорбционном слое образуются адсорбционные соединения, которые обычно фиксируются на поверхности металла, и, наконец, происходит образование собственно химических соединений.

Первые два процесса могут следовать непосредственно друг за другом, или между ними может возникнуть некоторый разрыв во времени, степень которого является решающим фактором для характера растворения.

Коррозия в таких случаях будет обуславливаться следующими моментами:

- 1) избирательной адсорбцией активных центров металлической поверхности.
- 2) величиной адсорбционного потенциала ионов, конкурирующих за активные центры и
- 3) концентрацией ионов.

Возможно, что в силу избирательной адсорбции активных центров и ввиду того, что адсорбционный потенциал ионов по отношению к металлической поверхности значительно больше потенциала катионов Na' произойдет фиксирование на поверхности металла только одних ионов $(\text{OH})' \times \text{H}_2\text{O}$, а остальные ионы не будут адсорбироваться. Адсорбированные гидроксильные ионы могут в течение длительного промежутка времени оставаться прикрепленными к поверхности или же могут ее покинуть через некоторое время, если не произойдет дальнейшей адсорбции на поверхности раздела фаз



второго гидратированного иона.

В последнем случае произойдет образование ионов HPbO_2' или PbO''_2 и может выделиться водород, который при последующей молизации будет отделяться в виде пузырьков. Наличие в растворе ионов Na: дает возможность образованию NaHPbO_2' или Na_2PbO_2 , которые в силу гидролиза могут вызывать замедление процесса растворения.

Замедление или ускорение адсорбционных и химических процессов будет обуславливаться концентрацией ионов (ОН)⁻.

Что же касается влияния содержания натрия, то нами установлена прямая зависимость между скоростью коррозии и количеством натрия в сплаве (см. рис. 7).

Этот характер процесса особенно строго выдержан для образцов, содержащихся в 0,1N NaOH в течение 12 часов. Однако, в других опытах замечалось некоторое отклонение, а именно: при нахождении пластинок в растворе в течение 120 часов в пределах содержания натрия от 0 до 3,9 атомного процента отмечалось уменьшение скорости, после чего шло ускорение процесса по мере увеличения количества натрия в сплаве. Аналогичного рода явление отмечалось и для образцов, содержащихся в том же растворе в течение 720 часов, с той лишь разницей, что после достижения при 3,9 атомного процента Na определенного минимума скорости, увеличение количества натрия в сплаве мало влияло на скорость растворения (см. рис. 7).

Увеличение в большинстве случаев скорости коррозии в зависимости от наличия в свинце натрия можно объяснить по Pietsch и Josephy тем, что, «когда металл К содержит примесь М, то возникают новые границы между фазами К—М. По аналогии с гетерогенным катализом на поверхности катализатора на этих границах получаются особенно благоприятные условия для адсорбции, как следствие нарушения резонанса.

В химически чистом металле К неравномерность распределения энергии на поверхности не может иметь таких же значительных последствий, как в случае примеси другого металла М, так как последний вызывает своими собственными колебаниями гораздо более сильное нарушение резонанса» (19).

При переходе процесса растворения в III стадию поведение образцов будет, вероятно, зависеть от характера образующихся на поверхности металлов пленок, которые для свинца, по мнению Ададунова (20) и др., могут быть рыхлыми и пористыми.

Возможно, что наличие в свинцовом сплаве натрия приведет к увеличению пористости и рыхлости поверхностных пленок, что будет способствовать диффузии электролита к поверхности металла, и в случае длительного пребывания образца может произойти закупорка пор продуктами реакции и обеднение раствора ионами, в результате чего происходит замедление коррозии или ее полное прекращение.

Полученные нами данные в отношении скорости коррозии

от температуры говорят за то, что диффузионный процесс явно преобладает над химическим.

Данные измерения электродных потенциалов показывают на стремление образцов с течением времени приобретать все более положительные значения и параллельно при этом снижать скорость коррозии.

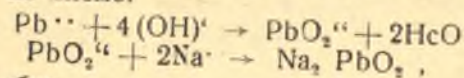
Это облагораживание свидетельствует об образовании на поверхности образцов пассивирующей пленки, причем скорость образования ее, очевидно, больше скорости ее растворения в данной корродирующей среде.

Кривые сопоставления величин электродных потенциалов с удельной потерей веса свинца и его сплавов указывают на то, что увеличение скорости коррозии, например, при прибавлении к свинцу натрия, вызывает разблагораживание потенциала и, наоборот, уменьшение растворения находит отражение в изменении потенциала в положительную сторону.

Результаты наблюдений за изменением силы тока и веса корродируемых образцов в зависимости от величины напряжения извне приложенного тока показали, что увеличение последнего вызывает снижение скорости коррозии.

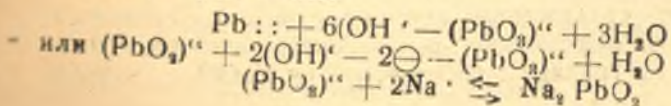
Несомненно, что и здесь имеем случай образования на электроде пассивирующих пленок.

Эта обратная зависимость скорости растворения от напряжения или, что все равно, от плотности тока, вполне согласуется с данными Elbs-a и Forsel-a (21), которые показали, что при низких плотностях тока, свинец в растворах окисляется до Pb²⁺, а при более высоких плотностях он переходит в Pb⁴⁺, образуя в дальнейшем на аноде пленку из PbO₂, которая собственно и превращает растворимый анод в нерастворимый. Согласно исследованиям Gube (22), при напряжении в 0,5—0,6 в свинец переходит в раствор щелочи в виде ионов Pb²⁺, которые, реагируя с гидроксильными ионами (ОН)⁻ по схеме:



образуют пломбит.

Дальнейший процесс растворения, по мнению того же автора, сопровождается окислением двухвалентного свинца, в четырехвалентный с последующим взаимодействием его с ионами (ОН)⁻ по схеме:



Замедление или ускорение адсорбционных и химических процессов будет обуславливаться концентрацией ионов (ОН)⁻.

Что же касается влияния содержания натрия, то нами установлена прямая зависимость между скоростью коррозии и количеством натрия в сплаве (см. рис. 7).

Этот характер процесса особенно строго выдержан для образцов, содержащихся в 0,1N NaOH в течение 12 часов. Однако, в других опытах замечалось некоторое отклонение, а именно: при нахождении пластинок в растворе в течение 120 часов в пределах содержания натрия от 0 до 3,9 атомного процента отмечалось уменьшение скорости, после чего шло ускорение процесса по мере увеличения количества натрия в сплаве. Аналогичного рода явление отмечалось и для образцов, содержащихся в том же растворе в течение 720 часов, с той лишь разницей, что после достижения при 3,9 атомного процента Na определенного минимума скорости, увеличение количества натрия в сплаве мало влияло на скорость растворения (см. рис. 7).

Увеличение в большинстве случаев скорости коррозии в зависимости от наличия в свинце натрия можно объяснить по Pietsch и Josephy тем, что, «когда металл К содержит примесь М, то возникают новые границы между фазами К—М. По аналогии с гетерогенным катализом на поверхности катализатора на этих границах получают особенно благоприятные условия для адсорбции, как следствие нарушения резонанса.

В химически чистом металле К неравномерность распределения энергии на поверхности не может иметь таких же значительных последствий, как в случае примеси другого металла М, так как последний вызывает своими собственными колебаниями гораздо более сильное нарушение резонанса» (19).

При переходе процесса растворения в III стадию поведение образцов будет, вероятно, зависеть от характера образующихся на поверхности металлов пленок, которые для свинца, по мнению Адагурова (20) и др., могут быть рыхлыми и пористыми.

Возможно, что наличие в свинцовом сплаве натрия приведет к увеличению пористости и рыхлости поверхностных пленок, что будет способствовать диффузии электролита к поверхности металла, и в случае длительного пребывания образца может произойти закупорка пор продуктами реакции и обеднение раствора ионами, в результате чего происходит замедление коррозии или ее полное прекращение.

Полученные нами данные в отношении скорости коррозии

от температуры говорят за то, что диффузионный процесс явно превалирует над химическим.

Данные измерения электродных потенциалов показывают на стремление образцов с течением времени приобретать все более положительные значения и параллельно при этом снижать скорость коррозии.

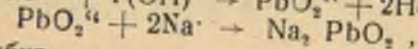
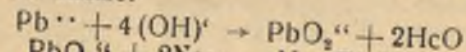
Это облагораживание свидетельствует об образовании на поверхности образцов пассивирующей пленки, причем скорость образования ее, очевидно, больше скорости ее растворения в данной корродирующей среде.

Кривые сопоставления величин электродных потенциалов с удельной потерей веса свинца и его сплавов указывают на то, что увеличение скорости коррозии, например, при прибавлении к свинцу натрия, вызывает разлагораживание потенциала и, наоборот, уменьшение растворения находит отражение в изменении потенциала в положительную сторону.

Результаты наблюдений за изменением силы тока и веса корродируемых образцов в зависимости от величины напряжения извне приложенного тока показали, что увеличение последнего вызывает снижение скорости коррозии.

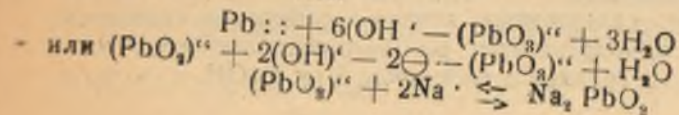
Несомненно, что и здесь имеем случай образования на электроде пассивирующих пленок.

Эта обратная зависимость скорости растворения от напряжения или, что все равно, от плотности тока, вполне согласуется с данными Elbs-a и Forsel-a (21), которые показали, что при низких плотностях тока, свинец в растворах окисляется до Pb²⁺, а при более высоких плотностях он переходит в Pb⁴⁺, образуя в дальнейшем на аноде пленку из PbO₂, которая собственно и превращает растворимый анод в нерастворимый. Согласно исследованиям Grube (22), при напряжении в 0,5—0,6 в свинец переходит в раствор щелочи в виде ионов Pb²⁺, которые, реагируя с гидроксильными ионами (ОН)⁻ по схеме:

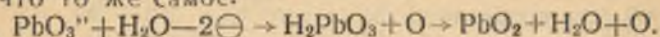
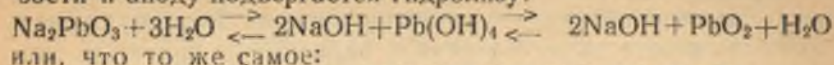


образуют пломбит.

Дальнейший процесс растворения, по мнению того же автора, сопровождается окислением двухвалентного свинца, в четырехвалентный с последующим взаимодействием его с ионами (ОН) по схеме:



В этом случае, по Grube (22), продуктом анодного растворения является плумбит, который в непосредственной близости к аноду подвергается гидролизу:



Таким образом, окисление на аноде вызывает образование защитной пленки из PbO_2 , предохраняющей электрод от дальнейшего растворения.

Пассивация анода вследствие образования указанной выше пленки PbO_2 ускоряется по мере увеличения напряжения от 3,5 до 7 вольт и этим естественно объясняется и падение скорости коррозии как свинца, так и его сплавов.

На поверхности испытуемых образцов в этих случаях образовывался плотный коричневый слой.

ВЫВОДЫ

1. Сопоставлением данных четырех исследованных нами растворов щелочи различной концентрации от 0,01 до 5 N установлено, что максимальная скорость коррозии свинца и его натриевых сплавов происходит в растворе 0,1 N NaOH.

2. Выявлено, что вне зависимости от характера испытуемых образцов (свинец или его натриевые сплавы) продолжительность так называемого «инкубационного периода» растворения также зависит от концентрации щелочи: наиболее короткий начальный период отмечен в 0,1 N растворе NaOH.

3. Определено, что скорость коррозии свинцово-натриевых сплавов увеличивается с содержанием натрия в сплаве.

4. Данные результатов влияния температуры на коррозию свинца и его сплавов и вычисление температурных коэффициентов показывают на превалирование диффузионного процесса над химическим.

5. Вращение образцов вызывает ускорение коррозии, которое находится в соответствии с формулой Nernsta—Brunner'a.

6. Замечено, что всякое нарастание скорости коррозии во времени влечет за собой разблагораживание потенциала и, наоборот, наблюдаемый нами сдвиг потенциалов в положительную сторону связан с падением скорости растворения свинца и его сплавов.

Увеличение содержания натрия в свинцовом сплаве сопровождается одновременным разблагораживанием потенциала образцово на границе с раствором 0,1 N NaOH.

7. Найдено, что вне зависимости от взятых нами объектов (свинец или его натриевые сплавы) увеличение напряжения извне приложенного анодного тока приводит к снижению коррозии, что находится в связи с образованием на поверхности анода защитной пленки из PbO_2 .

Лаборатория неорганической химии СГУ

Поступила в редакцию
15 марта 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, ЖРФХО, 31, 944 (1899).
2. С. Н. Mathewson. Ztschr. f. anorg. Chemie 50, 172 (1906).
3. G. Calingaert a. Boesch. J. Amer. Chem. Soc. 45 (1923).
4. J. Göbel. Ztschr. f. Metallkunde, 4; 425 (1922).
5. G. Tamman u. H. Rüdiger. Ztschr. f. anorg. allg. Chem. 192, 16 (1930).
6. C. Stillwell a. W. Robinson. J. Amer. Chem. Soc. 55, 129 (1939).
7. E. Zintl u. A. Harder. Ztschr. physikal. Chemie A. 154, 47 (1931).
8. В. К. Фернелиус и Р. Ф. Робей, Успехи химии 6(5), 818—819 (1935).
9. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, стр. 40, изд. ОНТИ (1937).
10. H. Klaiber. Ztschr. Elektrochem. N.2 5 (1936).
11. Энциклопедия металлофизики, под редакцией Мезинга, стр. 50, изд. ОНТИ (1937).
12. Н. С. Курнаков, и С. А. Погодин. Изв. ин-та физико-химического анализа, 6, 275 (1933).
13. М. Н. Амброжий и А. Б. Шахкельдиан. Ученые записки СГУ, 1 (XIV), (1) 73—82 (1936).
15. E. Rabald. Werkstoffe, physikal. Eigenschaft. u. Korrosion B. I, 251—260 (1931).
16. M. Straumanis. Corrosion u. Metallschutz. 9, 2 (1933).
17. Berl u. Anterweil. Ztschr. f. Elektrochem. 13, 165 (1907).
18. G. Walpert. Ztschr. phys. Chemie A. 151, 219 (1930).

19. E. Pletsch u. E. Josephy Ztschr. f. Elektrochem. 37, 823—838 (1931).
 20. И. Е. Ададулов и др. Журнал прикл. химии 11, 6, 923—924 (1938).
 21. Eibs u. Forsel. Ztschr. f. Elektrochem. 8, 760 (1902).
 22. G. Grube. Ztschr. f. Elektrochem. 28, 273 (1922).

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Никитин Е. К. — Владимир Васильевич Челинцев	3
Глиман С. А. — Природа лиофильных коллоидных систем	10
Ободенцев Р. Д. — Изомеризация алканов	42
Далецкий Г. Ф. — О влиянии металлов в коллоидном и ионном состоянии на процессы полимеризации	116
Амброзий М. Н. — Коррозия свинца и свинцово-натриевых сплавов в растворах едкого натра	146

Ответственный редактор проф. В. С. Елпатьевский.

Редактор выпуска проф. С. А. Гликман.