

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

---

**ИЗВЕСТИЯ  
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА  
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

*СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК*

**1**



---

1950



П-147

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

---

ОБЪЕМ

ИЗВЕСТИЯ  
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

*СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК*

Выпуск 1

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР

КАЗАНЬ

1950



ПОСВЯЩАЕТСЯ  
ТРИДЦАТИЛЕТИЮ ТАТАРСКОЙ  
АВТОНОМНОЙ СОВЕТСКОЙ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Главный редактор акад. А. Е. Арбузов  
Отв. редактор К. В. Никоноров.





А. Е. АРБУЗОВ

## ИЗ ИСТОРИИ ХИМИИ ФОСФОР-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мои исследования в области органических производных фосфора начались около 50 лет тому назад. Первый толчок к изучению этой интереснейшей области химии я получил при чтении „Основ химии“ Д. И. Менделеева.

Как известно всем химикам, Менделеев в „Основах химии“ в подстрочных примечаниях и выносках щедрою рукою гения разбрасывал много ценнейших мыслей.

Мое внимание привлек в изложении Д. И. Менделеева вопрос о строении фосфористой кислоты и некоторых ее органических производных, прежде всего вопрос строения полных и неполных эфиров фосфористой кислоты.

В те далекие времена теория строения органических соединений, созданная гением А. М. Бутлерова, не находила себе приложения при определении строения неорганических соединений.

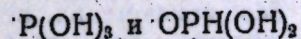
Одной из основных причин такого положения было постоянно наблюдаемое химиками явление переменной валентности многих элементов, в том числе явление переменной валентности фосфора во многих его производных, в том числе органических.

Однако по этому принципиальному вопросу сам А. М. Бутлеров писал:

„Совершенно напрасно с учением о химическом строении соединяют понятие о постоянной атомности элементов. Если насыщение элементарного атома будет в одном случае достигать одной, а в другом—другой степени, то от этого ничуть не уменьшится необходимость говорить в обоих случаях о химическом строении частицы“ (1).

Опираясь таким образом на только что упомянутые мною мысли двух наших корифеев химической науки, я с юношеской энергией и, прямо скажу, ничем не оправдываемой смелостью, пустился в изучение и разрешение, как теперь я ясно представляю, одного из труднейших вопросов химии.

Принимая во внимание переменную валентность фосфора, строение фосфористой кислоты можно было изобразить двумя формулами строения—с трехвалентным и пятивалентным фосфором:



В первом случае фосфористую кислоту надо было считать трехосновной кислотой, во втором случае—двухосновной.

При ознакомлении с литературой, касающейся этого вопроса, я скоро убедился в чрезвычайной неопределенности и запутанности экспериментальных данных, запутанности, доходящей до хаоса.

Короче говоря, я установил, что в разрешении этого вопроса нет ничего ясного, ничего твердого.

7570 n 5201  
Библиотека Казанского  
Филиала АН СССР



В большей мере это касалось органических производных фосфористой кислоты.

По существу, как мне казалось, дело сводилось к решению вопроса: производным трехвалентного или производным пятивалентного фосфора является фосфористая кислота?

Мне пришла как-то счастливая мысль — попытаться найти надежный реактив на трехвалентный фосфор и, прежде всего, на органические производные трехвалентного фосфора, принимая во внимание, что такие органические производные фосфористой кислоты приготовлены в некотором числе химиками-органиками.

Однако надо сейчас же прибавить, что подавляющее число таких производных фосфора существовало лишь на бумаге, а не в действительности.

Только производные с ароматическими радикалами эфиров фосфористой кислоты не внушали сомнения в их существовании и их строении.

Из таких соединений прежде всего можно назвать трифенилфосфит.

Поиски реактива на трехвалентный фосфор скоро увенчались успехом — оказалось, что однокалодные соли меди — хлористая, бромистая, иодистая дают великолепно кристаллизующиеся комплексные соединения с производными трехвалентного фосфора.

Таким образом, я тогда думал, и как будто в этом не ошибся, ключ к решению поставленной мною задачи был найден.

В дальнейшем мне предстояла значительно более трудная задача — получить в чистом состоянии органические производные фосфористой кислоты с жирными радикалами. Задача эта была трудна уже по одному тому, что получением соединений занимались такие выдающиеся химики как английский химик Раильтон — ученик Вильямсона, знаменитый французский химик Вюрц, из немцев Вихельхаус, Гейтер, Михаэлис, Иене и многие другие, и все данные их сильно расходились.

Не вдаваясь в подробности, могу кратко сказать, что ни один из моих предшественников по получению и изучению полных эфиров фосфористой кислоты не сумел их приготовить.

Под видом этих соединений описывались смеси неопределенного состава.

В подтверждение сказанного достаточно привести один пример. Метилвый эфир фосфористой кислоты описывался немецким химиком Иене как жидкость с т. кип.  $182-185^\circ$  и с удельным весом 1,1785 в то время, как я точно установил, что настоящий метилвый эфир фосфористой кислоты кипит не при  $182-185^\circ$ , а при  $111-112^\circ$  и обладает удельным весом 1,0540.

Такая же картина была с этиловым эфиром и другими. С неполными эфирами дело обстояло проще.

Как только я имел в руках значительное число препаратов средних и кислых эфиров — вопрос о их строении решался просто.

Все средние эфиры, без исключения, легко давали комплексные соли с однокалодными солями меди, наоборот, кислые эфиры ни при каких условиях комплексных соединений не образовывали и поэтому я их отнес к производным пятивалентного фосфора, чем определялось одновременно и их строение.

Так же просто решался вопрос и о строении самой фосфористой кислоты: так как она не давала с галодными солями меди комплексных соединений, она также должна быть отнесена к производным пятивалентного фосфора.

Как видно из сказанного, основная задача как будто была решена, однако все эти исследования были только началом изучения различных химических превращений органических производных фосфористой кислоты.

Прежде чем перейти к дальнейшему этапу моих исследований укажу, что удовлетворительное и быстрое решение столь запутанного химического вопроса в значительной степени зависело от моего стекловудного искусства, которым я овладел еще со студенческих времен.

Шире говоря, поставленная задача была решена благодаря применению более совершенных приемов и техники эксперимента.

Вскоре, при изучении действия галодных алкилов на средние эфиры фосфористой кислоты, я открыл замечательную реакцию — реакцию изомеризации средних эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот, или можно сформулировать шире — я открыл, во многих случаях, легко протекающую реакцию превращения органических производных трехвалентного фосфора в производные пятивалентного, напр., превращение этилового эфира фосфористой кислоты в этиловый эфир этилфосфиновой кислоты.

Среди других выводов моей работы особого внимания заслуживает вывод VII:

„Соединения с гидроксидом при трехатомном фосфоре неспособны к существованию, в условиях же их образования превращаются в изомерные им производные пятиатомного фосфора“;

и последний вывод VIII:

„Неустойчивость гидроксильных соединений трехатомного фосфора и спиртов с гидроксидом при углероде, связанном двойною углеродной связью, обуславливаются одними и теми же причинами“.

Позднее оказалось, что эти два вывода имеют глубочайший химический смысл, смысл, значения которого, я тогда, откровенно должен признаться, еще не понимал в полном объеме.

Однако не надо забывать, что сорок — пятьдесят лет тому назад еще не было учения о строении атома с его электронными оболочками, а эти два последних вывода, как теперь мы понимаем, теснейшим образом связаны с электронными представлениями, именно: положение и поведение электронов соединения обуславливает относительную устойчивость или неустойчивость той или иной конфигурации молекулы.

Вот вкратце содержание первого этапа моих исследований в области фосфор-органических соединений, исследований, составивших предмет моей магистерской диссертации. Эта работа сразу меня выдвинула в ряды заметных русских молодых химиков. Работа эта имела также большой успех и за границей.

Реакция превращения средних эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот, как оказалось при более детальном изучении, протекает каталитически.

Это новое открытие в области превращений фосфор-органических соединений имело, несомненно, большой научный интерес.

Неожиданно мне представилась возможность на новом, собственном фактическом материале попытать свои силы в области изучения механизма каталитических процессов в гомогенной среде.

Экспериментальные исследования в этом направлении составили предмет моей докторской диссертации под названием: „О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора“ (Казань, 1914 г.)

30—40 лет тому назад, когда я начал интересоваться катализом, изучение этой интереснейшей с теоретической и практической сто-



роны областью химических превращений, можно сказать только начиналось.

„Несмотря на колоссально развившуюся за последние два десятилетия литературу по вопросам катализа, — писал я в 1914 г. в предисловии к своей диссертации, — несмотря на многочисленные теории, предложенные для объяснения, если не всех, то многих каталитических процессов, мы все еще находимся относительно этой, в высшей степени интересной области химических явлений, можно сказать, в младенческом состоянии“.

„В настоящее время, — писал я дальше, — нельзя не сознаться, многие, если не сказать все, каталитические реакции, имеющие чисто научный или технический интерес, были открыты или случайно, или в лучшем случае ошупью“.

Следует прибавить к только-что сказанному, что в те времена подавляющее большинство ученых, особенно физико-химиков, были последователями теории катализа В. Оствальда.

„Катализ, — говорил Оствальд, — есть ускорение медленно протекающих реакций от присутствия посторонних веществ“.

Важно также подчеркнуть, что В. Оствальд высказывался против теории и промежуточных реакций, ведущей свое начало со времен знаменитых работ Клемана и Дезорма, проведенных ими при техническом получении серной кислоты.

„Катализатор, дополнял учение Оствальда Бредиг, сам не участвует в реакции и, следовательно, часто после реакции выходит неизменным“.

Однако я, размышляя над проблемой катализа, не был согласен ни с определением В. Оствальда, ни с дополнением Бредига, учеником и последователем Оствальда, и при изучении каталитических реакций в области превращений фосфор-органических соединений решительно склонился в сторону теории промежуточных реакций.

„Поэтому я думаю, — писал я в конце своего предисловия, — что при изучении различных каталитических реакций, мы должны прежде всего изучать химическую ее сторону, имея в качестве руководящей нити теорию промежуточных реакций, а затем путем аналогии пытаться связать такие факты, которые на первый взгляд имеют быть может небольшое сходство. В результате должен быстро накопиться разнообразный материал, который мы далее можем изучать и при помощи физико-химических методов“.

Именно по такому плану было выполнено мое исследование по катализу, изложенное в докторской диссертации.

Не вдаваясь в подробности, скажу, что мне удалось, кажется, достаточно убедительно показать, что все реакции изомеризации производных трехвалентного фосфора в производные пятивалентного протекают с образованием мимолетного существования промежуточных продуктов, хотя выделить такие промежуточные продукты мне не удалось.

Я с удовлетворением могу прибавить, что в настоящее время теория промежуточных реакций принимается подавляющим числом химиков, как в области гетерогенного, так и в области гомогенного катализа.

Возвращаясь несколько назад следует сказать, что одновременно с выяснением мной строения фосфористой кислоты, встал вопрос о возможности существования для фосфористой кислоты явления тавтомерии.

Впервые этот важный вопрос был поднят польским химиком Ф. Ф. Милобендским в 1904 году, с которым я имел по этому поводу переписку.

Я тогда не отрицал возможности существования фосфористой кислоты, а также диалкилфосфористых кислот в виде двух тавтомерных форм, что, по моему мнению, могло иметь место в водных растворах этих кислот и оговаривался, что пятивалентную природу фосфористой кислоты я доказывал для кислоты как таковой, а не для ее поведения в растворах.

Тогда же для меня было ясно, что решением столь деликатного вопроса могут быть только физико-химические методы исследования.

Как только представилась к этому возможность, я обратился к такого рода исследованиям.

Первая по времени работа в этом направлении была мною выполнена в 1915 г. совместно с моим талантливым учеником А. А. Ивановым, теперь уже покойным.

Определяя величины атомной рефракции фосфора в различных фосфорорганических соединениях мы в результате нашего исследования подтвердили мои выводы, сделанные раньше химическими методами.

Здесь следует обратить внимание на один принципиально важный вопрос, касающийся применения тонких физико-химических методов к определению строения различных соединений.

Очень часто, по крайней мере раньше, бывало, что физико-химики исследуют строение соединений тончайшими физико-химическими, или вернее сказать, физическими методами, но мало обращают внимание на чистоту исследуемых препаратов. Результаты таких исследований, как правило, чрезвычайно печальны.

Пример можно привести из тех же фосфорорганических соединений.

Итальянский физико-химик Цеккини сделал ряд определений атомной рефракции фосфора. И что же у него получилось? — атомная рефракция фосфора в трифенилфосфине 11,79 ед., а в этиловом эфире фосфористой кислоты 2,97 — явный абсурд — причина в том, что вместо чистого фосфористого эфира у него в руках была какая-то неопределенная смесь фосфористых соединений.

Еще М. В. Ломоносов, основоположник физико-химии, 200 лет тому назад указывал, что „нужные и в химических трудах употребляемые материи сперва со всяким старанием вычистить чтобы в них никакого постороннего примесу не было, от которого в других действиях обман быть может“.

Такой „обман“ и получился у Цеккини.

Более успешные исследования в этом направлении были произведены мною с моими учениками или в контакте с физико-химиками уже в советское время.

Перед началом Великой Отечественной войны моим учеником П. И. Раковым, погибшим смертью храбрых за Родину, была выполнена работа по определению дипольных моментов некоторых фосфорорганических соединений. Особенно нас интересовало строение, вытекающее из определения дипольных моментов диэтилфосфористой кислоты, в виду возможности тавтомерии.

В результате мы получили ряд ценных выводов, но доказать существование двух тавтомерных форм диэтилфосфористой кислоты нам не удалось.

Работа эта только теперь будет опубликована.

Более интересные результаты, уже после войны, были получены при изучении строения органических производных фосфора, и особенно, строения диалкилфосфористых кислот методом комбинационного рассеяния света (методом Рамана). Физическая часть исследования была выполнена при непосредственном участии М. М. Батуева —



сотр. А. Н., научным сотрудником Бутлеровского института В. С. Виноградовой.

Исследование спектра Рамана этих кислот представляет исключительно показательный пример — какое значение при столь тонких методах, как метод комбинационного рассеяния света имеет химическая чистота соединений.

В. С. Виноградовой были приготовлены препараты двух выше указанных кислот, можно сказать безукоризненной чистоты. Однако при исследовании они оказались оптически „мутными“ и не давали никаких спектральных полос.

Только после того как новая очистка путем перегонки была осуществлена в приборах со стеклянными шлифами, не содержащих деревянных или резиновых пробок, и приняты многие другие предосторожности, были получены препараты достаточной оптической чистоты и прозрачности.

В этом последнем случае удалось наблюдать в спектре, кроме обычных полос, соответствующих связям  $P=O$ , слабую размытую полосу, соответствующую гидроксильной группе, одновременно это было указанием на то, что диалкилфосфористые кислоты существуют в виде двух тавтомерных форм; с подавляющим преобладанием формы с пентавалентным фосфором.

Ярко выраженная тенденция соединений трехвалентного фосфора, особенно соединений, содержащих кислородную эфирную группировку, переходить, при известных условиях, в производные пентавалентного фосфора послужила в дальнейшем для получения весьма интересных соединений со связью углерод — фосфор.

Так, мне, совместно с ныне уже покойным сотрудником А. А. Дуниним (2), еще в 1913—14 годах удалось получить новый весьма интересный класс эфиров фосфонкарбоновых кислот, прежде всего эфир фосфонуксусной кислоты, а после омыления и свободную фосфонуксусную кислоту.

Эфир фосфонуксусной кислоты и другие аналогично построенные эфиры фосфонкарбоновых кислот оказались чрезвычайно сходными в некоторых химических отношениях с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты — этим классическим примером явления тавтомерии.

Подобно ацетоуксусному эфиру, фосфонуксусный эфир обладал водородом, легко замещаемым на щелочные металлы.

В результате дальнейших наших работ в этом направлении оказалось возможным провести параллель между явлениями тавтомерии чисто углеродистых соединений, азотистых соединений и фосфорсодержащих соединений.

Работы в этом направлении стали успешно развиваться как русскими, так и заграничными химиками.

При изучении вновь синтезированных фосфорорганических соединений, после моих работ, над эфирами фосфористой кислоты, перед химиками почти всегда вставал один кардинальный вопрос: относится ли данное соединение к производным трех или пентавалентного фосфора.

В этом отношении чрезвычайно интересно и поучительно развитие одной работы английского химика Бойда (3) относительно действия трифенилкарбинола на треххлористый фосфор.

По аналогии с работами известного русского химика Н. А. Меншуткина (4) над действием спиртов на треххлористый фосфор, Бойд считал, что в результате действия трифенилкарбинола на треххлористый фосфор должен получиться хлор-эфир, как производное трехатомного фосфора, другими словами, аналог соединений Н. А. Меншуткина.

Однако из описания свойств полученного Бойдом соединения я с моим сотрудником Б. А. Арбузовым (5) усмотрел, что хлорангидрид Бойда, как кратко мы его назвали, больше соответствует производным пятиатомного фосфора, что значит, что фосфор непосредственно связан с углеродом трифенилметильного радикала. Решение этого интересного вопроса нам казалось можно просто осуществить, если подействовать на хлорангидрид Бойда двумя молекулами алкоголята натрия и получить таким образом, если прав Бойд, смешанный эфир фосфористой кислоты. С другой стороны, изомер этого эфира мы предполагали получить действуя на диэтилфосфористый натрий бромистым трифенилметилом. Сравнение свойств полученных соединений должно было решить спорный вопрос.

Сейчас же должен сообщить, что ни одну из намеченных нами реакций нам осуществить так, как мы предполагали, первоначально не удалось.

В хлорангидриде Бойда нам удалось заместить на этоксильную группу только один атом хлора, а при действии на диэтилфосфористый натрий бромистого трифенилметила, реакция прошла совершенно неожиданным образом, а именно: вместо ожидаемого эфира трифенилметилфосфиновой кислоты, гладко, можно сказать, количественно, получился гексафенилэтан, диссоциирующий в растворе на свободные радикалы трифенилметила, впервые полученного в 1900 г., выходцем из России, американским химиком Гомбергом (6).

При более детальном изучении этой удивительной реакции нами было показано, что открытая нами реакция является новым простым методом получения свободных радикалов триарилметильного ряда.

Замечу, что это совершенно неожиданное и непредвиденное течение реакции несомненно представляло значительно больший научный интерес, нежели предполагаемое, по нашему плану, доказательство строения хлорангидрида Бойда.

Добавлю, что ученику Бойда Хатту (7), несколько позднее, удалось, изменивши условия нашей реакции, заменить оба хлора на этоксильные группы и в дальнейшем окончательно решить вопрос, как мы и предполагали, в пользу пентавалентного по фосфору строения хлорангидрида Бойда.

Открытый нами новый и простой метод получения свободных радикалов (8) составил в дальнейшем обширную область наших исследований в этом направлении.

Нами было показано, что все щелочные соли диалкилфосфористых кислот, т. е. соли с бромистыми триарилметилами гладко дают свободные радикалы. Эта удивительная реакция протекает так, как будто в растворе органического растворителя, например, эфира или бензола, находятся свободные щелочные металлы.

В дальнейшем нами были получены новые интересные факты, которые, нам кажется, трудно понять и объяснить, привлекая сюда все новейшие представления о механизме химических реакций.

Нами было также найдено, что если в только-что приведенных реакциях получения свободных радикалов вместо бромистых трифенилметиллов взять хлористые производные, то в результате реакции не получается ни одной молекулы свободного радикала, наоборот, в согласии с нашими предположениями, количественно получают алкиловые эфиры трифенилметил-фосфиновой кислоты.

Теперь спрашивается, какова судьба фосфорсодержащей части, в случае реакции получения свободных радикалов?

Здесь может быть, вообще говоря, два предположения: одно, когда фосфорсодержащая часть остается в виде радикала диалкилфосфона, что мало вероятно; или, по другому предположению, два



радикала диалкилфосфона, в простейшем случае диэтилфосфона, соединяются, образуя эфиры субфосфорной кислоты.

Таким образом, перед нами встала задача отыскать в продуктах реакции этиловый эфир субфосфорной кислоты.

Из всего мною сообщенного видно, каким сложным и извилистым путем мы пришли к изучению, прежде всего, эфиров субфосфорной кислоты, т. е. тех представителей фосфорорганических соединений, которые и должны составить главную тему моего сообщения.

Я не имею намерения подробно останавливаться на исторической части вопроса о получении и строении субфосфорной кислоты и ее органических производных.

Замечу прежде всего, что развитие этого вопроса шло первоначально по двум направлениям. Получением субфосфорной кислоты, получением ее солей и выяснением строения занимались неорганики.

Субфосфорная кислота, которую можно представить как смешанный ангидрид фосфористой и фосфорной кислоты была впервые получена более 150 лет тому назад французским химиком Пельтье (9) и проанализирована Дюлонгом.

Что касается органических производных субфосфорной кислоты, главным образом ее полных эфиров, то рассмотрение довольно обширной литературы по этому вопросу определенно показало, что ни один из химиков до наших работ не имел эфиров субфосфорной кислоты, прежде всего этилового эфира, в индивидуальном состоянии. Правильнее сказать, что все химики вместо чистых эфиров имели в руках смеси неопределенного состава, которые и описаны в виде густых неперегоняющихся жидкостей или даже сиропов.

Как будто наиболее правильный путь был выбран в 1928 году польскими химиками Т. Милобендзским и В. Вальчинской (10). Они действовали хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты на диэтилфосфористый натрий, но перегнать продукты реакции даже в вакууме им также не удалось.

Ближе всех был к цели шведский химик Нилен, который действовал иодом на диэтилфосфористый натрий, но и ему не удалось выделить в сколь-либо чистом виде этиловый эфир субфосфорной кислоты.

Не имея в руках чистых эфиров субфосфорной кислоты химики не могли ознакомиться с чрезвычайно интересными и разнообразными свойствами этих соединений и тем более доказать строение как эфиров субфосфорной кислоты, так и строение свободной субфосфорной кислоты.

Отсюда бездоказательные попытки выразить строение субфосфорной кислоты. Так, Розенгейм (11) представлял кислоту в духе гипотезы Вернера, а аналитики Тредвелл и Шварцвальд (12), на основании электрометрического титрования изображали субфосфорную кислоту с двумя четырехвалентными атомами фосфора.

Что касается пирофосфористый кислоты, то в этом вопросе дело обстояло еще неопределеннее.

Пирофосфористая кислота была получена еще Ама (13), а Оже (14) получил ее в кристаллическом состоянии. Строение ее доказано не было.

Из органических производных была известна ацетилпирофосфористая кислота, полученная Н. А. Меншуткиным (15) в 1865 году и в этом же направлении были проведены исследования Ф. М. Флавицкого в лаборатории Казанского университета.

Эфиры пирофосфористой кислоты до наших исследований не были известны.

Казалось бы, что значительно проще должно было обстоять дело с изучением строения пирофосфорной кислоты и ее эфиров.

Строение пирофосфорной кислоты довольно легко себе представить, отнявши одну молекулу воды от двух гидроксильных групп двух молекул ортофосфорной кислоты. В таком случае пирофосфорная кислота должна иметь симметричную формулу строения. Однако и в этом вопросе не было определенного мнения.

А. Розенгейм и Шапиро (16) давали пирофосфорной кислоте формулу в согласии с гипотезой Вернера, а болгарский химик Д. Балярев (17) приписывал пирофосфорной кислоте несимметричную формулу с четырехчленным кольцом из атомов фосфора и кислорода.

Попытки получить полные эфиры пирофосфорной кислоты впервые были сделаны Клермонтом (18) около 100 лет тому назад. Клермонт, как и все позднейшие химики, включая сюда и неорганика Балярева, не могли приготовить в чистом виде алкильные эфиры пирофосфорной кислоты.

Так в кратком изложении обстоит вопрос, когда мы в 1929 г. (19) открыли новую реакцию получения свободных радикалов триарилметильного ряда и пытались одновременно выяснить судьбу фосфорной части открытой нами реакции.

Наши первые попытки в этом направлении окончились неудачей. Главной причиной тому было полное незнание свойств эфиров субфосфорной кислоты. Вторая причина заключалась в невозможности отделиться от свободного радикала переводом его в перекись трифенилметила.

Тогда мы решили подойти к выяснению интересующего нас вопроса с другой стороны.

Если главной помехой при попытках выделения фосфорной части реакции был свободный радикал, то, рассуждали мы, при действии на диэтилфосфористый натрий не бромистым трифенилметилом, а чистым бромом, в результате реакции должен получиться только бромистый натрий и диэтилфосфон или его димер, т. е. субфосфорный эфир.

Однако, когда мы стали проводить указанную реакцию с бромом, то оказалось, что реакция течет значительно сложнее, чем мы предполагали. И здесь мы упустили из виду неизвестные нам свойства субфосфорного эфира. Тем не менее мы были на верном пути и когда мы взяли в реакцию 250 г диэтилфосфористой кислоты и вели разгонку продуктов реакции в специально сконструированной сильно дефлегмирующей колбе, то мы могли в значительной мере распутать сложную картину реакции.

Из продуктов реакции нам удалось выделить пять соединений, среди них 42 г или около 16% чистого, кипящего в 1° субфосфорного эфира.

Кроме субфосфорного эфира мы выделили 20 г или 8% пирофосфорного эфира.

Большой удачей надо считать, что мы из сложной смеси выделили 4 г или немного более 1,5% этилового эфира пирофосфористой кислоты. Кроме того, мы выделили значительное количество диэтилфосфористой кислоты, этилового эфира фосфорной кислоты и небольшие количества этилового эфира фосфористой кислоты.

Таким образом, мы впервые получили в химически чистом виде эфиры субфосфорной, пирофосфорной и пирофосфористой кислот.

Когда мы ближе ознакомились с химическими свойствами субфосфорного и пирофосфорного эфиров, то нам достаточно ясно стали причины неудач наших предшественников, а также и причины неудач наших первых опытов.



Я не буду вдаваться детально в описание свойств полученных нами соединений.

Замечу, что отдельно поставленными опытами мы в значительной мере выяснили сложный механизм реакции брома с диэтилфосфористым натрием.

Наши дальнейшие попытки получить с лучшими выходами субфосфорный эфир при действии на диэтилфосфористый натрий, в лигроином растворе, газообразным хлором, привели к новым неожиданным результатам и вместо ожидаемого субфосфорного эфира мы получили с небольшим выходом хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты первый представитель неизвестного до наших работ класса — фосфорорганических соединений и одновременно значительное количество эфира пирозфосфорной кислоты.

Из полученного нами хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты действием диэтилфосфористого натрия легко получается эфир пирозфосфористой кислоты.

Как только нами были в достаточной степени изучены химические свойства впервые нами полученных в химически чистом виде четырех новых классов фосфорорганических соединений, в нашей лаборатории, как это нередко наблюдается в препаративной химии, были найдены более простые и доступные методы получения этих, когда-то ускользнувших от химиков, весьма интересных по химическим свойствам веществ.

Были получены и многие гомологи указанных выше соединений с пропиловым, изопропиловым, бутиловым и другими радикалами (В. С. Абрамов, А. И. Разумов и др.) (20).

В таком приблизительно виде представлялись наши работы по фосфорорганическим соединениям в рассмотренных выше направлениях, кончая 1937 годом.

С 1937 года по 1946 год работы в этой области фосфорорганических соединений по разнообразным причинам были значительно ослаблены, прежде всего потому, что наши лаборатории были заняты изучением фосфорорганических производных и других, не менее интересных и важных направлений.

Работы по дальнейшему изучению свойств эфиров пирозфосфористой, субфосфорной и пирозфосфорной кислот и возможному их практическому применению, с большой интенсивностью и, смею сказать, некоторым успехом возобновились под моим руководством в Химическом институте вновь организованного в 1946 году Казанского филиала Академии наук СССР.

Здесь я не могу не выразить мою признательность дирекции Казанского химико-технологического института, в стенах которого мы выполняли наши химические исследования.

Уже в 1946 году нам удалось значительно упростить и улучшить способ получения этилового эфира пирозфосфористой кислоты (П. И. Алимов).

Это соединение было получено с выходом 60% теоретического. В этом же 1946 году мы (с К. В. Никоноровым) получили бутиловый эфир пирозфосфористой кислоты с выходом более 62%, также значительно упростив и улучшив наши прежние методы получения этих соединений.

Таким образом, в настоящее время мы вместо нескольких граммов этого нестойкого на воздухе соединения можем при желании располагать сотнями граммов.

Все эфиры пирозфосфористой кислоты чрезвычайно реакционно-способные соединения; их можно рассматривать как ангидриды ди-

алкилфосфористых кислот и сравнивать их свойства с ангидридами карбоновых кислот, например, с уксусным ангидридом.

Картина сравнения может быть представлена в следующем виде: так, если уксусный ангидрид с трудом смешивается с водой, давая эмульсию и лишь постепенно через несколько времени гидролизует, то реакция действия воды на пирозфосфористый эфир происходит, можно сказать, взрывообразно, выделяя огромное количество тепла.

Чтобы составить себе некоторое представление о количестве тепла, выделяющегося при этой реакции, мы произвели такой опыт: в маленькую пробирку было помещено 3,3 г пирозфосфористого эфира и тут же прибавлено 0,25 г воды, количество как раз достаточное для гидролиза пирозфосфористого эфира, при этом температура в несколько секунд от комнатной поднялась до 150°. Параллельно мы подействовали также 0,25 г воды на 1,35 г моногидрата серной кислоты, при этом температура в пробирке поднялась только до 78°.

Азотная кислота почти не окисляет уксусный ангидрид, тогда как пирозфосфористый эфир азотная кислота окисляет мгновенно с выделением тепла и света и т. д.

В свете только что приведенных примеров интересно было изучить действие на пирозфосфористые эфиры одноатомных спиртов, гликолей и глицеринов.

Произведенные нами исследования показали, что все спирты как одноатомные, так и многоатомные, энергично реагируют с эфирами пирозфосфористой кислоты.

Если радикалы пирозфосфористого эфира и спирта одинаковы, то дело обстоит просто; так, при действии этилового спирта на этиловый эфир пирозфосфористой кислоты получаются, как и следовало ожидать, этиловый эфир фосфористой кислоты и диэтилфосфористая кислота.

Если же радикалы спирта и пирозфосфористого эфира не одинаковы, то реакция сильно осложняется, так как образующиеся смешанные эфиры фосфористой кислоты диспропорционируют и в результате получается смесь трудно отделимых друг от друга веществ.

Особый, также до наших исследований неизвестный класс эфиров фосфористой кислоты, — это смешанные алкилциклические эфиры фосфористой кислоты, где циклическая группировка образована гликолями различного строения, начиная с простейшего этиленгликоля.

Правда, первыми циклическими эфирами, которые были нами исследованы, были слабо изученные алкилциклические эфиры, где циклическая группировка образована двуатомным фенолом пирокатехином. Исходным веществом для получения алкилпирокатехиновых эфиров служил пирокатехинфосформонхлорид. По способу немецкого химика Кнауэра соединение это получается действием пирокатехина на треххлористый фосфор с выходом до 35% теории. Совместно с Ф. Г. Валитовой мы этот хлорид, видоизменив условия реакции, получали с выходом до 90% теории.

Заменяя в хлорангидриде хлор на оксиалкилы мы получили и изучили свойства многих алкилпирокатехиновых эфиров фосфористой кислоты. Нами были подробно изучены свойства эфиров (А. Е. Арбузов и Ф. Г. Валитова).

Позднее под моим руководством моими сотрудниками В. М. Заростровой в Институте им. А. М. Бутлерова, Н. И. Ризположенским в Казанском филиале А. Н. произведены обширные работы по синтезу алкилциклических эфиров фосфористой кислоты с циклами жирного ряда. В некоторых отношениях они обладают рядом чрезвычайно интересных свойств, отличных от свойств обычных алкильных



эфиров фосфористой кислоты. Особенно интересны реакции, где в одних случаях цикл раскрывается, в других же остается прочным. Случаи особенно прочных циклов изучены в институте им. А. М. Бутлерова М. М. Азановской, каковы эфиры, образованные тетраметилэтиленгликолем.

Изучение этой интересной и новой группы фосфорорганических соединений интенсивно продолжается в Казанском химико-технологическом институте, где моим старым сотрудником А. И. Разумовым производятся обширные исследования по синтезу фосфорорганических соединений, обладающих миотическим действием, т. е. способностью сужать глазной зрачок.

Особый, также до сих пор неизвестный класс таких фосфорорганических соединений, где атом фосфора непосредственно соединен с атомом олова, был получен под руководством Б. А. Арбузова Н. П. Гречкиным. Изучены главнейшие химические свойства и реакции этого нового класса олово-фосфорорганических соединений.

Проф. Г. Х. Камаем получен и изучается новый и также неизвестный класс таких фосфорорганических соединений, где атом фосфора непосредственно связан с атомом мышьяка. Немногие представители соединений, содержащих связь фосфор-мышьяк, были известны для случаев, содержащих ароматические и гетероциклические циклы.

Одними из первых синтезированных Г. Х. Камаем этого рода были эфиры какодилфосфиновой кислоты. Какодил, или иначе диметиларсин, как известно, является классическим радикалом и играл в свое время существенную роль при обсуждении важного теоретического положения о возможности существования свободных радикалов.

Интересные и в значительной степени неожиданные результаты получены в последнее время А. Н. Пудовиком при изучении реакции взаимодействия диалкилфосфористых кислот, а также их натриевых солей на некоторые замещенные непредельные углеводороды.

Не вдаваясь в подробности, отмечу, что в присутствии небольших количеств алкоголятов натрия, диалкилфосфористые кислоты, как показали прекрасные работы А. Н. Пудовика, легко и с хорошими выходами присоединяются по двойным связям некоторых замещенных непредельных углеводородов с образованием соответствующих фосфиновых кислот. В дальнейшем оказалось, что диалкилфосфористые кислоты присоединяются и к другим классам органических соединений, содержащих непредельные связи, наприм. к непредельным кетонам, нитрилам и даже эфирам непредельных кислот, а по последним работам А. Н. Пудовика и В. С. Абрамова также и альдегидам и кетонам. Исследования энергично продолжаются.

В 1947 году в Казанском филиале А. Н. П. И. Алимовым было изучено также действие минеральных кислот на эфиры пиррофосфористой кислоты, моногидрата серной кислоты, безводной фосфорной кислоты, хлористого водорода, бромистого водорода.

При действии перечисленных соединений на этиловый эфир пиррофосфористой кислоты происходит расщепление эфира, с образованием диэтилфосфористой кислоты и соответствующих минеральных производных диэтилфосфористой кислоты. Так, при действии хлороводорода пиррофосфористый эфир гладко расщепляется на диэтилфосфористую кислоту и хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты.

В течение второй половины 1947 г. и в 1948 году мы с П. И. Алимовым изучали действие на этиловый эфир пиррофосфористой кислоты органических кислот. В этом направлении было изучено действие масляной кислоты, изомасляной, изовалериановой, кротоновой, капроновой, бензойной и р-толуиловой.

Во всех случаях наряду с диэтилфосфористой кислотой был по-

лучен новый класс фосфорорганических соединений, а именно: смешанные ангидриды диэтилфосфористой кислоты и карбоновых кислот.

Реакция получения смешанных ангидридов протекает весьма легко с выделением тепла.

Полученные смешанные ангидриды легко очищаются перегонкой в вакууме. На воздухе нестойки. Фосфор сохраняет в новых соединениях свою валентность и поэтому полученные соединения напоминают во многих отношениях эфиры фосфористой кислоты, пиррофосфористой и субфосфорной. Так, они дают комплексные соединения с одновалентными солями меди, энергично реагируют с водой, присоединяют серу, под влиянием галогидных алкилов изомеризуются в производные пятивалентного фосфора и т. п.

Далее оказалось, что пиррофосфористые эфиры также легко реагируют с альдегидами, в присутствии серной кислоты, или без нее.

Было изучено действие на этиловый эфир пиррофосфористой кислоты уксусного альдегида, н-масляного, бензойного, р-толуилового, а также фурфурола.

Во всех случаях продуктами реакции являются соединения, содержащие трех- и пятивалентный фосфор.

Как соединения, содержащие трехвалентный фосфор, они воспроизводят большинство реакций фосфористых эфиров. В вакууме перегоняются без разложения.

Таким образом, в результате этих исследований получен еще один неизвестный класс фосфорорганических соединений.

Менее удачны были наши исследования в области получения и изучения превращений эфиров субфосфорной кислоты.

Что касается улучшения методов синтеза субфосфорных эфиров, то многочисленные наши попытки не дали в этом направлении ощутимых результатов и поэтому до настоящего времени лучшим, хотя и сложным, методом получения субфосфорных эфиров является способ, разработанный мною с Б. А. Арбузовым в 1932 году (21).

Главная причина малых выходов субфосфорного эфира заключается, по видимому, в его способности диспропорционировать на пиррофосфористый и пиррофосфорный эфиры.

Чрезвычайно интересные результаты были получены нами (с П. И. Алимовым) при изучении реакции окисления эфиров пиррофосфористой и субфосфорной кислот кислородом воздуха.

В обоих случаях конечным продуктом окисления, почти с количественным выходом, является эфир пиррофосфорной кислоты.

Эта реакция по своей простоте и доступности может служить препаративным лабораторным методом получения эфиров пиррофосфорной кислоты в чистом состоянии.

При окислении кислородом воздуха эфиров пиррофосфористой кислоты нельзя, однако, остановить реакцию на стадии субфосфорного эфира.

Эти же опыты дают определенный ответ, почему мы в 1929 году не могли выделить субфосфорного эфира при реакции получения свободных радикалов.

К сказанному мною относительно изучения превращений эфиров пиррофосфористой и субфосфорной кислоты и их отношения к другим классам органических соединений, можно прибавить, что мы разработали несколько реакций и синтезировали ряд продуктов, которые, по нашему мнению, могут получить практическое применение. На эти реакции нами в 1948 году от Патентного Управления получены два авторских свидетельства.

Значительное внимание, в конце прошлого и начале этого года, мы уделили и уделяем вопросу о выработке удовлетворительного



метода получения этилового эфира пиррофосфорной кислоты, или, как его кратко называют, тетраэтилпиррофосфата.

Как было сказано выше, впервые в чистом состоянии тетраэтилпиррофосфат был получен мною с Б. А. Арбузовым в 1931 году.

Соединение это, как производное пятивалентного фосфора отличается прочностью и инертностью, так, оно окрашивается от малейших количеств иода или брома, не реагирует даже при температуре до 175° с водой и спиртами и только при большом избытке воды распадается на две молекулы диэтилфосфорной кислоты.

Тем удивительнее, что еще во время второй мировой войны немецкими химиками и биологами было обнаружено, что тетраэтилпиррофосфат обладает сильными токсическими свойствами. По некоторым данным втирание 0,6 г тетраэтилпиррофосфата в кожу человека может оказаться смертельным.

Прибавлю здесь, что производные фосфорной кислоты, пиррофосфорной или иначе дифосфорной кислоты, и производные трифосфорной кислоты в сочетании с остатками пуриновых и пиримидиновых оснований, известных под названием мононуклеотидов и полинуклеотидов, входят в группу нуклеиновых кислот и играют важную роль в процессах обмена в живых организмах.

Из свежих мышц, а также из дрожжей удалось выделить аденозинфосфорную, аденозиндифосфорную и аденозинтрифосфорную кислоты (22).

Работами, главным образом, лаборатории английского химика Тодда (23) в последние годы в значительной степени выяснено строение нуклеотидов и выполнены некоторые синтезы модельных веществ этого рода.

Отмечу также, что еще в 1942 году русскими биохимиками В. А. Энгельгардтом и М. Любимовой (24) выделена специфическая фосфатаза, отщепляющая один остаток фосфорной кислоты от аденозинтрифосфорной кислоты.

Есть указания, что в живой мышце находится аденозинтрифосфорная кислота, тогда как аденозинпиррофосфорная кислота образуется лишь при умирании мышцы.

Но особенно интересным оказалось, что тетраэтилпиррофосфат обладает сильными инсектицидными свойствами. Так, для уничтожения многих видов насекомых достаточна концентрация 1 г на 10—20 литров растворителя и менее.

Вполне понятно, что высокая биологическая активность тетраэтилпиррофосфата и возможность применить его как средство борьбы против вредителей сельскохозяйственных культур, необычайно повысили интерес химиков и биологов к этому, казалось, совершенно невинному соединению.

На Западе и в Америке появился ряд работ по синтезу тетраэтилпиррофосфата. Все эти работы своей основной целью ставили разработку таких методов синтеза, которые позволили бы получать тетраэтилпиррофосфат заводским путем.

Не вдаваясь в подробности, кратко остановлюсь на истории этого вопроса.

В 1942 г. Шредер (25) опубликовал работу, где сообщал, что он осуществил синтез гексаэтилтетрафосфата действием хлорокси фосфора на этилортофосфат при 150°. Полученная им сложная смесь продуктов обладала слабыми инсектицидными свойствами и, как оказалось, лишь в той мере, в какой в ней присутствовал тетраэтилпиррофосфат. Шредер на этот способ взял патент.

В 1946 году Турстон (26), несколько видоизменив температурные условия ведения реакции и применив вместо ортофосфата соответ-

ствующее количество спирта, также получил смесь продуктов, не перегоняющихся даже в глубоком вакууме.

В том же 1946 году Вудшток (27) взял патент на получение гексаэтилтетрафосфата. Он действовал на триэтилортофосфат фосфорным ангидридом. Биологическая активность его препарата была слабая.

Далее Халл и Якобсон (28) видоизменили метод Шредера и, действуя хлорангидридом фосфорной кислоты на триэтилортофосфат получили, по их описанию, тетраэтилпиррофосфат с выходом в 44%.

Наконец, в ноябрьском номере прошлого года Журнала Американского общества — американский химик Тои (29) опубликовал статью, где он приводит описание общего метода получения тетраалкилпиррофосфатов (алкил-метил, этил, н-пропил, изопропил и н-бутил).

Все эти эфиры, по сообщению Тои, легко получают осторожным гидролизом хлорангидридов диалкилфосфорных кислот водой, лучше водой в присутствии пиридина или бикарбоната натрия, причем, выхода в некоторых случаях достигают 80% и более теоретических.

Только что сказанным мною исчерпывается в основном все существенное, что известно в настоящее время в открытой научной литературе относительно синтезов эфиров пиррофосфорной кислоты и, прежде всего, синтеза тетраэтилпиррофосфата.

В лаборатории Химического института Казанского филиала Академии наук, которой руководит Б. А. Арбузов, мы в последнее время проверили, кажется, все описанные в литературе методы синтеза тетраэтилпиррофосфата и пришли к заключению, что все они обладают теми или иными недостатками.

Так, например, один из лучших методов, метод Халла и Якобсона протекает в четыре стадии и на его осуществление в лабораторных условиях уходит 5—7 дней.

Последний, замечательный по описанию, метод Тои, при нашей проверке, не дает удовлетворительных результатов, если не применять тщательную очистку промежуточных продуктов реакции. Следовательно, способ Тои вряд ли может быть применен при массовом получении препарата в заводских условиях и, конечно, неприемлема для массового изготовления тетраэтилпиррофосфата модификация метода Тои, где для связывания хлороводорода он применяет дорогой стоящий пиридин.

Все вышеизложенное привело нас к необходимости выработать свой, по возможности более простой и более доступный метод синтеза тетраэтилпиррофосфата.

Не вдаваясь в подробности, скажу кратко, что результаты наших трудов мы считаем удовлетворительными.

Ученому секретарю химического института К. В. Никонорову после многочисленных опытов удалось выработать такую рецептуру и такие условия ведения синтеза тетраэтилпиррофосфата, при которых мы в лабораторных условиях осуществляем весь синтез в течение одного рабочего дня, с устойчивым выходом, по аналитическим данным, на пиррофосфат до 40%.

К сожалению, мы не имели возможности в Казани проверить биологическую активность препаратов тетраэтилпиррофосфата, приготовленных нами различными методами, в том числе и нашим методом.

Таков далеко неполный и схематический перечень работ по фосфор-органическим соединениям, которые выполнены мною и многими моими талантливыми и энергичными сотрудниками.

Не могу удержаться, чтобы не сообщить, что в последнее время в Америке развивается, если можно так выразиться, пиррофосфорная горячка.



Многие американские фирмы, используя, вероятно, патенты и различные способы получения тетраэтилпирофосфата, фабричным путем изготавливают инсектицидные препараты и предлагают их потребителям.

По анализам, приведенным в том же журнале, видно, что большинство выпускаемых препаратов содержит небольшие количества тетраэтилпирофосфата, падающих в некоторых случаях, если не до нуля, то до немногих процентов.

Я хотел бы в заключение обратить внимание на разнообразие путей изучения фосфорорганических соединений и, как неожиданный случай их практического применения и новые связи с живой природой, как далеки и одновременно как близки настоящие наши знания о фосфорорганических соединениях с теми работами, которые я начал в этой области 45 лет тому назад.

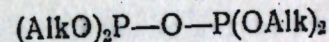
#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. ЖРФХО, II, 295.
2. А. Е. Арбузов, Дуинн. Журн. 46, 295 (1914).
3. Vuudé, Chigné. Soc. 123, 813 (1923).
4. Н. А. Меншуткин. О водороде фосфористой кислоты. С. П. Б. (1886)
5. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов. Журн. 61, 217 (1929).
6. Gomberg. Ber. 33, 3153 (1900)
7. Hatt Soc. 776 (1933).
8. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов. Журн. 61, 1923 (1929)
9. Pelletier. Ann. Chim. Phys. 2, 447 (1796); Dulong. Ann. Chim. Phys. 2, 141 (1796)
10. Milobendski, Walezynska. Roczn. ch. 8, 486 (1928)
11. A. Rosenheim. Zts. phys. Chem. 139, 1219 (1928)
12. Treadwell u. Schwarzwald. Cbl. 11, 1991 (1928)
13. Amat. C. R. 106, 1400; 108, 1056
14. Auger. C. R. 136, 814.
15. N. A. Menshutkin. Jahresb. d. Chemie 328 (1864); C. R. 59, 295; Bull. (2) 2 122, 241
16. A. Rosenheim u. Schapiro. Zts. f. anorg. Chem. 129, 204 (1923)
17. D. Balarew. Zts. f. anorg. Chem. 88, 133 (1914)
18. Clermont. Ann. de Chim. 91, 375 (1854)
19. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов. Журн. 61, 1923 (1929)
20. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов. ЖОХ, т. VIII, 1762 (1937); А. Е. Арбузов, В. С. Абрамов. Изв. КХТИ, 1, 28 (1935)
21. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов. ЖОХ. II, 348 (1932)
22. Vargenscheep. Filz. Bioch. L. 250, 281 (1932)
23. A. R. Todd J. Chem. Soc. 647—653 (1946).
24. В. А. Энгельгардт, М. Любимова. Биохимия, 4, 716 (1939); 7, 205 (1942).
25. Schrader. German. Patent 720, 577 (1942)
26. Thurston. J. T. U. S. Dept. Commercl OTY PB 60890 (1946)
27. Woodstock W. H., U. S. Patent 2, 402, 703 (1946)
28. S. A. Hall, A. M. Jacobson. Ind. Eng. Chem. 40, 694 (1948)
29. Toу. Am. Soc. № 11, 3883 (1948).

А. Е. АРБУЗОВ и П. И. АЛИМОВ

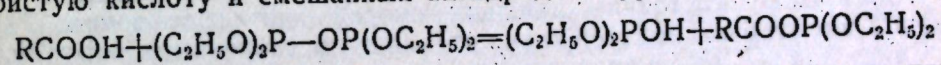
### О СМЕШАННЫХ АНГИДРИДАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИЭТИЛФОСФОРОВОЙ КИСЛОТЫ

В 1932 году А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов (1) при действии брома на натриевую соль диэтилфосфористой кислоты впервые получили этиловый эфир пирофосфористой кислоты и изучили его свойства. Эфиры пирофосфористой кислоты оказались веществами весьма реакционноспособными. Они являются ангидридами диалкилфосфористых кислот и имеют симметричное строение с двумя трехвалентными атомами фосфора:



При дальнейшем изучении свойств этих реакционноспособных соединений нами было найдено, что они вступают в реакцию с органическими кислотами. Так, при действии одноосновных карбоновых кислот: изомаляной, масляной, изовалериановой, кротоновой, капроновой, бензойной и р-толуиловой на этиловый эфир пирофосфористой кислоты были получены соединения, представляющие собой смешанные ангидриды диэтилфосфористой кислоты и соответственно карбоновой кислоты общего вида:  $\text{RCOOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Реакция взаимодействия происходит с выделением тепла и расходом этилового эфира пирофосфористой кислоты на диэтилфосфористую кислоту и смешанный ангидрид по уравнению:



Константы полученных таким образом смешанных ангидридов приведены в таблице.

Таблица

№№ п/п	Ф о р м у л а	Темп. кипения	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
1	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	86—87°/12 мм	1,4212	1,0233
2	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	93,5—94°/11 мм	1,4253	1,0289
3	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	100—101°/11 мм	1,4266	1,0078
4	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	103—104°/10 мм	1,4501	1,0575
5	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	118—119°/11 мм	1,4310	0,9917
6	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	102—103°/11 мм	1,4974	1,1193
7	$\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	116°/1 мм; 125—125,5°/2,5 мм	1,5029	1,1001

Все соединения, полученные по приведенной схеме, кипят значительно выше, чем диэтилфосфористая кислота и поэтому отделение их от последней не представляет затруднений. Только в одном случае температура кипения смешанного ангидрида уксусной и диэтилфосфористой кислот почти совпадает с т. кип. диэтилфосфори-

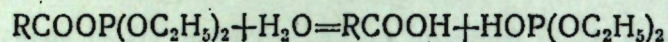


стой кислоты. Вся смесь веществ, полученных в результате реакции, перегоняется в пределах трех градусов. Поэтому этот смешанный ангидрид в чистом виде не выделялся. Наличие его в смеси доказывалось действием воды (повышение температуры) и серы. С последней, после реакции присоединения, был выделен смешанный ангидрид уксусной кислоты и диэтилового эфира тиофосфорной кислоты:  $\text{RCOO}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Полученные смешанные ангидриды пред-

||  
S

ставляют собой бесцветные, подвижные жидкости, легко разлагающиеся влагой воздуха. Перегоняются в вакууме без разложения.

Подобно эфирам пиррофосфористой кислоты, смешанные ангидриды являются также веществами реакционноспособными. При действии воды они распадаются на диэтилфосфористую кислоту и карбоновую кислоту по уравнению:



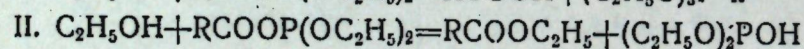
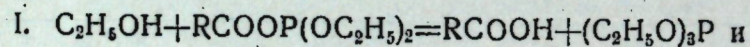
Реакция распада происходит с большим выделением тепла. Так, при действии 0,17 мл воды на 2,3 г смешанного ангидрида бензойной и диэтилфосфористой кислоты, температура смеси от комнатной поднялась до 117°.

Для производных жирных кислот тепловой эффект значительно ниже.

В результате реакции распада смешанного ангидрида получаются постоянно кипящие смеси диэтилфосфористой кислоты и карбоновой кислоты в эквимолекулярных соотношениях. Было обнаружено, что такие азеотропные смеси перегоняются в пределах одного—двух градусов и их температура кипения выше, чем каждого компонента в отдельности. Так, например, температура кипения масляной кислоты 163°, диэтилфосфористой кислоты—184—186° или 70—71° при 10 мм. Смесь же их в эквимолекулярных соотношениях имеет температуру кипения 78—79° при 12 мм. В тех же соотношениях и с определенными температурами кипения, смесь обоих компонентов перегоняется и при других давлениях. Такие азеотропные смеси наблюдались только при жирных кислотах, но не ароматических.

Образование постоянно кипящих смесей диэтилфосфористой и жирной кислот было подтверждено отдельно поставленными опытами.

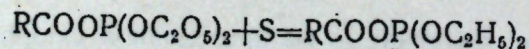
Спирт так же, как и вода разлагает смешанные ангидриды. В этом случае можно ожидать течение реакции по двум направлениям с образованием четырех веществ:



Как показали опыты, реакция идет по первому уравнению.

Как соединения, содержащие атом трехвалентного фосфора, смешанные ангидриды с выделением тепла реагируют с однокатионными соединениями меди, образуя кристаллические молекулярные соединения (реакция Арбузова).

Смешанные ангидриды присоединяют серу с образованием соответствующих соединений:

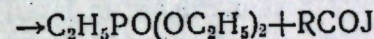
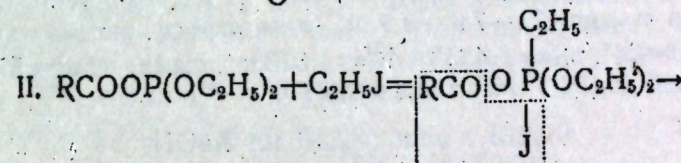
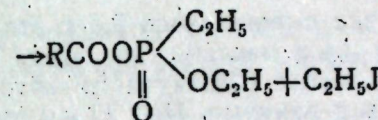
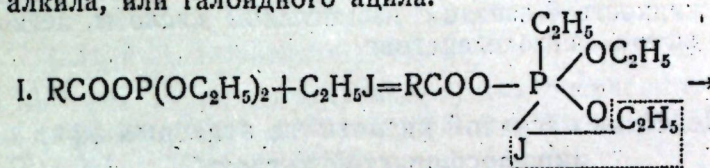


||  
S

Вещества, полученные в результате реакции присоединения, представляют собой жидкости, перегоняющиеся в высоком вакууме со

значительным разложением и поэтому выделение их в чистом виде затруднительно.

При действии подистого этила на смешанные ангидриды, следовало ожидать, что они будут превращаться в соединения, содержащие пятивалентный атом фосфора (Арбузовская изомеризация), причем реакция изомеризации должна происходить или с отщеплением галогенного алкила, или галогенного ацила:



Исследование продуктов реакции показало, что течение реакции сложнее, чем это определяется приведенными схемами. Наряду с продуктами изомеризации, получающимися по первой схеме и являющимися в свою очередь смешанными ангидридами карбоновой кислоты и моноэтилового эфира этилфосфиновой кислоты, получаются еще и высококипящие вещества. Последние представляют собой бесцветные, подвижные жидкости со слабым запахом, перегоняющиеся в высоком вакууме с частичным разложением. Природа их выясняется.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир пиррофосфористой кислоты получен по методу А. Е. Арбузова и Б. А. Арбузова(2) действием хлорангирида диэтилфосфористой кислоты на натриевую соль диэтилфосфористой кислоты. Т. кип. 102,5—103° при 10 мм. Выход около 60% теории.

#### I. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ

##### 1. Действие изомаляной кислоты на этиловый эфир пиррофосфористой кислоты

К 7,8 г этилового эфира пиррофосфористой кислоты прибавлено 2,65 г изомаляной кислоты. Температура смеси с 20° поднялась до 38,5°. Для доведения реакции до конца, смесь нагревалась в бане при температуре 100—120° в течение 10 минут, после чего перегонялась в вакууме. При 10 мм все перегналось в интервале 72—87°. После нескольких перегонок выделены две основные фракции: т. кип. 70—71° при 10 мм—1 г  $d_4^{20} = 1,4082$ , оказавшейся диэтилфосфористой кислотой и т. кип. 86—87° при 12 мм,  $d_4^{20} = 1,4212$ ;  $d_4^{20} = 1,0233$  (1,1 г)

0,1329 г вещ.: 35,95 мл NaOH



0,1713 г вещ.: 46,5 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 15,32; 15,37

$C_8H_{17}P_1O_4$  Вычислено %: P 14,9.

Выделенный смешанный ангидрид представляет собой бесцветную подвижную жидкость с запахом изомасляной кислоты, легко растворимую в эфире, бензоле, ацетоне.

## 2. Действие масляной кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

В перегонной колбочке смешивались 9,8 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 3,4 г масляной кислоты. Температура смеси с  $23^\circ$  поднялась до  $45^\circ$ . После 10-минутного нагревания в бане при  $120^\circ$  смесь перегонялась в вакууме. При 11 мм выделены две основные фракции т. кип.  $71-74^\circ-3,9$  г (диэтилфосфористая кислота) и т. кип.  $93,5-94^\circ$ ;  $n_D^{20}=1,4253$   $d_4^{20}=1,0289$ . Найд. MR=51,71. Вычислено для  $C_8H_{17}P_1O_4$  MR=52,15 (2,0 г.).

0,1213 г вещ.: 32,18 мл NaOH

0,1127 г вещ.: 29,45 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 15,02; 14,80

$C_8H_{17}P_1O_4$  Вычислено %: P 14,9.

## 3. Действие изовалериановой кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

Смешано 9,7 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 3,84 г изовалериановой кислоты. Начальная температура смеси  $21^\circ$ . Через 2-3 минуты после смешения температура поднялась до  $44^\circ$ . Реакция доводилась до конца нагреванием смеси в бане при  $100^\circ$ . После этого продукты реакции перегонялись в вакууме. При 11 мм выделены две основные фракции: т. кип.  $71-72^\circ$ —диэтилфосфористая кислота и т. кип.  $100-101^\circ$   $n_D^{20}=1,4266$ ;  $d_4^{20}=1,0078$ . Найдено: MR=56,51. Вычислено для  $C_9H_{19}P_1O_4$  MR=56,77 (2,5 г.).

0,1498 г вещ.: 37,27 мл NaOH

0,1498 г вещ.: 37,32 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 14,09; 14,11

$C_9H_{19}P_1O_4$  Вычислено %: P 13,95.

## 4. Действие кротоновой кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

9,4 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 3,13 г кротоновой кислоты. При смешении кристаллы кротоновой кислоты медленно растворились с небольшим выделением тепла. После 15-минутного нагревания в бане при  $110-120^\circ$  жидкость перегонялась в

вакууме. При 10 мм получены фракции: т. кип.  $70-71^\circ$ —диэтилфосфористая кислота и т. кип.  $103-104^\circ$ ;  $n_D^{20}=1,4501$ ;  $d_4^{20}=1,0575$ .

0,1852 г вещ.: 50,0 мл NaOH

0,1690 г вещ.: 45,72 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 15,29; 15,32

$C_8H_{15}P_1O_4$  Вычислено %: P 15,04.

Фракция  $103-104^\circ/10$  мм представляет густую бесцветную жидкость со слабым запахом. Легко растворяется в бензоле, ацетоне и несколько труднее в эфире, бензине.

## 5. Действие капроновой кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

Из 7,7 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 3,6 г капроновой кислоты после смешения и перегонки смеси в вакууме получены: диэтилфосфористая кислота и фракция с т. кип.  $118-119^\circ$  при 11 мм;  $n_D^{20}=1,4310$ ;  $d_4^{20}=0,9917$ . Найд. MR=61,08. Для  $C_{10}H_{21}P_1O_4$  вычислено MR=61,39—(2,5 г)

0,1626 г вещ.: 36,82 мл NaOH

0,1403 г вещ.: 31,4 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 12,83; 12,68

$C_{10}H_{21}P_1O_4$  Вычислено %: P 13,13.

## 6. Действие р-толуиловой кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

Смешано 8,2 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 4,3 г р-толуиловой кислоты. Реакция шла при комнатной температуре с небольшим выделением тепла. При встряхивании кристаллы р-толуиловой кислоты медленно перешли в раствор. При перегонке в вакууме кроме диэтилфосфористой кислоты, выделена фракция с т. кип.  $116^\circ$  при 1 мм в количестве 3,5 г,  $n_D^{20}=1,5029$ ;  $d_4^{20}=1,1001$ .

0,1988 г вещ.: 43,68 мл NaOH

0,1828 г вещ.: 40,27 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 12,44; 12,48

$C_{12}H_{17}P_1O_4$  Вычислено %: P 12,11.

Смешанный ангидрид р-толуиловый и диэтилфосфористой кислоты представляет собой бесцветную подвижную жидкость без запаха, легко растворимую в бензоле, эфире, ацетоне.

## 7. Действие бензойной кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

К 8,8 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты прибавлено 4 г бензойной кислоты. После растворения кристаллов бензойной кислоты температура смеси возросла на  $9^\circ$ . При перегонке в вакууме



получены фракции: т. кип. 72—75° при 13 мм 4,3 г (диэтилфосфористая кислота) и т. кип. 124—127° при 3 мм 6,7 г. После вторичной перегонки второй фракции т. кип. 102—103° при 1 мм,  $n_D^{20} = 1,4974$ ;  $d_4^{20} = 1,1193$ .

0,1994 г вещ.: 46,53 мл NaOH

0,2027 г вещ.: 47,14 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 13,22; 13,17

$C_{11}H_{15}P_1O_4$  Вычислено %: P 12,81.

## 8. Действие уксусной кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

К 10,1 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты прибавлено 2,33 г уксусной кислоты. Реакция шла с выделением тепла. Температура смеси быстро возросла с 21° до 46°. После пятиминутного нагревания на водяной бане жидкость перегонялась в вакууме. При 11 мм все перегналось в интервале 68—71° в количестве 11,8 г,  $n_D^{20} = 1,4149$ .

Так как т. кип. чистой диэтилфосфористой кислоты 71—72° при 11 мм, а т. кип. полученной смеси 68—71° при 11 мм—разделение веществ не производилось. Наличие в смеси смешанного ангидрида уксусной и диэтилфосфористой кислот доказывалось действием воды (повышение температуры), а также серы. В последнем случае выделено соответствующее соединение (см. ниже).

## II. РЕАКЦИИ СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ

### 1. Действие воды на смешанный ангидрид изовалериановой и диэтилфосфористой кислот

К 2,7 г смешанного ангидрида прибавлено 0,22 мл воды. Через некоторое время температура смеси с 19° поднялась до 65°. После окончания реакции жидкость перегонялась в вакууме. Т. кип. главной фракции 80—81° при 11 мм  $n_D^{20} = 1,4075$ .

0,1494 г вещ.: 34,92 мл NaOH

0,1511 г вещ.: 35,41 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 13,24; 13,27

$(C_5H_{10}O_2 + C_4H_{11}P_1O_3)$  Вычислено %: P 12,91.

2. Смешано 4,1 г изовалериановой кислоты и 5,53 г диэтилфосфористой кислоты и смесь перегнана в вакууме при различных давлениях. Основная масса перегналась в следующих интервалах:

1. 84—85° при 13,5 мм  $n_D^{20} = 1,4074$

2. 87—89° при 17 мм  $n_D^{20} = 1,4074$

3. 123—125° при 82 мм  $n_D^{20} = 1,4074$ .

Анализ фракции с т. кип. 87—89° при 17 мм:

0,1646 г вещ.: 40,6 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 13,02.

Анализ фракции с т. кип. 123—125° при 83 мм:

0,1716 г вещ.: 42,0 мл OH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 12,91

$(C_5H_{10}O_2 + C_4H_{11}P_1O_3)$  Вычислено %: P 12,91.

Таким образом изовалериановая и диэтилфосфористая кислоты, находящиеся в эквимолекулярном соотношении, образуют постоянно кипящую смесь.

### 2. Действие воды на смешанный ангидрид масляной и диэтилфосфористой кислот

В перегонной колбочке к 2,2 г смешанного ангидрида прибавлено 0,19 мл воды. Температура смеси от 25° поднялась до 73°. Смесь перегнана в вакууме. Отогналось 2 г жидкости с т. кип. 76—78° при 11 мм,  $n_D^{20} = 1,4057$ .

0,1303 г вещ.: 32,54 мл NaOH

0,1680 г вещ.: 42,0 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 14,14; 14,16

$(C_4H_8O_2 + C_4H_{11}P_1O_3)$  Вычислено %: P 13,71.

2. Смешано 1,5 г масляной кислоты и 2,35 г диэтилфосфористой кислоты и смесь перегнана в вакууме. Т. кип. главной фракции 78—79,5° при 12 мм,  $n_D^{20} = 1,4055$ .

Таким образом масляная кислота так же, как и изовалериановая, образует с диэтилфосфористой кислотой азеотропную смесь.

### 3. Действие воды на смешанный ангидрид бензойной и диэтилфосфористой кислот

К 2,3 г смешанного ангидрида в перегонной колбочке прибавлено из микропипетки 0,17 мл воды. В течение короткого времени температура смеси от комнатной поднялась до 117°. Смесь перегнана в вакууме. При 12 мм отогналась фракция с т. кип. 70—80°, затем температура паров перегоняемой жидкости быстро достигла 130° и отводная трубка колбы забились кристаллами. Перегонка прекращена. Оставшаяся в колбе жидкость при охлаждении закристаллизовалась. Кристаллы извлечены эфиром. Т. пл. 114—116°. После перекристаллизации из горячей воды т. пл. 120—121°. Смешанная проба с бензойной кислотой плавится также. Получено кристаллов бензойной кислоты 0,9 г (81% теории).

После вторичной перегонки фракции с т. кип. 70—80° при 11 мм, получено 0,9 г вещества с т. кип. 70—71° при 11 мм,  $n_D^{20} = 1,4079$ ,  $d_4^{20} = 1,071$ . По константам — диэтилфосфористая кислота. По теории ее должно получиться 1,3 г.

### 4. Действие спирта на смешанный ангидрид бензойной и диэтилфосфористой кислот

В перегонной колбочке к 6,3 г смешанного ангидрида прибавлено 1,2 г абсолютного этилового спирта. Температура смеси от комнат-



ной поднялась до 56° и тотчас же выделились игольчатые кристаллы. Смесь перегонялась в вакууме. При 13,5 мм отогналась фракция с т. кип. 50—53° в количестве 3,3 г. Затем температура паров жидкости быстро достигла 130° и отводная трубка колбы забились кристаллами. Оставшаяся в колбе жидкость при охлаждении закристаллизовалась. Кристаллы извлечены из колбы. Т. пл. 116—118°. После перекристаллизации из воды простая и смешанная проба с бензойной кислотой плавилась при 120—121°. Получено 2,3 г (74,2% теор.) кристаллов бензойной кислоты.

После второй перегонки фракции с т. кип. 50—53° получено 2,3 г вещества с т. кип. 50—51,5° при 13,5 мм. По константам вещества является этиловым эфиром фосфористой кислоты:  $n_D^{20} = 1,4114$ ,  $d_4^{20} = 0,9629$ . Найдено  $MR = 42,84$ . Для  $C_6H_{15}P_1O_2$  вычислено  $MR = 43,02$ .

#### 5. Действие серы на смешанный ангидрид уксусной и диэтилфосфористой кислот

В перегонную колбу взято 6,9 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и прибавлено 1,59 г уксусной кислоты. В течение 10 минут смесь нагревалась в бане при 120°. Так как т. кип. смешанного ангидрида уксусной и диэтилфосфористой кислот совпадает с т. кип. диэтилфосфористой кислоты, также получающейся при этой реакции, разделение смеси не производилось, а после охлаждения к ней было прибавлено 0,85 г серного цвета. При обычной температуре реакции не происходило. При нагревании смеси до 120° (термометр в жидкости) произошло быстрое растворение серы. При перегонке в вакууме получены фракции:

1. 70—77° при 13 мм (диэтилфосфористая кислота)
2. 92—102° при 3 мм.

После вторичной перегонки второй фракции т. кип. 93—96° при 3 мм  $n_D^{20} = 1,4511$ ;  $d_4^{20} = 1,15105$

0,1436 г вещ.: 0,1524 г  $BaSO_4$

0,1700 г вещ.: 47,98 мл  $NaOH$

0,1811 г вещ.: 50,9 мл  $NaOH$

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: S 14,6; P 14,9; 14,84

$C_6H_{13}O_4P_1S_1$  Вычислено %: S 15,09; P 14,62.

Смешанный ангидрид уксусной кислоты и диэтилового эфира трифосфорной кислоты являются подвижной жидкостью со слабым запахом, окрашенную в желтый цвет. Вещество нерастворимо в воде, легко растворяется в эфире, спирте, бензоле.

#### 6. Действие серы на смешанный ангидрид капроновой и диэтилфосфористой кислот

2,7 г смешанного ангидрида и 0,36 г серного цвета. При нагревании смеси до 120° (термометр в жидкости) большая часть серы растворилась. Остаток 0,1 г.

При перегонке в вакууме получена основная фракция с т. кип. 109—113° при 2 мм,  $n_D^{20} = 1,4508$ .

0,1675 г вещ.: 0,1404 г  $BaSO_4$

0,1816 г вещ.: 0,1512 г  $BaSO_4$

Найдено %: S 11,51; 11,43

$C_{10}H_{21}O_4P_1S_1$  Вычислено %: S 11,94.

#### 7. Действие однохлористой меди на смешанный ангидрид изовалериановой и диэтилфосфористой кислот

В пробирку взято 0,8 г смешанного ангидрида и прибавлено 0,35 г однохлористой меди. Температура смеси самопроизвольно поднялась с 18° до 52°. При нагревании пробирки в бане до 160° большая часть хлористой меди перешла в раствор. Густая, прозрачная жидкость сливалась с непрореагировавшей однохлористой меди. После продолжительного стояния из жидкости выделились в небольшом количестве хорошо образованные кристаллы. Кристаллы извлечены и отжаты между листами фильтровальной бумаги. Т. пл. 105—106° в прозрачную жидкость.

0,1655 г вещ.: 0,0769 г  $AgCl$

Найдено %: Cl 11,5

$C_9H_{19}O_4P_1CuCl$  Вычислено %: Cl 11,04.

#### 8. Действие иодистого этила на смешанный ангидрид изовалериановой и диэтилфосфористой кислот

Смесь из 6,8 г смешанного ангидрида и 1 мл иодистого этила нагревалась в запаянной трубке в течение 3-х часов при 135—142°. После охлаждения трубки наблюдалось незначительное сокращение объема реакционной жидкости. После дополнительного нагревания в течение 1 часа при той же температуре изменение объема не произошло. Содержимое трубки переносилось в перегонную колбу, иодистый этил удалялся в вакууме и оставшаяся жидкость перегонялась. В результате первой перегонки получены фракции:

1. 88—105° при 11 мм 0,5 г

2. 90—130° при 3 мм 2,5 г

3. 130—168° при 3 мм 2,5 г

Остаток . . . . . 0,3 г

После нескольких перегонок 2-й и 3-й фракций выделены две основные:

I. 120—122° при 11 мм 0,75 г  $n_D^{20} = 1,4312$   $d_4^{20} = 1,0365$

II. 150—154° при 2 мм 1,2 г  $n_D^{20} = 1,4382$   $d_4^{20} = 1,0974$ .

Анализ фракции с т. кип. 120—122° при 11 мм:

0,1089 г вещ.: 0,1934 г  $CO_2$ ; 0,0815 г  $H_2O$

Найдено %: H 8,37; C 48,43

$C_9H_{19}P_1O_4$  Вычислено %: H 8,55; C 48,6.

0,1243 г вещ.: 33,46 мл  $NaOH$

0,1296 г вещ.: 34,91 мл  $NaOH$

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 14,21; 14,22

$C_9H_{19}P_1O_4$  Вычислено %: P 13,95.



Бесцветная, подвижная жидкость со слабым запахом, нерастворима в воде, легко растворяется в эфире, бензоле.

Анализ фракции с т. кип. 150—154° при 2 мм

0,1459 г вещ.: 47,06 мл NaOH

0,1664 г вещ.: 53,6 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 17,03; 17,00

Вычислено %: P

Бесцветная жидкость, более густой консистенции, чем фр. 120—122° при 11 мм, со слабым приятным запахом, нерастворима в воде, хорошо растворяется в эфире, бензоле.

Таким образом, на основании физических констант и данных анализа фракция с т. кип. 120—122° при 11 мм является смешанным ангидридом изовалериановой кислоты и моноэтилового эфира этилфосфиновой кислоты. Природа фракции 150—154° при 2 мм невыяснена.

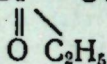
#### Выводы

1. Действием кислот: изомасляной, масляной, изовалериановой, кротоновой, капроновой, бензойной и p-толуиловой на этиловый эфир пирофосфористой кислоты впервые получены смешанные ангидриды типа RCOOP (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

2. Указанные смешанные ангидриды являются веществами реакционноспособными и характеризуются реакциями, свойственными ангидридам кислот.

2. Как соединения, содержащие атом трехвалентного фосфора, смешанные ангидриды проявляют способность к реакциям присоединения (s) с образованием соответствующих соединений.

4. При действии иодистого этила смешанные ангидриды изомеризуются (реакция Арбузова) в соединения с пятивалентным атомом фосфора RCOOP—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и, кроме того, при этой реакции полу-



чаются еще высококипящие вещества невыясненного строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов. ЖОХ, т. II, 349 (1932).
2. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов. ЖОХ, т. II, 373 (1932).

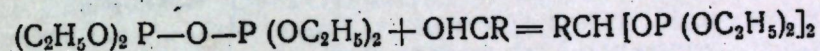
А. Е. АРБУЗОВ и П. И. АЛИМОВ

### О ПРОДУКТАХ КОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ ПИРОФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С АЛЬДЕГИДАМИ

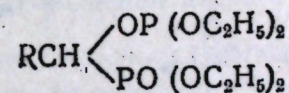
Известно, что альдегиды легко реагируют с ангидридами карбоновых кислот, образуя диацильные производные (1).

Оказывается, что эту реакцию можно применить и к эфирам пирофосфористой кислоты. Как и в случае ангидридов карбоновых кислот, этиловый эфир пирофосфористой кислоты также легко реагирует с альдегидами в присутствии незначительного количества кислотного катализатора (конц. серная кислота) или без него.

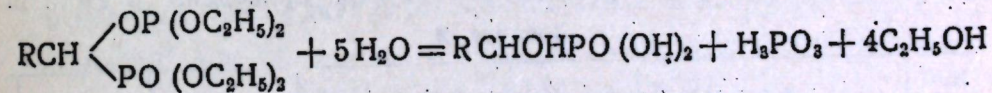
Реакции идут по уравнению:



Исследование продуктов реакции и продуктов их гидролитического расщепления показали, что эти соединения содержат трех- и пятивалентный атомы фосфора и, таким образом, строение их должно изображаться следующей структурной формулой:



Гидролитическое расщепление соединений производилось путем кипячения их растворов в разбавленной соляной кислоте, в результате чего и было найдено, что оно происходит по уравнению:



Фосфористая кислота определялась количественно кипячением растворов с сулемой, а соответствующие оксифосфиновые кислоты — путем сравнения их температур плавления с литературными данными.

Нами были получены из этилового эфира пирофосфористой кислоты и альдегидов: n-масляного, бензойного, p-толуилового, фурфурола и ацетальдегида, вещества с вышеуказанным строением. Все они представляют собою подвижные или густые жидкости без цвета и запаха, с удельным весом больше единицы, перегоняются в высоком вакууме без разложения, не изменяются при хранении, растворяются в воде и в органических растворителях. Константы полученных соединений сведены в табл. 1.

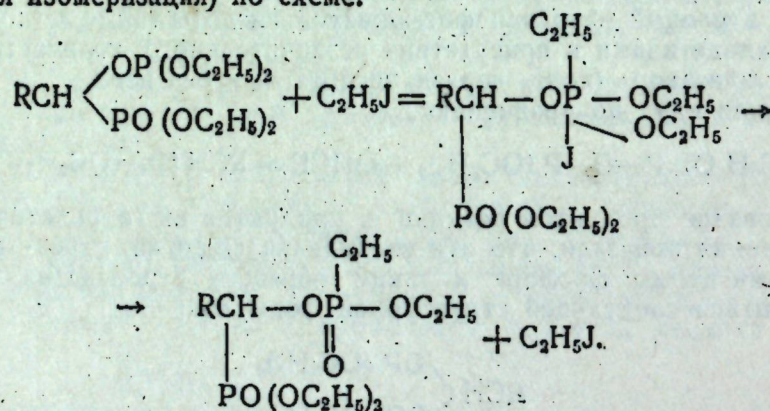


Таблица 1

№№ п/п	Ф о р м у л а	Т. кип.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
1	$CH_3 \cdot CH [OP(OC_2H_5)_2]_2$	109—110°/1,5 мм	1.4383	1.0910
2	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH [OP(OC_2H_5)_2]_2$	134—135°/3 мм	1.4395	1.0678
3	$\begin{array}{c} CH-CH \\    \quad    \\ CH \quad C \cdot CH [OP(OC_2H_5)_2]_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$			
4	$C_6H_5 \cdot CH [OP(OC_2H_5)_2]_2$	146—148°/1,5 мм	1.4697	1.1666
5	$p-CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CH [OP(OC_2H_5)_2]_2$	149—150°/1 мм	1.4885	1.1315
		159—160°/1 мм	1.4890	1.1158

Как соединения, содержащие атом трехвалентного фосфора, они с выделением тепла растворяют однокатионные соединения меди (реакция Арбузова на трехвалентный фосфор) в количествах близких к одному молю  $CuX$  на один моль взятого вещества. Однако выделить индивидуальных соединений не удалось. Полученные молекулярные соединения представляли собою весьма густые жидкости, не кристаллизующиеся в течение длительного времени.

При действии подистого этила на продукты конденсации этилового эфира пиродифосфористой кислоты и альдегидов, они превращаются в соединения с двумя атомами пентавалентного фосфора (Арбузовская изомеризация) по схеме:

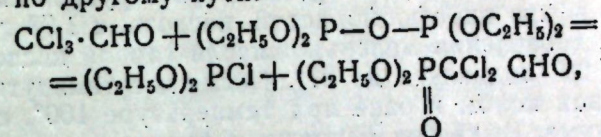


Вещества, полученные в результате изомеризации, являются жидкостями без цвета и запаха, более густыми, чем исходные соединения, перегоняются в высоком вакууме без разложения, кипят на 25—30° выше, чем вещества до изомеризации, растворяются в воде и в органических растворителях. Константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

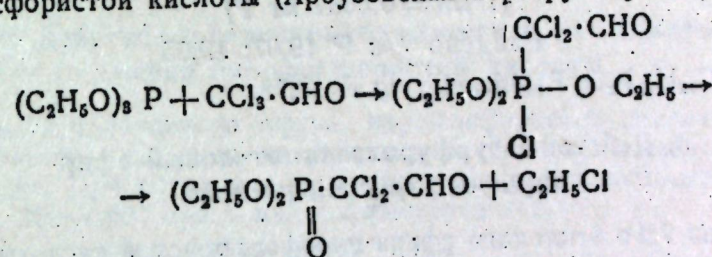
№№ п/п	Ф о р м у л а	Т. кип.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
1	$\begin{array}{c} CH_3CH \begin{array}{l} \swarrow OP(OC_2H_5)_2 \\ \searrow PO(OC_2H_5)_2 \end{array} \end{array}$	132—133°/2 мм	1.4390	1.1296
2	$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \swarrow OP(OC_2H_5)_2 \\ \searrow PO(OC_2H_5)_2 \end{array} \end{array}$	176—177°/0,5 мм	1.4894	1.1624

При действии хлораля на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты следовало ожидать образование соединения вышеприведенного типа  $CCl_3CH [OP(OC_2H_5)_2]_2$ . В действительности же течение реакции происходит по другому пути:



т. е. в результате реакции этиловый эфир пиродифосфористой кислоты расщепляется, образуя хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты и дихлор-диэтилфосфон-ацетальдегид.

Для доказательства строения последнего соединения, был применен другой путь для его получения — действие хлораля на этиловый эфир фосфористой кислоты (Арбузовская перегруппировка)



Вещества, полученные по первой и второй схемам, при сопоставлении их констант оказались идентичными.

При действии этилового эфира пиродифосфористой кислоты на дихлор-диэтил-фосфон-ацетальдегид с целью получения вещества вышеуказанного типа реакции не наблюдалось. Вещества из смеси возвращались в неизменном состоянии. Повидимому, также отсутствует реакция взаимодействия эфира пиродифосфористой кислоты и с кетонами. Опыты, производимые с ацетоном, были безуспешными.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Действие ацетальдегида на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

4 г свежеперегнанного ацетальдегида и 14,1 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты запаивались в трубку и трубка нагревалась при 110° в течение 1 часа. Затем содержимое трубки перегонялось в вакууме. После двух перегонок выделена основная фракция с т. кип. 109—110° при 1,5 мм;  $n_D^{20} = 1,4383$   $d_4^{20} 1,091$ , в количестве 8,2 г.

0,1341 г вещ. : 52,86 мл NaOH

0,1404 г вещ. : 55,18 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 20,8; 20,75

$C_{10}H_{24}O_6P_2$  Вычислено %: P 20,52.

Найдено: MR = 72,71

$C_{10}H_{24}O_6P_2$  Вычислено: MR = 72,37

Подвижная жидкость без цвета и запаха, легко растворима в воде, эфире, спирте, бензоле.



## 2. Действие масляного альдегида на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

В круглодонной колбочке с хлоркальциевой трубкой смешивались 6,2 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 1,73 г масляного альдегида. При добавлении маленькой капли серной кислоты, температура смеси с 20° поднялась до 37°. После десятиминутного нагревания реакционной колбы в бане при температуре 100°, смесь перегонялась в вакууме. Выделена основная фракция с т. кип. 134—135° при 3 мм в количестве 3 г,  $n_D^{20} = 1,4395$ ;  $d_4^{20} = 1,0678$ . Найдено:  $MR = 81,36$ . Для  $C_{12}H_{28}P_2O_6$  вычислено  $MR = 81,6$ .

0,1250 г вещ.: 42,09 мл NaOH

0,1430 г вещ.: 48,1 мл NaOH

(1 мл = 0,5664 мг P)

Найдено %: P 19,07; 19,05

$C_{12}H_{28}P_2O_6$  Вычислено %: P 18,78.

## 3. Действие фурфурола на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

Смесь из 7,4 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 2,75 г свежеперегнанного фурфурола нагревалась в бане при температуре 120° в течение 40 мин., после чего содержимое колбы перегонялось в вакууме. При 1,5 мм получены фракции:

1. до 120° 2,5 г

2. 120—148° 2,3 г

3. 148—170° 1,7 г

Остаток в колбе — 3 г (густая коричневая жидкость).

После второй перегонки 2 и 3 фракций при 1,5 мм получены:

1 фр. 95—140° 0,5 г

2 фр. 140—146° 0,75 г

3 фр. 146—148° 1,3 г

Остаток — 1 г

Третья фракция с т. кип. 146—148° при 1,5 мм густая бесцветная жидкость без запаха, желтеет при хранении.

$n_D^{20} = 1,4697$ ;  $d_4^{20} = 1,1666$

0,1345 г вещ.: 45 мл NaOH

0,1387 г вещ.: 46,36 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 17,66; 17,64

$C_{13}H_{24}P_2O_7$  Вычислено %: P 17,51.

## 4. Действие бензальдегида на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

7,5 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 3,1 г бензальдегида смешивались в перегонной колбе и колба нагревалась в бане

при температуре 120° в течение 1 часа. После этого реакционная жидкость перегонялась в вакууме. Т. кип. главной фракции 149—150° при 1 мм.

$n_D^{20} = 1,4885$ ;  $d_4^{20} = 1,1315$  Выход 4,7 г

0,1451 г вещ.: 47,75 мл NaOH

0,1534 г вещ.: 50,2 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 17,37; 17,27

$C_{15}H_{26}P_2O_6$  Вычислено %: P 17,03.

Бесцветная густая жидкость, без запаха. Хорошо растворима в эфире, спирте, бензоле, подкисленной воде.

## 5. Действие р-толуилового альдегида на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

Смесь 7,4 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и 3,44 г р-толуилового альдегида нагревалась в течение 1 часа при 100—110° в бане. При перегонке в вакууме выделена основная фракция с т. кип. 159—160° при 1 мм в количестве 3,5 г.

$n_D^{20} = 1,4890$ ;  $d_4^{20} = 1,1158$

0,1668 г вещ.: 52,27 мл NaOH

0,1742 г вещ.: 54,3 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 16,54; 16,45

$C_{16}H_{28}P_2O_6$  Вычислено %: P 16,40

## 6. Действие хлораля на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

К 7,3 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты медленно прибавлялось 2,8 мл хлораля. Реакция сопровождалась разогреванием смеси и после прибавления хлораля температура жидкости от комнатной поднялась до 65°.

После 10-минутного нагревания реакционной колбы в бане при 100—120° жидкость перегонялась в вакууме.

После нескольких перегонок выделены две основные фракции: т. кип. 41—43 при 13 мм 2,5 г и 127—128° при 12 мм 3,5 г.

Первая фракция — бесцветная жидкость, дымящая на воздухе и обладающая резким запахом, по своим свойствам является хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты:  $n_D^{20} = 1,4349$ ;  $d_4^{20} = 1,0816$ . Найдено  $MR = 37,73$ ;  $C_4H_{10}O_2PCl$  вычислено:  $MR = 37,39$ .

Хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты, полученный впервые А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым в 1932 г. (2) имеет константы: т. кип. 153—155°; 63—66° при 30 мм;  $n_D^{20} = 1,4350$ ;  $d_4^{20} = 1,0962$ .

Константы фракции с т. кип. 127—128° при 12 мм:  $n_D^{20} = 1,4489$ ;  $d_4^{20} = 1,2981$ .

0,1296 г вещ.: 0,1486 г AgCl

0,1426 г вещ.: 0,1632 г AgCl

0,1528 г вещ.: 36,7 мл NaOH



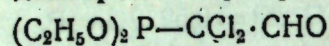
0,1686 г вещ.: 40,47 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 12,68; 12,67; Cl 28,37; 28,32

$C_6H_{11}O_4P_1Cl_2$  Вычислено %: P 12,45; Cl 28,48.

### 7. Получение дихлор-диэтилфосфон-ацетальдегида



В колбочку помещено 6,6 г хлораля и к нему медленно прикапывался триэтилфосфит в количестве 7,4 г. Каждая капля триэтилфосфита реагировала с треском и реакция сопровождалась сильным разогреванием смеси и энергичным выделением хлористого этила.

После прибавления триэтилфосфита реакционная смесь нагревалась в бане при температуре 120—140° в течение 10 минут. Потеря реакционной жидкости в весе — 2,8 г. По теории хлористого этила должно выделиться 2,87 г.

После двух перегонки в вакууме выделена основная фракция с т. кип. 126—127° при 11 мм.

$d_D^{20} = 1,4490$ ;  $d_4^{20} = 1,2981$ . Выход 7,2 г.

### 8. Омыление этилового эфира $\alpha$ -оксидиэтилфосфит-этилфосфиновой кислоты

В колбочке с обратным холодильником раствор 0,6128 г этилового эфира  $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-этилфосфиновой кислоты в 15 мл 10% соляной кислоты кипятится на сетке в течение 6 часов и затем некоторое время с избытком сулемы. Получено 0,9124 (95,26%) каломели.

### 9. Омыление этилового эфира $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-бензилфосфиновой кислоты

1. 0,4042 г этилового эфира  $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-бензилфосфиновой кислоты в растворе 12 мл 10% соляной кислоты кипятится на сетке с обратным холодильником в течение 6 часов. После добавления и кипячения с избытком сулемы получено 0,5036 г каломели (96,42%).

2. 1 г этилового эфира  $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-бензилфосфиновой кислоты обмыливался 10% раствором соляной кислоты. Затем раствор выпаривался до суха, остаток несколько раз разбавлялся водой с последующим выпариванием ее для удаления хлористого водорода. Остаток в виде густой бесцветной жидкости через несколько дней превратился в тестообразную массу. Вещество растворялось в эфире, после испарения эфира оставшиеся кристаллы перекристаллизовывались из смеси уксусной кислоты и бензола. Т. пл. 172—173°, что совпадает с литературными данными о температуре плавления оксидиэтилфосфиновой кислоты (3).

### 10. Изомеризация этилового эфира $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-этилфосфиновой кислоты иодистым этилом

Смесь из 5,1 г этилового эфира  $\alpha$ -оксидиэтилфосфит-этилфосфиновой кислоты и 1 мл иодистого этила запаивалась в трубку и трубка

нагревалась при 130—140° в течение 4 часов. При охлаждении реакционной жидкости наблюдалось незначительное сокращение объема. Содержимое трубки перегонялось в вакууме. При 2 мм выделена основная фракция с т. кип. 132—133°—3 г.  $d_D^{20} = 1,4390$ ;  $d_4^{20} = 1,1296$ . Найдено: MR = 70,32. Для  $C_{10}H_{24}O_6P_2$  вычислено: MR = 70,11.

0,1109 г вещ.: 42,9 мл NaOH

0,1466 г вещ.: 57,13 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 20,45; 20,57

$C_{10}H_{24}O_6P_2$  Вычислено %: P 20,52.

Бесцветная густая жидкость без запаха, легко растворима в воде, бензине, эфире, спирте.

### 11. Изомеризация этилового эфира $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-бензилфосфиновой кислоты иодистым этилом

5,8 г этилового эфира  $\alpha$ -окси-диэтилфосфит-бензилфосфиновой кислоты и 1 мл иодистого этила нагревались в запаянной трубке в течение 2-х часов при 120—145°. После охлаждения сокращение объема жидкости незначительное. Иодистый этил удалялся в вакууме. Оставшаяся жидкость перегонялась при 0,5 мм. Т. кип. 176—177°. Выход почти количественный.  $n_D^{20} = 1,4894$ ;  $d_4^{20} = 1,1624$ .

0,1267 г вещ.: 41,3 мл NaOH

0,1256 г вещ.: 41,3 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 17,24; 17,35

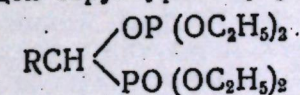
$C_{15}H_{26}P_2O_6$  Вычислено %: P 17,03.

Густая жидкость без цвета и запаха. Растворима в воде, эфире, бензоле.

### Выводы

1. Получены фосфорорганические соединения типа  $RCH[OP(OC_2H_5)_2]_2$  путем взаимодействия этилового эфира пиррофосфористой кислоты с некоторыми алифатическими и ароматическими альдегидами. Изучены их свойства и реакции, в частности, изомеризация в производные пятивалентного фосфора.

2. Установлено, что продукты конденсации представляют собою соединения, содержащие трех- и пятивалентный атомы фосфора и изображаются следующей структурной формулой:



3. При реакциях взаимодействия хлораля с этиловым эфиром пиррофосфористой кислоты и с триэтилфосфитом получен дихлор-диэтилфосфон-ацетальдегид.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Skraup, Monatsh., 19, 458 (1898); Wohl u. Maag, Ber., 43, 3292 (1910).
2. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов. ЖОХ, II, 371 (1932)
3. Fossek, Monatsh., 7, 20 (1886); Rage, J. Chem. Soc. 101, 423 (1912); Conant, Macdonald, Am. Soc. 42, 2337 (1920).



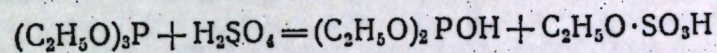
А. Е. АРБУЗОВ и П. И. АЛИМОВ

### О ДЕЙСТВИИ СИЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НА НЕКОТОРЫЕ ЭФИРЫ КИСЛОТ ФОСФОРА

Действие сильных минеральных кислот на эфиры пирофосфористой и субфосфорной кислот до настоящего времени систематически не изучалось. Между тем, изучение этого вопроса представляло интерес, так как в результате этих реакций возможно образование смешанных ангидридов, состоящих из остатков минеральной и диалкилфосфористой кислот.

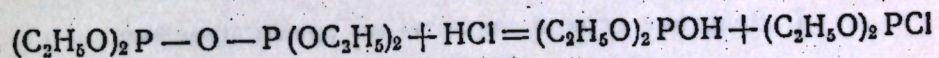
Мы исследовали действие сильных минеральных кислот на этиловые эфиры пирофосфористой, субфосфорной и фосфористой кислот. Из минеральных кислот были взяты: серная, фосфорная, хлористый и бромистый водороды.

В результате ряда поставленных опытов было найдено, что серная кислота, подобно хлористому водороду, действует на триэтилфосфит с образованием диэтилфосфористой и этилсерновинной кислот:



последняя при перегонке превращается в этилсульфат.

Так же действует на триэтилфосфит и фосфорная кислота. В результате реакции были выделены диэтилфосфористая кислота и моноэтиловый эфир фосфорной кислоты. Этиловый эфир пирофосфористой кислоты при действии на него хлористого водорода распадается на диэтилфосфористую кислоту и хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты по уравнению:

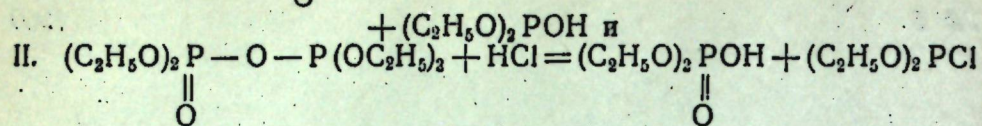
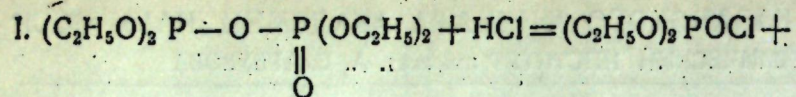


Аналогичной реакцией действием бромистого водорода на этиловый эфир пирофосфористой кислоты мы пытались получить еще неизвестный бромангидрид диэтилфосфористой кислоты. Попытки были безуспешны. Из продуктов реакции была выделена только диэтилфосфористая кислота. Бромангидрид диэтилфосфористой кислоты, повидимому, вещество чрезвычайно непрочное, разлагается при перегонке в вакууме.

Неудачны были попытки получить и смешанный ангидрид диэтилфосфористой и серной кислот действием серной кислоты (моногидрата) на этиловый эфир пирофосфористой кислоты. Из продуктов реакции при перегонке в вакууме были выделены диэтилфосфористая кислота и этилсульфат.

При действии хлористого водорода на этиловый эфир субфосфорной кислоты можно ожидать течение реакции по двум направлениям.



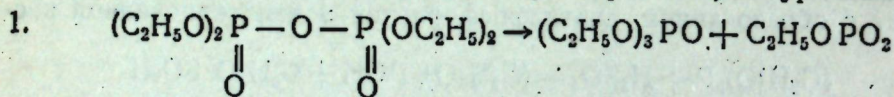


т. е. в результате реакции должно получиться четыре вещества: хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты и диэтилфосфористая кислота с одной стороны, диэтилфосфорная кислота и хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты с другой.

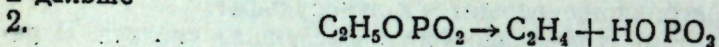
При фракционировании в вакууме продукта, полученного от действия хлористого водорода на эфир субфосфорной кислоты были выделены: хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты, диэтилфосфористая кислота, этиловый эфир пиродифосфорной кислоты и в некоторых опытах этиловый эфир фосфорной кислоты. Хотя ни в одном опыте не было обнаружено хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты, но наличие диэтилфосфористой кислоты и ее хлорангидрида в продуктах распада эфира субфосфорной кислоты доказывало, что реакция проходила по двум схемам, указанным выше.

Этиловый эфир пиродифосфорной кислоты мог получиться в результате вторичной реакции, а именно, взаимодействием хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты с диэтилфосфорной кислотой.

Отдельно поставленные опыты по взаимодействию между диэтилфосфорной кислотой и ее хлорангидридом подтвердили предположение об образовании эфира пиродифосфорной кислоты. Что касается триэтилфосфата, который получался в некоторых опытах, то он мог легко образоваться при разложении эфира пиродифосфорной кислоты (от действия высокой температуры при перегонке) по уравнению: (1)



и дальше



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловые эфиры пиродифосфорной и субфосфорной кислот были приготовлены по методам А. Е. Арбузова и Б. А. Арбузова (1)

#### 1. Действие серной кислоты на триэтилфосфит

1) В колбу помещено 19,9 г (0,12 моля) триэтилфосфита и к нему через капельную воронку медленно прибавлено 11,76 г (0,12 моля) серной кислоты (моногидрата). Реакция шла с разогреванием смеси и колба охлаждалась водой. После окончания реакции получена бесцветная жидкость с запахом сернистого газа.

При перегонке в вакууме отогналось 18,6 г ж-ти с температурой кипения 70—90° при 10 мм. После нескольких перегонок выделены две основные фракции:

1) темп. кип. 70—71,5° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4086$   $d_4^{20} = 1,0712$  и

2) темп. кип. 88—89° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4011$ .

Анализ фракции с темп. кип. 70—71,5° при 10 мм

0,1261 г вещ.: 53,7 мл NaOH

(1 мл = 0,5233 мг P)

Найдено %: P 22, 28

$C_4H_{11}P_1O_3$  Вычислено %: P 22,46

Анализ фракции с темп. кип. 88—89° при 1 мм

0,1557 г вещ.: — отсутствие фосфора

0,1379 г вещ.: 0,2084 г  $BaSO_4$

0,1596 г вещ.: 0,2411 г  $BaSO_4$

Найдено %: S 20,72; 20,7

$C_4H_{10}S_1O_4$  Вычислено %: S 20,77

Таким образом первая фракция по константам и по данным анализа является диэтилфосфористой кислотой, вторая — этилсульфатом.

2) Взято 10,3 г (0,062 моля) триэтилфосфита и 3,03 г (0,031 моля) серной кислоты (моногидрата). После смешения и перегонки в вакууме получено 10,6 г жидкости с темп. кип. 71—90° при 10 мм и остаток — 1 г. После нескольких перегонок фр. 71—90° при 10 мм выделены:

1 фр. 70—71° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4085$  — диэтилфосфористая кислота

и 2 фр. 88—89° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4011$  — этилсульфат.

#### 2. Действие серной кислоты на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

В круглодонную колбочку с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой помещено 8,26 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и к нему медленно прибавлено 3,14 г серной кислоты (моногидрата). Каждая капля серной кислоты реагировала с треском и реакция шла с разогреванием смеси. Реакционная колба охлаждалась водой. После прибавления серной кислоты и окончания реакции смесь разогонялась в вакууме. При 72—90° и 10 мм отогналось 6,7 г жидкости. Остаток 3,5 г в виде густой жидкости, неперегоняющейся без разложения. В результате перегонки фр. с т. кип. 72—90° при 10 мм выделены две основные: 1 фр. 70—72° при 10 мм

$n_D^{20} = 1,4086$  3,5 г и 2 фр. 88—89° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4012$  1,5 г.

Таким образом, по константам первая фракция является диэтилфосфористой кислотой и вторая — этилсульфатом.

#### 3. Действие фосфорной кислоты на триэтилфосфит

Взято 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 4,9 г (0,05 моля) фосфорной кислоты. При смешении реакции не наблюдалось. После нагревания колбы в бане при темп. 120° кристаллы фосфорной кислоты растворились.

После некоторой выдержки при темп. 120°, реакция считалась законченной. Смесь перегонана в вакууме. Отогналось 5,1 г вещества с темп. кип. 45° при 3 мм. В остатке — густая неперегоняющаяся жидкость. После вторичной перегонки — 1 фр. — темп. кип. 70—71° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4087$   $d_4^{20} = 1,0711$ . По константам — диэтилфосфористая кислота. По теории ее должно получиться 6,8 г.



Оставшаяся в перегонной колбе жидкость встряхивалась с эфиром, после отстаивания эфир сливался, а остаток еще несколько раз обрабатывался свежими порциями эфира.

Окончательно примесь эфира к остатку удалялась в вакууме при нагревании колбы в бане до 120°. Получено 2,7 г густой сиропообразной жидкости

0,1135 г вещ.: 55,1 мл NaOH

(1 мл = 0,5233 мл P)

Найдено %: P 25,40

$C_2H_7P_1O_4$  Вычислено %: P 24,6

0,1802 г вещ.: 0,1212  $CO_2$ : 0,0789 г  $H_2O$

Найдено %: C 18,44: H 4,89

$C_2H_7P_1O_4$  Вычислено %: C 19,04: H 5,5

По данным анализа вещество близко подходит к моноэтиловому эфиру фосфорной кислоты.

#### 4. Действие хлористого водорода на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты

В колбочку помещено 9,5 г этилового эфира пиродифосфористой кислоты и в него через трубку, доходящую до дна колбы, пропустился сухой хлористый водород. Количество поглощенного хлористого водорода определялось взвешиванием колбы через определенные промежутки времени. После того, как привес оказался равным 1,4 г (по теории — 1,34 г), реакция считалась законченной. Жидкость переливалась в перегонную колбу, избыточный хлористый водород удалялся в вакууме и после этого смесь перегонялась. При 10 мм отогналась фракция с темп. кип. 37—72° в количестве 9,8 г. После нескольких перегонок выделены две основные фракции:

1 фр. 37—38° при 10 мм и 2 фр. 70—71° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4084$   $d_4^{20} = 1,0713$ .

Первая фракция представляет бесцветную, подвижную жидкость, дымящую на воздухе.

По своим свойствам является хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты:  $n_D^{20} = 1,4349$   $d_4^{20} = 1,0816$ . Для  $C_4H_{10}O_2P_2Cl_1$

вычислено MR 37,39. Найдено MR 37,73.

Вторая фракция по константам и свойствам является диэтилфосфористой кислотой.

#### 5. Действие хлористого водорода на этиловый эфир субфосфорной кислоты

В реакцию взято 12 г этилового эфира субфосфорной кислоты и в него пропускался сухой хлористый водород до привеса равного 1,7 г (по теории — 1,59 г). Избыточный хлористый водород удалялся в вакууме и оставшаяся жидкость перегонялась. В результате нескольких перегонок выделены фракции:

1) 37—39° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4346$   $d_4^{20} = 1,0816$  1,7 г

2) 69—70° при 10 мм  $n_D^{20} = 1,4085$   $d_4^{20} = 1,0712$  1,5 г

3) 135—137° при 2 мм  $n_D^{20} = 1,4198$   $d_4^{20} = 1,1865$  1,5 г

1-я фракция по своим свойствам является хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты; 2-я фракция — диэтилфосфористой кислотой.

Анализ фракции с темп. кип. 135—137°/2 мм

0,1324 г вещ.: 53,18 мл NaOH

0,1271 г вещ.: 50,86 мл NaOH

(1 мл = 0,5233 мг P)

Найдено %: P 21,02; 20,94

$C_8H_{20}P_2O_7$  Вычислено %: P 21,38.

Таким образом третья фракция по константам и данным анализа является этиловым эфиром пиродифосфорной кислоты.

#### 6. Действие хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на диэтилфосфорную кислоту

В перегонную колбу взято 25,8 г (0,15 моля) хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты и при охлаждении колбы ледяной водой к хлорангидриду прибавлено 1,35 мл (0,075 моля) воды. Образующийся в ходе реакции хлористый водород удалялся в вакууме сначала при охлаждении колбы ледяной водой, затем при комнатной температуре и, наконец, при медленном нагревании на водяной бане до 95°.

После удаления в вакууме низкокипящей фракции, состоящей главным образом из непрореагировавшего хлорангидрида фосфорной кислоты, остаток перегонялся при 1,5 мм. Получено 8,5 г жидкости с темп. кип. 130—135° и 3,2 г густого неперегоняющегося остатка. После второй перегонки фр. 130—135° при 1,5 мм получено 6,1 г вещества с темп. кип. 135—137° при 2 мм  $n_D^{20} = 1,4200$   $d_4^{20} = 1,1909$

0,1160 г вещ.: 46,9 мл NaOH

(1 мл = 0,5279 мг P)

Найдено %: P 21,34

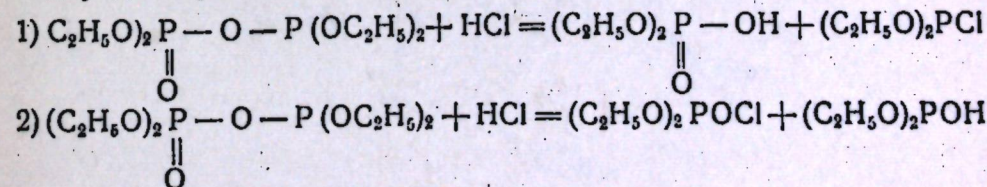
$C_8H_{20}P_2O_7$  Вычислено %: P 21,38.

#### Выводы

1. Исследовано действие сильных минеральных кислот на этиловые эфиры пиродифосфористой, субфосфорной и фосфористой кислот. Найдено, что серная и фосфорная кислоты, подобно хлористому водороду, действуют на триэтилфосфит, расщепляя его на диэтилфосфористую кислоту и органические производные минеральных кислот.

2. При действии хлористого водорода этиловый эфир пиродифосфористой кислоты распадается на диэтилфосфористую кислоту и хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты.

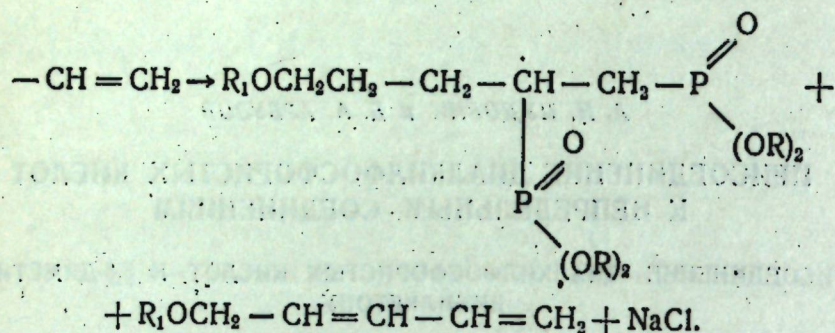
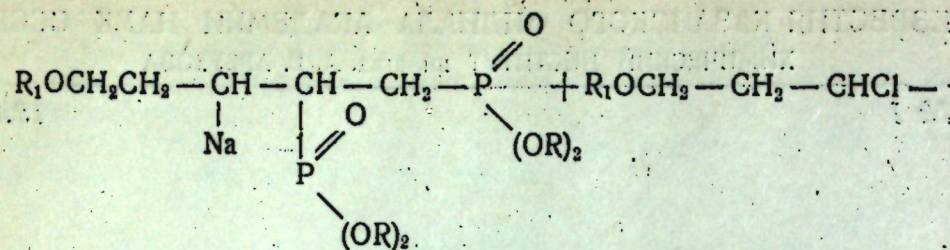
3. Расщепление этилового эфира субфосфорной кислоты хлористым водородом происходит по двум направлениям:











Так как указанный случай присоединения натриевых солей диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям является до сих пор единственно известным в литературе и представляет значительный теоретический интерес, то мы решили изучить этот новый тип реакций более широко на примере непредельных соединений, относящихся к различным группам органических соединений.

В настоящей работе описываются результаты, полученные при изучении реакций присоединения диалкилфосфористых кислот к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону, относящемуся к классу непредельных кетонов.

Как показали исследования И. Н. Назарова с сотрудниками дивинилкетоны являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями, способными к присоединению по двойным связям целого ряда соединений. Так, им удалось присоединить к диметилдивинилкетону воду, спирты, амины, диеновые углеводороды, малоновый и ацетоуксусный эфиры, фурановые производные, хлористый водород и сероводород (2). Реакции присоединения имеют избирательный характер; большинство соединений присоединяется к незамещенной винильной группе, некоторые, как, например, хлористый водород и сероводород, в первую очередь, к замещенной винильной группе.

Опыты по присоединению диалкилфосфористых кислот к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону проводились нами в различных условиях. В первых опытах к кетону приливался раствор диалкилфосфористого натрия в диалкилфосфористой кислоте; реакции протекали очень бурно, но выхода продуктов присоединения оставались очень незначительными и весьма неустойчивыми. В дальнейшем было выяснено, что как и в случае ряда реакций, изученных И. Н. Назаровым с сотрудниками, лучшие результаты получаются при прибавлении к смеси кетона и диалкилфосфористой кислоты небольшого количества спиртового раствора алкоголята натрия.

При таком методе проведения реакций воспроизводимость опытов и выхода продуктов были вполне удовлетворительными.

Было изучено присоединение к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону диметилфосфористой, диэтилфосфористой, диизобутилфосфористой и дибутылфосфористой кислот. Наиболее энергично происходит присоединение диметил и диэтилфосфористых кислот, причем температура реакционной смеси после прибавления к ней нескольких капель

спиртового раствора алкоголята поднимается до  $80-90^\circ$  и реакция практически заканчивается в несколько минут. Присоединение высших диалкилфосфористых кислот протекает менее энергично и требует для своего осуществления значительно большего количества алкоголята натрия.

Константы и выхода продуктов присоединения представлены в таблице.

Таблица

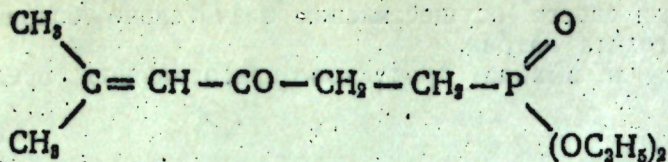
№№ п/п	Формула	Т. кип.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Выход в %
1	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_2-CH_2-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P} (OCH_3)_2$	169—171° при 13 мм	1,4711	1,1130	59
2	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_2-CH_2-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P} (OC_2H_5)_2$	149°/3мм	1,4660	1,0658	52
3	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_2-CH_2-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P} (OC_4H_9 \text{ изо})_2$	188—190° 10 мм	1,4511	1,0013	48,5
4	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_2-CH_2-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P}-\overset{\substack{O \\   }}{P} (OC_4H_9 \text{ н})_2$	198—200°	1,4623	1,0111	57

Для выяснения строения полученных продуктов детальному исследованию был подвергнут продукт присоединения к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону диэтилфосфористой кислоты.

При титровании продукта раствором брома было установлено, что в нем присутствует только одна двойная связь. При омылении продукта соляной кислотой был получен хлористый этил, по количеству соответствующий теоретически вычисленному из расчета наличия в молекуле одной диэтилфосфоновой группы. Наличие в продукте одной диэтилфосфоновой группы подтвердило также и титрование образовавшейся в результате омыления фосфиновой кислоты раствором щелочи. В продуктах омыления не было обнаружено фосфорной кислоты, которая должна была бы образоваться в процессе омыления, если фосфор фосфоновой группы в продукте присоединения был присоединен к углеродному атому, находящемуся в  $\alpha$ -положении к кетонной группе. При действии фенилгидразина на кислоту был получен кристаллический продукт с т. пл.  $143-144^\circ$ ; продукт присоединения фенилгидразина к фосфорной кислоте имеет т. пл.  $155-156^\circ$  со вспучиванием; смешанная проба из обоих продуктов плавилась при  $130^\circ$ . Наконец, при окислении продукта перманганатом калия был в значительном количестве получен ацетон, семикарбазон которого плавился при  $176^\circ$ . Наличие кетонной группы в исследуемом продукте было доказано цветными реакциями с нитропруссидом натрия и  $\beta$ -нафтолом с серной кислотой и получением жидкого фенилгидразона, перегоняющегося при  $210^\circ$  при 2 мм.

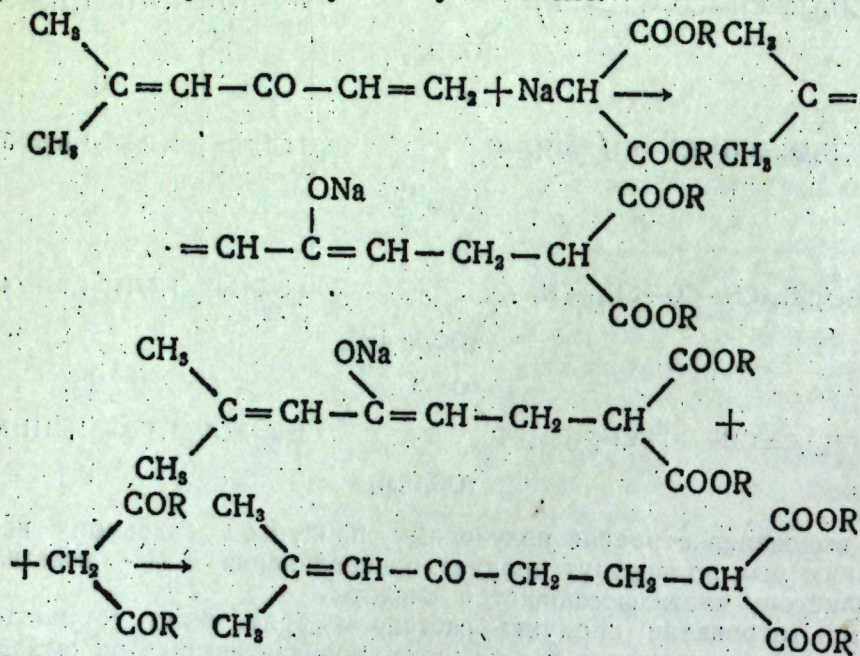


Полученные данные говорят о том, что продукт присоединения диэтилфосфористой кислоты к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону имеет формулу:

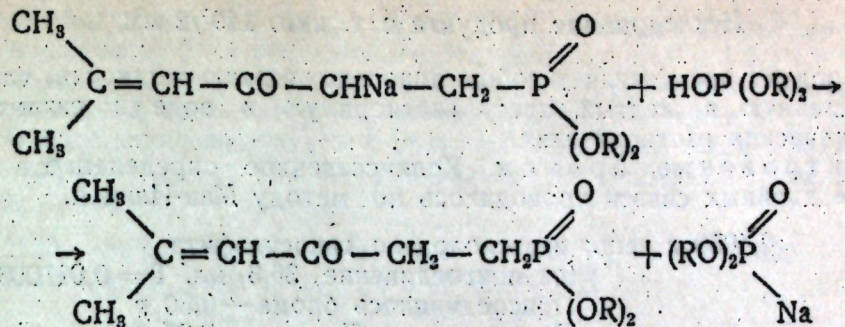
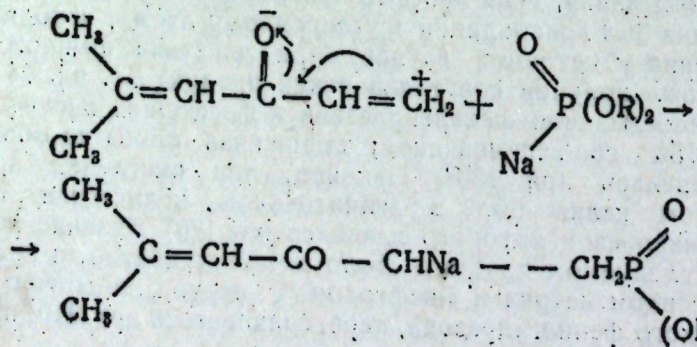
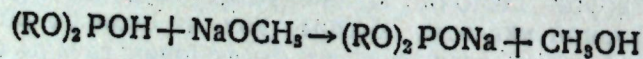


Что касается механизма изученной нами реакции, то мы считаем возможным высказать следующие соображения.

И. Н. Назаров и Л. Терехова считают, что присоединение малонового и ацетоуксусного эфиров и ацетилаcetона к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону протекает через образование соответствующих натриевых производных, с последующим присоединением их в положении 1,4 к непредельному кетону по схеме:



Однако, поскольку нашими опытами показано, что диалкилфосфористые кислоты присоединяются не только к непредельным кетонам, но и непредельным фосфиновым эфирам, где нельзя приложить вышеописанную схему (1,4-присоединение), то очевидно, можно считать вероятным, что присоединение происходит и непосредственно в 1,2-положение по схеме:



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Присоединение диэтилфосфористой кислоты к $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону

Опыт I. В 14 г диэтилфосфористой кислоты был растворен маленький кусочек (с булавочную головку) металлического натрия. Полученный раствор затем медленно прикапывался к 11 г  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетона. Реакция происходит с большим выделением тепла, смесь сильно разогревается. Для понижения температуры реакционной смеси, она в течение всего времени прибавления диэтилфосфористой кислоты охлаждалась холодной водой. После прибавления всего количества диэтилфосфористой кислоты реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 3-х часов, после чего перегонялась в вакууме из арбузовской колбочки. В результате первой разгонки было выделено 13 г фракции, кипящей в пределах 159—165°/5 мм. В колбе осталось около 10 г прозрачной, чрезвычайно вязкой жидкости желтого цвета. Попытки перегнать ее при давлении 2-х мм не привели к положительным результатам; при сильном нагревании наступило разложение с выделением большого количества белых паров. Анализ этого остатка дал содержание в нем 13% фосфора, в то время как в продукте присоединения двух молекул диэтилфосфористой кислоты к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону его должно быть 16,1%.

Фракция 159—165°/5 мм при повторной разгонке в основном кипела при 149°/2 мм и имела следующие константы:

T. кип. 149°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4660;  $d_4^{20}$  1,0658

0,1704 г вещ.: 38,7 мл NaOH (T = 0,0200)

Найдено%: P 12,2

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  Вычислено %: P 12,5

Во втором опыте реакция проводилась в растворе эфира; результаты остались прежними. В ряде аналогично проведенных реакций было получено значительно меньшее количество продукта присоединения, в основном образовывался только неперегоняющийся продукт, упомянутый выше.

Опыт II. К реакционной смеси из 14 г диэтилфосфористой кислоты и 11 г  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетона, при охлаждении ее холодной водой, медленно, из капельной воронки, было прибавлено несколько капель (около 10) насыщенного спиртового раствора этилата натрия. Реакция протекает очень бурно с сильным разогреванием реакционной смеси. Дальнейшее прибавление этилата натрия уже не вызывает разогревания реакционной смеси. После нагревания в течение двух часов на водяной бане реакционная смесь была перенесена в колбу Арбузова и перегнана в вакууме. Было получено 14 г продукта с т. кип. 176—180°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,4658. Остаток 8,7 г.



### Исследование продукта с т. кип. 149°/2 мм

Продукт представляет собою довольно вязкую жидкость, слегка окрашенную в желтый цвет, растворимую в воде и различных органических растворителях.

Титрование бромом. Количественное определение в продукте двойных связей проводилось по методу Мак-Иллинея.

0,4050 г вещ.; израсходовано гипосульфита  
(на присоединение) 36,3 мл.  $T = 0,017008$   
Присоединилось брома — 0,30 г  
По теории на  $F_1$  — 0,27 г

Омыление. 6 г продукта с 30 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты нагревались в запаянной трубке при 170—180° в течение 10 часов. После распаивания трубки хлористый этил был испарен. Остатки его были удалены из реакционной смеси при нагревании трубки в теплой воде.

Разница в весе трубки до и после удаления хлористого этила — 3,3 г  
По теории из расчета на одну фосфоновую группу должно выделиться хлористого этила — 3,1 г

Водный раствор после удаления хлористого этила многократно выпаривался в фарфоровой чашке с дистиллированной водой. После удаления всего хлористого водорода вода отгонялась в вакууме. В остатке была получена фосфиновая кислота в виде густой жидкости. Она была оставлена стоять в эксикаторе над серной кислотой в течение месяца. Кристаллизации не наблюдалось. Получено всего 4,8 г кислоты. Из 6 г фосфинового эфира должно быть получено 4,7 г. 4,2 г кислоты было растворено в воде и протитровано раствором щелочи. При пересчете на всю кислоту (т. е. 4,7 г) должно было пойти 1,98 г NaOH, фактически пошло 2,15 г.

К 0,6 г кислоты, отвешенной в маленькую фарфоровую чашечку и разбавленной 5 мл этилового спирта было прибавлено 0,6 г фенилгидразина. Через несколько минут выпал обильный осадок. Он был отфильтрован и высушен. Всего получено 0,75 г кристаллической массы. После двух перекристаллизаций из спирта вещество плавилось при 143—144° без вспучивания. Продукт присоединения фенилгидразина и фосфорной кислоты плавится при 155—156° с сильным вспучиванием. Смешанная проба из обоих веществ плавилась при 130°.

Окисление. 2,8 г продукта было растворено в 200 мл воды и к полученному раствору, постепенно, при непрерывном встряхивании и охлаждении проточной водой было прибавлено 3,8 г перманганата калия, растертого в порошок. После суточного стояния раствор над перекисью марганца обесцветился: вся масса была перенесена в колбу и из нее отогнано 15 мл. Отгон имел характерный запах ацетона. К нему был прибавлен семикарбазид, после чего смесь была оставлена стоять в течение суток. Уже через 10 минут, после прибавления семикарбазида началось выпадение семикарбазона. Всего было получено 0,3 г семикарбазона ацетона с т. пл. 176°. После отфильтровывания перекиси марганца, водный раствор солей был упарен почти досуха, соли разложены прибавлением серной кислоты и свободные кислоты проэкстрагированы эфиром. После отгонки эфира остаток из маленькой колбочки разгонялся в вакууме; выделить фракций с определенной температурой кипения не удалось.

Действие фенилгидразина. К 3 г продукта присоединения было прибавлено 5 мл абсолютного этилового спирта и 1,5 г свободного фенилгидразина. Реакционная смесь была оставлена стоять при комнатной температуре, а затем на холоду в течение 15 дней. Кристаллизации не замечалось. В результате разгонки смеси в вакууме было выделено около 2 г фенилгидраза с т. кип. 210° при 2 мм в виде очень густого масла.

0,2858 г вещ.; израсходовано 47,25 мл NaOH;  $T = 0,02000$   
0,3390 г вещ.; израсходовано 54,5 мл NaOH  
Найдено %: P 9,15; 8,9  
 $C_{17}H_{27}O_3N_2P_1$  Вычислено %: P 9,20.

### Присоединение к $\beta\beta_1$ -деметилдивинилкетону диметилфосфористой кислоты

К смеси 11 г  $\beta\beta_1$ - диметилдивинилкетона и 11 г деметилфосфористой кислоты, из капельной воронки, медленно, при охлаждении, было прибавлено несколько капель насыщенного спиртового раствора этилата натрия. После прибавления каждой капли наблюдалось сильное разогревание реакционной смеси. Всего потребовалось прибавление 10 капель для практического завершения реакции. Реакционная смесь далее, после нагревания в течение 3-х часов на водяной бане, разгонялась в вакууме. После двух перегонок было выделено 13 г продукта.

Т. кип. 169—171°/13 мм;  $n_D^{20}$  1,4711;  $d_4^{20}$  1,1130  
0,1204 г вещ.: израсходовано 31,2 мл NaOH;  $T = 0,02000$   
0,2026 г вещ.: " 50,6 мл NaOH  
Найдено %: P 14,3; 13,8  
 $C_9H_{17}O_4P_1$  Вычислено %: P 14,1

### Присоединение к $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону диизобутилфосфористой кислоты

К реакционной смеси, состоящей из 8 г  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетона и 14 г диизобутилфосфористой кислоты, при охлаждении водой, постепенно прибавлялся по каплям раствор этилата натрия. Для завершения реакции потребовалось значительно большее количество этилата натрия по сравнению с реакциями присоединения диметил и диэтилфосфористых кислот. В результате разгонки реакционной смеси было получено 10,7 г продукта с т. кип. 188—190°/10 мм;

$n_D^{20}$  1,4511;  $d_4^{20}$  1,0013.  
0,1629 г вещ.: израсходовано 30,2 мл NaOH  $T = 0,0200$   
0,1589 г вещ.: " 29,7 мл NaOH  
Найдено %: P 10,2; 10,3  
 $C_{15}H_{29}O_4P_1$  Вычислено %: P 10,2

### Присоединение к $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону дибутилфосфористой кислоты

Реакция проводилась с 10 г кетона и 13 г дибутилфосфористой кислоты в присутствии этилата натрия по методике, аналогичной



описанной в предыдущих опытах. В результате разгонки реакционной смеси было получено 16 г продукта с т. кип. 198—200°/12 мм;

$n_D^{20}$  1,4623;  $d_4^{20}$  1,0111.

0,1536 г вещ.: израсходовано 27 мл NaOH;  $T = 0,02034$

Найдено %: P 9,96

$C_{15}H_{23}O_4P_1$  Вычислено %: P 10,20.

### Выводы

Показано, что диалкилфосфористые кислоты, в присутствии небольших количеств алкоголятов щелочных металлов, легко присоединяются к  $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону с образованием соответствующих эфиров фосфиновых кислот. Доказано строение полученных продуктов и предложен механизм их образования.

### ЛИТЕРАТУРА

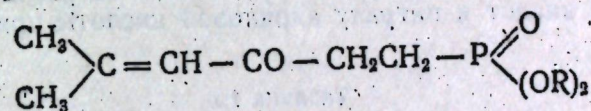
1. А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов. Действие солей диалкилфосфористых кислот на изомерные метоксихлорпентены. Изв. АН СССР, ОХН, 522 стр., 1949 г.
2. И. Н. Назаров с сотр. Изв. АН СССР, ОХН, 447; 545, 1940 г.; 50, 206, 1943 г.; 226, 1944 г.; 504, 1945 г.; 77, 91, 201, 1946 г.

А. Н. ПУДОВИК и Б. А. АРБУЗОВ

## ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

### II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ К НИТРИЛУ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

В предыдущем сообщении нами было описано присоединение диалкилфосфористых кислот к одному из представителей класса непредельных кетонов —  $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону (1). Было показано, что диалкилфосфористые кислоты в присутствии небольших количеств метилата или этилата натрия легко присоединяются к незамещенной винильной группе кетона с образованием эфиров соответствующих фосфиновых кислот общего типа:



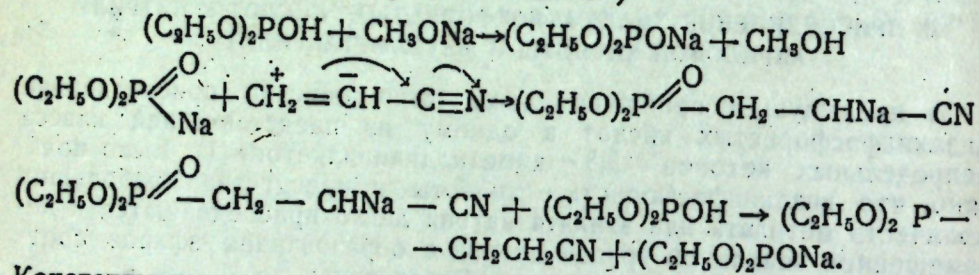
В развитие указанных работ представлялось весьма интересным выяснить возможность осуществления реакций присоединения диалкилфосфористых кислот к соединениям, принадлежащим к различным другим типам непредельных соединений: непредельным нитрилам, альдегидам, эфирам карбоновых кислот, нитросоединений и т. д.

В настоящем сообщении нами описываются результаты, полученные при изучении реакций присоединения диалкилфосфористых кислот к двум представителям класса непредельных нитрилов и эфиров непредельных кислот: нитрилу акриловой кислоты и метилметакрилату. Реакции проводились по методике, аналогичной описанной в предыдущем сообщении для присоединения диалкилфосфористых кислот к  $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону. Оказалось, что присоединение диалкилфосфористых кислот к нитрилу акриловой кислоты протекает гораздо энергичнее, чем к  $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону. При прибавлении нескольких капель высококонцентрированного раствора метилата натрия в метиловом спирте к смеси нитрила акриловой кислоты и диалкилфосфористой кислоты смесь сильно разогревается и, при отсутствии внешнего охлаждения, бурно вскипает. Выхода продуктов присоединения обычно составляли 70—80%, достигая в отдельных случаях до 90%.

Как и в случае  $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетона наиболее легко, в присутствии всего лишь нескольких капель спиртового раствора метилата натрия происходит присоединение низших диалкилфосфористых кислот: диметилфосфористой и диэтилфосфористой. Присоединение высших диалкилфосфористых кислот протекает значительно труднее;



для завершения реакции требуется прибавление значительно большего количества алкоголята. Во всех случаях во время прибавления раствора алкоголята к реакционной смеси последняя охлаждалась водой. Продукт присоединения диэтилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты по своим константам точно соответствовал фосфиновому эфиру, полученному Б. А. Арбузовым и Б. П. Луговкиным при действии нитрила β-хлорпропионовой кислоты на диэтилфосфористый натрий (т. кип. 127—128°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4380;  $d_4^{20}$  1,1127). При омылении полученного продукта присоединения была получена фосфонпропионовая кислота с т. пл. 164—165°. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин дают для нее т. пл. 166°. Сравнение констант продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты, полученного нами и продукта, полученного Б. А. Арбузовым и Б. П. Луговкиным, а также и констант фосфиновых кислот, полученных при их омылении, показывает, что они очень близки и, следовательно, полученный нами продукт является этиловым эфиром фосфонпропионитрила. Реакция присоединения может быть изображена следующей схемой:\*)



Константы полученных продуктов присоединения различных диалкилфосфористых кислот к нитрилу акриловой кислоты приведены в таблице 1.

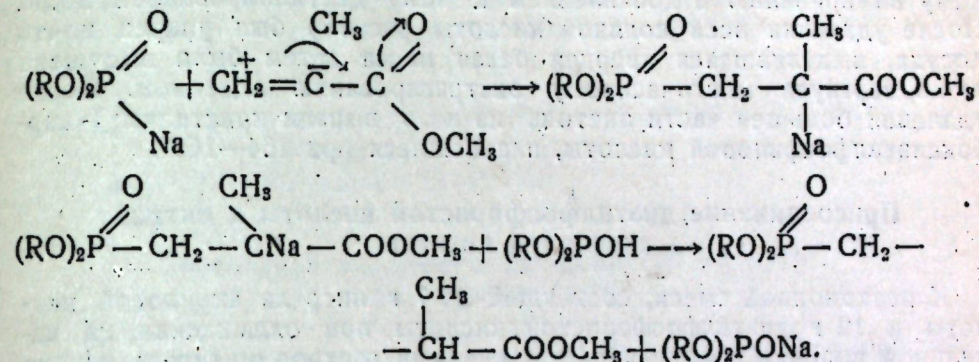
Таблица 1

№№ п/п	Формула	Т. кипения	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Выход в %
1	$CN - CH_2 - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OCH_3)_2 \end{array}$	158°/11 мм	1,4432	1,1964	86,3
2	$CN - CH_2 - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OC_2H_5)_2 \end{array}$	159—160° при 10 мм	1,4388	1,1089	83,0
3	$CN - CH_2 - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OC_2H_7 \text{ изо})_2 \end{array}$	160° при 13 мм	1,4345	1,0500	46,4
4	$CN - CH_2 - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OC_4H_9 \text{ изо})_2 \end{array}$	171°/11 м	1,4386	1,0359	71,0
5	$CN - CH_2 - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OC_4H_9 \text{ н.})_2 \end{array}$	177—178° при 11 мм	1,4395	1,0455	71,5

Как было выяснено нами дальше, диалкилфосфористые кислоты, в присутствии метилата натрия, способны присоединяться также к эфирам непредельных кислот. В результате ряда предварительно поставленных опытов было установлено, что в случае метилметакрилата присоединение происходит значительно труднее, чем в случае нитрила акриловой кислоты и β,β-диметилдивинилкетона; реакции начинаются только при прибавлении к реакционной смеси значительного количества концентрированного раствора метилата натрия в метиловом спирте, достигавшем в отдельных опытах нескольких

\*) Схема предположительная; механизм реакции точно еще не установлен.

миллилитров. Реакции протекали очень бурно с сильным разогреванием реакционной смеси. После дополнительного нагревания реакционных смесей на водяной бане в течение 2—3 часов, они перегонялись в вакууме. По аналогии с ранее изученными нами реакциями присоединение диалкилфосфористых кислот к метилметакрилату может быть изображено схемой:



Константы и выхода полученных продуктов приведены в таблице 2.

Таблица 2

№№ п/п	Формула	Т. кип.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Выход в %
1	$CH_3OOC - \overset{CH_3}{ } CH - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OCH_3)_2 \end{array}$	137—138° при 10 мм	1,4377	1,1761	77,7
2	$CH_3OOC - \overset{CH_3}{ } CH - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OC_2H_5)_2 \end{array}$	152—153° при 15 мм	1,4350	1,1212	74,5
3	$CH_3OOC - \overset{CH_3}{ } CH - CH_2 - P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (OC_2H_7 \text{ изо})_2 \end{array}$	153—154° при 16 мм	1,4298	1,0612	61,0

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Присоединение диметилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты

К реакционной смеси, состоящей из 10,8 г нитрила акриловой кислоты и 22 г диметилфосфористой кислоты, при охлаждении холодной водой, из капельной воронки медленно прибавлялся насыщенный спиртовый раствор метилата натрия. Прибавление первых капель метилата вызывает чрезвычайно бурно протекающую реакцию присоединения; температура реакционной смеси, даже при охлаждении, поднимается до 60—70°. Для осуществления реакции необходимо прибавление нескольких капель метилата натрия. При этом происходит заметное повышение температуры реакционной смеси прикапывание метилата повышает температуры реакционной смеси больше уже не вызывает. В результате разгонки реакционной смеси было получено 28,3 г метилового эфира β-нитрилэтилфосфиновой кислоты (таблица 1, формула 1).

0,1581 г вещ.; израсходовано 52,9 мм NaOH (T = 0,02034)  
Найдено %: P 18,8

$C_5H_{10}O_3N_1P_1$  Вычислено %: P 19,0



### Омыление метилового эфира $\beta$ -нитрилэтилфосфиновой кислоты

8 г продукта нагревались с 30 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) в запаянной трубке в течение 10 часов. После вскрытия трубки и удаления хлористого метила раствор был подвергнут многократному выпариванию с добавлением к нему дистиллированной воды. После удаления всей соляной кислоты раствор был упарен почти досуха, выделившаяся твердая белая масса затем была высушена и подвергнута многочасовому экстрагированию ацетоном. После удаления большей части ацетона из него выпали кристаллы  $\beta$ -карбонэтилфосфиновой кислоты, плавившиеся при 164—165°.

### Присоединение диэтилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты

К реакционной смеси, состоящей из 7 г нитрила акриловой кислоты и 12 г диэтилфосфористой кислоты, при охлаждении, из капельной воронки прибавлялся насыщенный раствор метилата натрия в метиловом спирте. Реакция протекает чрезвычайно бурно с сильным разогреванием смеси. После прибавления 10 капель метилата реакционная смесь стала значительно более вязкой по сравнению с исходной смесью; при дальнейшем прибавлении метилата повышения температуры и вязкости реакционной смеси не наблюдалось. В результате разгонки реакционной смеси было получено 15,8 г продукта присоединения. (Табл. 1, формула 2).

0,1526 г вещ.; израсходовано 43,9 мл NaOH ( $T = 0,02034$ )

Найдено %: P 15,9

$C_7H_{14}O_3N_1P_1$  Вычислено %: P 16,2

### Присоединение диизопропилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты

Реакция проводилась с 7 г нитрила акриловой кислоты и 21 г диизопропилфосфористой кислоты по методике, аналогичной описанной в предыдущих опытах. В результате разгонки реакционной смеси было получено 13,1 г нитрила  $\beta$ -фосфон-пропионовой кислоты. (Табл. 1, формула 3).

0,1564 г вещ.; израсходовано 40,2 мл NaOH ( $T = 0,02034$ )

Найдено %: P 14,4

$C_9H_{18}O_3N_1P_1$  Вычислено %: P 14,2

### Присоединение диизобутилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты

Реакция проводилась с 5 г нитрила и 17 г диизобутилфосфористой кислоты по методике аналогичной описанной в предыдущих опытах. Отличие заключается в том, что в случае присоединения диизобутилфосфористой кислоты, для завершения реакции требуется прибавление значительно большего количества раствора метилата натрия. В результате разгонки реакционной смеси было выделено 15,6 г продукта присоединения диизобутилового эфира  $\beta$ -нитрилэтилфосфиновой кислоты. (Табл. 1, формула 4).

0,1500 г вещ.; израсходовано 34,2 мл NaOH ( $T = 0,200$ )

Найдено %: P 12,6

$C_{11}H_{22}O_3N_1P_1$  Вычислено %: P 12,5

### Присоединение дибутилфосфористой кислоты к нитрилу акриловой кислоты

Реакция проводилась с 7 г нитрила и 26 г дибутилфосфористой кислоты. Для завершения реакции всего было прибавлено 2 мл насыщенного раствора метилата натрия в метиловом спирте. В результате разгонки продуктов реакции было получено 23,6 г дибутилового эфира  $\beta$ -нитрилэтилфосфиновой кислоты. (Табл. 1, формула 5).

0,1690 г вещ.; израсходовано 36,2 мл NaOH ( $T = 0,02034$ )

Найдено %: P 11,9

$C_{11}H_{22}O_3P_1N_1$  Вычислено %: P 12,5

### Присоединение диметилфосфористой кислоты к метилметакрилату

К реакционной смеси, состоящей из 9 г диметилфосфористой кислоты и 9 г метилметакрилата, из капельной воронки прибавлялся насыщенный раствор метилата натрия в метиловом спирте. Реакция началась только после прибавления 1—1,5 мл раствора и протекала очень бурно с сильным разогреванием реакционной смеси. После охлаждения реакционная смесь разгонялась в вакууме. Было выделено 14 г продукта присоединения — метилового эфира  $\alpha$ -метил- $\beta$ -диметилфосфон-пропионовой кислоты. (Табл. 2, формула 1).

0,1603 г вещ.; израсходовано 40,6 мл NaOH ( $T = 0,2034$ )

Найдено %: P 14,3

$C_7H_{15}O_5P_1$  Вычислено %: P 14,7

### Присоединение диэтилфосфористой кислоты к метилметакрилату

Реакция проводилась с 6,5 г метилметакрилата и 8 г диэтилфосфористой кислоты аналогично описанному в предыдущем опыте. В результате разгонки реакционной смеси было получено 10,8 г метилового эфира  $\alpha$ -метил- $\beta$ -диэтилфосфон-пропионовой кислоты. (Табл. 2, формула 2).

0,1665 г вещ.; израсходовано 38,0 мл NaOH ( $T = 0,02034$ )

Найдено %: P 12,74

$C_9H_{19}O_5P_1$  Вычислено %: P 13,02

### Присоединение диизопропилфосфористой кислоты к метилметакрилату

В реакцию было взято 8 г метилметакрилата и 12 г диизопропилфосфористой кислоты. Для начала реакции в реакционную смесь было прилито 2 мл насыщенного раствора метилата натрия в метиловом спирте. Реакция протекала очень бурно с сильным разогреванием реакционной смеси. В результате разгонки реакционной смеси было выделено 12,2 г метилового эфира  $\alpha$ -метил- $\beta$ -диизопропилфосфон-пропионовой кислоты. (Табл. № 2, формула 3).

0,1511 г вещ.; израсходовано 30,8 мл NaOH ( $T = 0,02034$ )

Найдено %: P 11,5

$C_{11}H_{23}O_5P_1$  Вычислено %: P 11,6



## Выводы

Показано, что диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов натрия присоединяются к нитрилу акриловой кислоты и метилметакрилату с образованием соответствующих производных фосфиновых кислот. Доказано строение полученных продуктов и предложено объяснение механизма их образования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов. Наст. сборник, стр. 45.

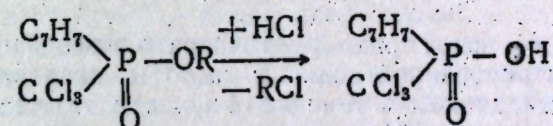
ГИЛЬМ КАМАЙ и З. Л. ХИСАМОВА

## О ТРИХЛОРМЕТИЛПАРАТОЛИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

В предыдущих сообщениях одним из нас (1) были описаны безуспешные попытки получения трихлорметилфосфиновой и трихлорметилфенилфосфиновой кислот путем омыления соответствующих алкильных эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты.

В 1948 году нами более подробно были изучены некоторые алкильные эфиры трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты.

В результате омыления этих эфиров концентрированной соляной кислотой в первую очередь удалось выделить в кристаллическом состоянии трихлорметилпаратолилфосфиновую кислоту по следующей схеме:

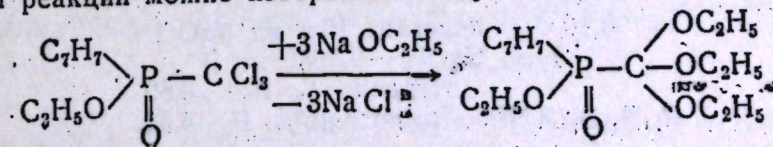


Однако на этой стадии реакция гидролиза не заканчивается и при продолжительном нагревании образовавшаяся трихлорметилпаратолилфосфиновая кислота претерпевает более глубокое изменение с образованием паратолилфосфиновой кислоты.

В продолжение и развитие описанной выше работы нам представлялось небезинтересным изучить более подробно методику получения трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты и ее некоторых солей.

Изучение реакции омыления этилового эфира трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты проводилось в солянокислом растворе. Далее синтезированы и изучены ее натриевая, анилиновая, паратолюдиновая, и  $\alpha$ -нафтиламинная соли.

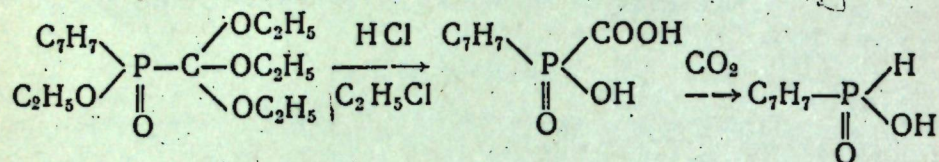
Предпринятая попытка замены атомов хлора на этоксильные радикалы в этиловом эфире трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты при реакции взаимодействия последнего с этилатом натрия не увенчалась успехом. опыты показали, что реакция взаимодействия вышеуказанных веществ протекает очень энергично с количественным выделением хлористого натрия и образованием, по всей вероятности, производного ортомуравьиного эфира. Условно механизм данной реакции можно изобразить следующей схемой:





Выделить в чистом виде продукт реакции не представлялось возможным, так как при перегонке под вакуумом около 2 мм происходит разложение.

При омылении оставшейся в колбе густой жидкости соляной кислотой была выделена паратолилфосфиновая кислота, вместо ожидаемой паратолилфосфинистой кислоты, по уравнению:



И образовавшаяся паратолилфосфинистая кислота при дальнейших операциях, вероятно, окисляется в паратолилфосфиновую кислоту.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходное вещество — этиловый эфир трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты был получен при реакции взаимодействия четыреххлористого углерода на этиловый эфир паратолилфосфинистой кислоты.

Т. кип. 157°—158° при 2 мм

$d_4^{20}$  1.3260;  $d_4^{16}$  1.3108  $\eta_D^{16}$  1.5428.

#### Получение трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты

40 г этилового эфира трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты и 50 мл концентрированной соляной кислоты кипятилось в колбе с обратным холодильником в течение 4-х часов. Колба с веществом была оставлена на ночь. На другой день выделившиеся белые кристаллы были отфильтрованы. Кристаллы хорошо растворимы в спирте, горячей воде, плохо в эфире и холодной воде. Т. пл. после перекристаллизации из спирта 184,5°.

0,0922 г вещества 19,5 мл NaOH

1 мл NaOH = 0,5459 мг P

0,1056 г вещества: 0,1638 г AgCl

Найдено %: P 11,54; Cl — 38,41

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$ . Вычислено %: P 11,35; Cl — 38,90.

Натриевая соль была получена при реакции взаимодействия водного раствора трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты с раствором соды. Блестящие игольчатые кристаллики.

#### Анилиновая соль

К спиртовому раствору 2 г трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты было прибавлено 0,7 г свежеперегнанного анилина. После испарения части растворителя анилиновая соль выпала в виде белых кристаллов. Т. пл. 205°.

0,1046 г вещества 15,8 мл NaOH

1 мл NaOH — 0,5686 мг P

Найдено %: P 8,59

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{NP}$ . Вычислено %: P 8,54.

#### Пара-толуидиновая соль

При взаимодействии 0,5 г трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты и 0,19 г паратолуидина в спиртовом растворе была получена пара-толуидиновая соль трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты в виде игольчатых блестящих кристаллов. Т. пл. с разложением 210°.

0,1028 г вещества: 15,1 мл NaOH

Найдено %: P 8,35

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{NP}$ . Вычислено %: P: 8,20.

#### Нафтиламинная соль

Из 0,5 г трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты и 0,28 г  $\alpha$ -нафтиламина аналогично вышеописанному методу была получена  $\alpha$ -нафтиламинная соль трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты в виде блестящих игольчатых кристаллов. Т. пл. после перекристаллизации из спирта 193°.

0,1055 г. вещества 14,2 мл NaOH

Найдено %: P 7,65

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{NP}$ . Вычислено %: P 7,45.

#### Действие этилата натрия на этиловый эфир трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты

Из 6,9 г металлического натрия был приготовлен сухой алкоголь этилового спирта методом вспучивания. Алкоголят покрыт слоем абсолютного эфира и через капельную воронку прибавлено по каплям 30,1 г этилового эфира трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты. Реакция шла бурно с выделением большого количества тепла. На другой день выпавший хлористый натрий был отфильтрован и дважды промыт эфиром. После отгонки эфира осталась бесцветная жидкость. Попытка перегонки этой жидкости при 2 мм не увенчалась успехом, при этом давлении происходит разложение вещества.

Часть этого вещества была омылена 15% раствором соляной кислоты. После удаления соляной кислоты многократным выпариванием с водой оставалась густая маслянистая жидкость, которая перекристаллизовалась в эксикаторе. Т. пл. кристаллов 167°. После перекристаллизации из спирта 189°.

0,1179 г вещества 37,9 мл NaOH

Найдено %: P 18,28

Вычислено %: P 18,04.

По данным анализа вещество является паратолилфосфиновой кислотой.

#### Выводы

1. Впервые получена и изучена трихлорметилпаратолилфосфиновая кислота.
2. Синтезированы и изучены натриевая, анилиновая, паратолуидиновая и  $\alpha$ -нафтиламинная соли трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты.
3. При продолжительном кипячении водного раствора трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоты происходит гидролиз трихлорметильной группы с образованием паратолилфосфиновой кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

Гильм Камай. ДАН, 55, 228 (1947) и ЖОХ 16, 1521 (1946); 18, 449 (1948)



Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ, Г. П. ДЕЗИДЕРЬЕВ, В. А. ДМИТРИЕВ

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

### О роли механического текстурирования в процессе электролитической полировки металлов<sup>1</sup>

В предыдущей работе (2) одним из нас выдвинуто представление о процессе анодного растворения металла, как о процессе закономерного и избирательного растворения отдельных элементов поверхности, относящихся к кристаллической решетке металла.

Совершенно закономерным следствием такого представления являлось установление (3) новой характеристики поверхности металла, подвергнутого анодному растворению при определенном режиме процесса. Этой новой характеристике предварительно и условно было дано название „текстура травления“; под этим следует понимать не только чисто поверхностное, но и в известной мере глубинное расположение фигур травления. Указанная новая характеристика должна, очевидно, являться основой целого ряда свойств поверхности металла, как например, смачиваемость, смазываемость, срастание с электролитическими осадками, сопротивление коррозии, блеск и др. свойства.

В целях экспериментального обнаружения текстуры травления на аноднообработанных поверхностях нами были задуманы и осуществлены опыты анодного растворения текстурированных образцов массивного металла и обычных гальванических осадков (4). При постановке этих опытов мы исходили из следующих соображений. Очевидно, всякое упорядочение в расположении кристаллитов, составляющих поверхностные слои металла, должно способствовать наиболее четкому выявлению текстуры травления по какому-нибудь характерному для нее свойству. Одним из таких свойств является, как уже указано, блеск поверхности металла. Действительно, в металлографии известен особый метод определения ориентировки кристаллитов, т. н. метод максимального блеска (5). Тамман в свое время применял этот метод для определения ориентировки медных кристаллитов на шлифе, протравленном персульфатом аммония. Так как при освещении такого шлифа вся поверхность светилась равномерно и обнаруживала явление максимального блеска, то следовало сделать предположение, что кроме видимых фигур травления на шлифе появились также многочисленные, очень малые, невидимые при увеличении в 900 раз, но также точно ориентированные фигуры.

<sup>1</sup> Частично доложено на второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Май 1948 (1).



Таким образом, упорядоченное расположение мельчайших фигур травления, текстура травления, обуславливает явление максимального блеска. Отсюда, очевидно, мы вправе сделать и обратное заключение, что в случае появления поверхностей, дающих эффект максимального блеска, причину его следует видеть в отчетливой текстуре травления, степень совершенства которой должна повышаться с повышением степени совершенства обычной текстуры металла.

В изложенном мы имеем законченное описание интересующего нас метода обнаружения текстуры травления на анодно-обработанной поверхности. Только для наиболее отчетливого ее выявления необходимо работать с поверхностью, приближающейся к поверхности монокристалла. В этом случае наибольшая точность ориентировки фигур травления даст и наибольший эффект блеска. Его наличие, а также большая или меньшая величина и будут являться критерием оценки текстуры травления.

Известно, что одним из способов приближения структуры поверхности поликристаллита к структуре квазимонокристалла является текстурирование. Таким образом, для проверки наших предположений о наличии текстуры травления мы и избрали случай анодного растворения текстурированного металла.

При проведении наших опытов необходимо было считаться и с тем, что структура поверхности поликристаллита будет определяться не только осью текстуры, но и реальной огранкой кристаллов, выходящих на поверхность определенными кристаллографическими элементами (6). К сожалению, проверенных данных о реальной огранке кристаллов различных металлов и металлических покрытий мы, видимо, не имеем, за немногими исключениями. К числу таких удачных исключений относится медь, которая и в компактных кусках и в электролитических покрытиях в основном состоит из октаэдров (7). В соответствии с этим большинство наших опытов, результаты которых публикуются в настоящей статье, поставлено с медью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ<sup>1</sup>

### 1. Анодное растворение меди

В качестве материала применялась прутковая медь. Последующая обработка образцов производилась различными приемами, обеспечивающими, по литературным данным, наибольшее текстурирование поверхности. Подготовленный образец подвергался анодному растворению в электролитической ванне, содержащей фосфорную кислоту уд. веса 1,55. Ванна имела рабочий объем равный 1 л. Катоды были изготовлены из свинца. Образец завешивался между двумя катодами на расстоянии 3 см. Режимы растворения указаны далее при описании соответствующих опытов.

Определение блеска (зеркального отражения) изучаемых образцов производилось на приборе типа рефлексометра с фотоэлементом (8). Блеск характеризовался условными относительными единицами. Точность измерений была вполне достаточной, так же как и воспроизводимость величин для образцов, полученных при определенном режиме.

#### Опыты с образцами в состоянии отжига

Отжиг образцов производился в атмосфере водорода или вакууме при 800°C в течение 4 часов. Образцы для исследования взяты в виде

<sup>1</sup> При участии А. Г. Можановой и А. А. Кузнецова.

цилиндриков длиной около 25 мм; они изготовлялись путем распила из медного прутка диаметром 10 мм. В целях текстурирования один конец образца ровно срубался зубилом. Полученный таким образом текстурированный торец обладал значительным блеском. Торцовая часть образца по месту распила сначала шлифовалась наждачной шкуркой различных номеров (до 000), а далее полировалась на фетровом круге с применением пасты ГОИ до блеска, равнозначного с жиривания и промывки подвергался анодному растворению в ванне указанного выше состава при следующем режиме: анодная плотность тока—100 А/дм<sup>2</sup>, температура ванны—25°C; напряжение 7 вольт. Через небольшие промежутки времени обработки образец извлекался из ванны, просушивался и поступал на измерение блеска. Результаты представлены на рис. 1.

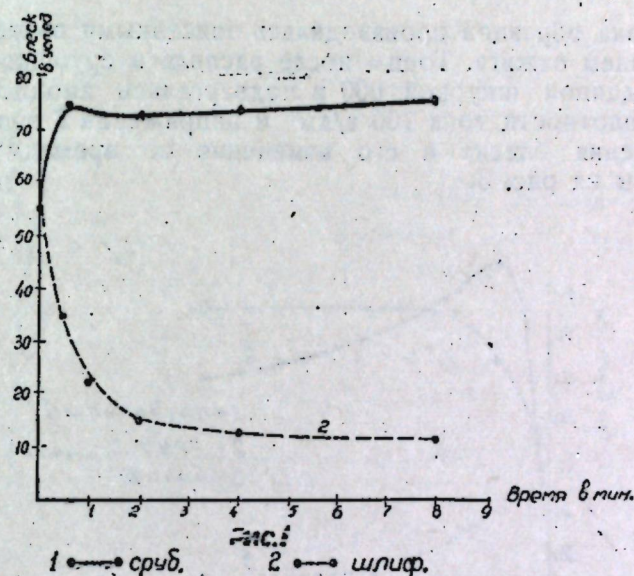


Рис. 1.

Как видно из рисунка, блеск поверхности нетекстурированного образца вначале быстро уменьшается (почти в 4 раза), а в дальнейшем, в пределах времени опыта (до 9 минут) остается практически постоянным. Визуальное наблюдение указывает на значительное растравливание поверхности образца.

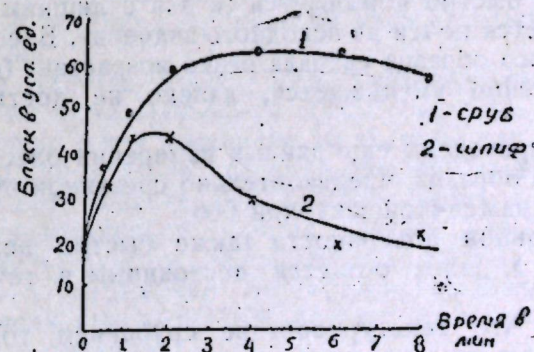


Рис. 2.



Блеск текстурированной поверхности вначале быстро повышается, а в дальнейшем остается почти постоянным. Если оба торца (и после распилки и после срубания) обработать наждачной шкуркой 000 и подвергнуть анодному растворению ( $D_A = 50$  А/дм<sup>2</sup>, напряжение 3,5 вольта), то результаты измерения блеска и его изменения во времени могут быть представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, в этих условиях блеск нетекстурированного торца вначале увеличивается (более чем вдвое), а далее уменьшается и через 6 минут достигает примерно своих прежних значений. Блеск текстурированной поверхности вначале быстро возрастает (более чем в 3 раза), а далее практически остается постоянным, в пределах времени опыта.

#### Опыты с образцами в состоянии поставки

Подготовка образцов производилась описанными выше приемами, за исключением отжига. Торцы после распила и срубания обрабатывались наждачной шкуркой 000 и подвергались анодному растворению при плотности тока 100 а/дм<sup>2</sup> и напряжении 7 вольт. Результаты измерения блеска и его изменения во времени обработки представлены на рис. 3.

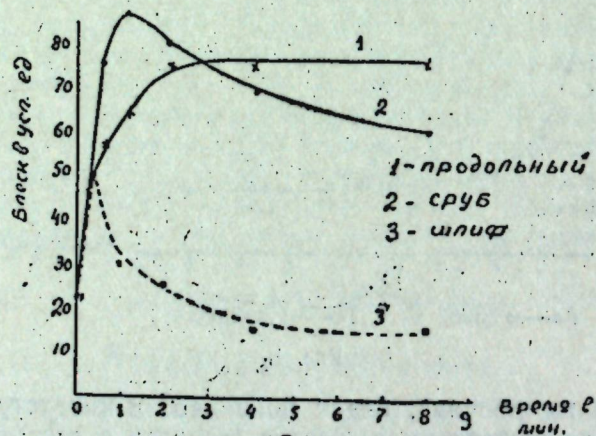


Рис. 3.

Как видно из рисунка, блеск поверхности нетекстурированного образца сначала быстро повышается (в два с лишним раза), а затем быстро уменьшается почти до исходного значения. Блеск поверхности текстурированного образца сначала резко возрастает (в четыре раза), а затем постепенно уменьшается, далеко не достигая исходных значений.

На рисунке приведены еще данные измерения блеска на продольной поверхности образца, предварительно срезанной на 3 мм и далее отшлифованной наждачной шкуркой 000.

Блеск продольной поверхности также быстро возрастает в три с лишним раза, а далее остается постоянным в течение времени опыта.

Убедившись, что текстурирование срубанием торца оказывает очень большое влияние на условия анодного растворения металла и именно в ожидаемом нами направлении, мы поставили перед собой задачу осуществить текстурирование другими возможными методами.

В соответствии с литературными данными (9) нами были выбраны следующие методы текстурирования: глубокая вытяжка, резание абразивами, давление, кручение и электролитическое осаждение.

#### Опыты с образцами, полученными глубокой вытяжкой

В качестве образцов, текстурированных глубокой вытяжкой, нами были использованы гильзы капсулей детонаторов. Отжиг образцов производился в вакууме при 800° С в течение 4 часов. Как текстурированные, так и отожженные образцы никакой предварительной обработки не подвергались.

Результаты измерения блеска и его изменения во времени представлены на рис. 4.

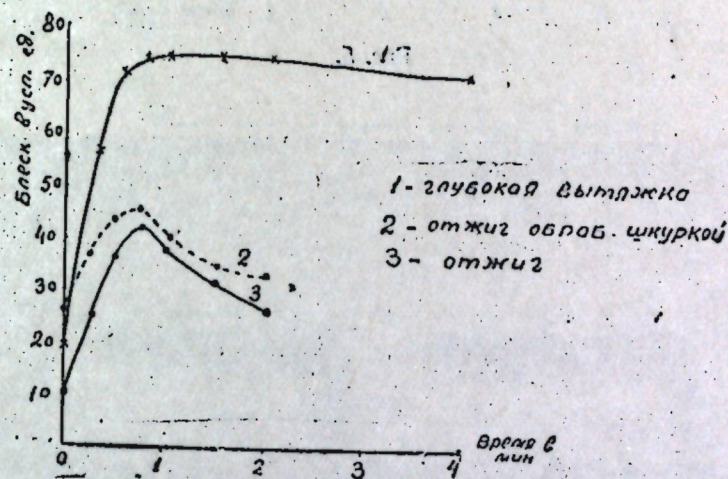


Рис. 4.

Как показывают приведенные результаты, текстурирование глубокой вытяжкой сильно влияет на анодную растворимость металла. Блеск текстурированной поверхности возрастает в пять раз и далее остается без изменения в течение времени опыта, в то время, как блеск отожженной поверхности вначале повышается, а затем быстро падает почти до исходных значений. Предварительная обработка отожженной поверхности шкуркой 000 в одном направлении обеспечивает некоторое повышение блеска поверхности после анодной обработки, но с течением времени он также снижается почти до прежних значений.

Аналогичная картина может быть зафиксирована и с помощью измерения фотометром Пульфриха (10). Результаты измерения диффузного отражения и его изменения во времени для образцов, обработанных в указанных выше условиях, представлены на рис. 5.

Как показывают приведенные данные, величина диффузного отражения текстурированного образца вначале резко уменьшается и продолжает уменьшаться и далее, но значительно меньше. Величина диффузного отражения нетекстурированного образца снижается во времени и медленнее и значительно меньше, а в дальнейшем остается постоянной.

Фотографии нетекстурированной и отожженной поверхности после анодной обработки изображены на рис. 6, из которого отчетливо видна разница в качестве поверхности.



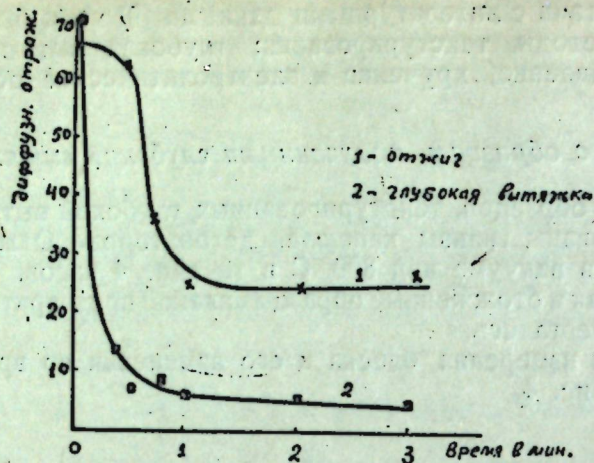


Рис. 5.

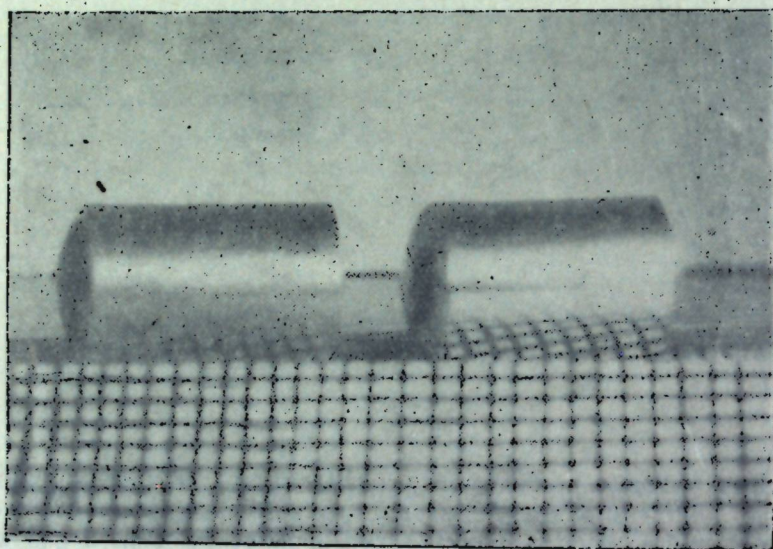


Рис. 6.

*Опыты с образцами, полученными резанием*

Образцы, текстурированные резанием абразивами, изготавливались из отожженной медной пластинки путем обработки наждачной шкуркой 000. Зашкуривание велось в одном направлении под определенным грузом переменное число раз. Результаты измерения блеска и его изменения во времени представлены на рис. 7.

Приведенные данные показывают, что текстурирование обработкой абразивами несомненно влияет на анодное растворение металла. Блеск текстурированной поверхности повышается с повышением степени обработки.

*Опыты с образцами, полученными давлением*

Образцы, текстурированные давлением, изготавливались из прутковой меди диаметром 22 мм, предварительно подвергнутой отжигу. В торцовую часть образца вдавливался стальной шарик диаметром

10 мм. Глубина лунки 5 мм. Перед анодным растворением поверхность образца обрабатывалась шкуркой 000. Фотография текстурированной (лунка) и нетекстурированной части поверхности после анодной обработки изображена на рис. 8, из которого отчетливо видна разница в качестве поверхности.

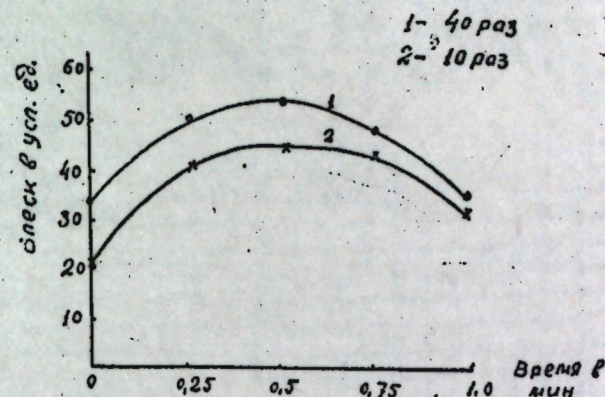


Рис. 7.

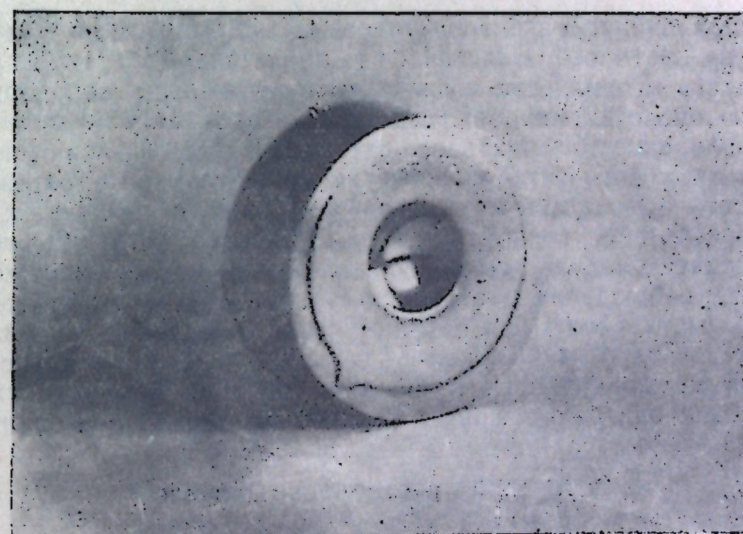


Рис. 8.

*Опыты с образцами, полученными кручением*

Образцы, текстурированные кручением, изготавливались из прутковой меди диаметром 10 мм. Пруток длиной в 150 мм из отожженного материала подвергался кручению до разрыва (17 оборотов). Вблизи места разрыва образец распиливался. Оба торца, текстурированный и нетекстурированный, обрабатывались шкуркой 000 и подвергались анодному растворению. Фотографии текстурированной и нетекстурированной поверхности после анодного растворения изображены на рис. 9, из которого отчетливо видна разница в качестве поверхности.



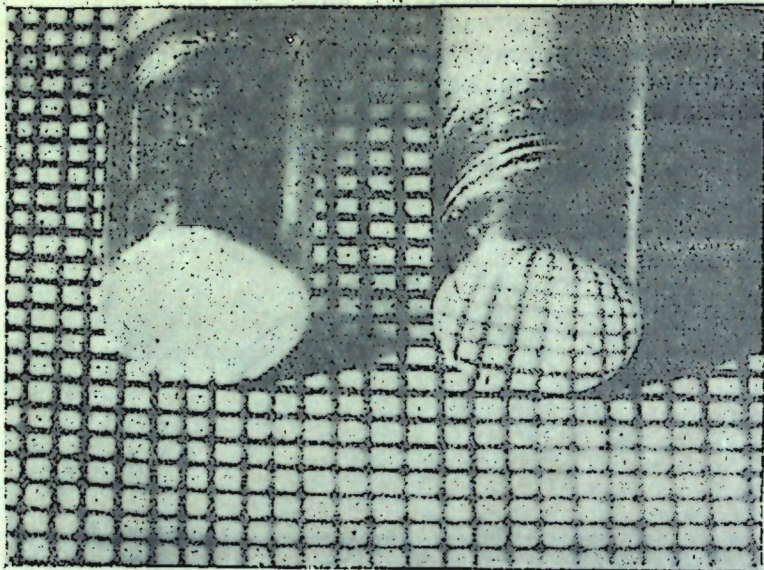


Рис. 9.

*Опыты с образцами, полученными электролитическим осаждением*

Текстурированные электролитические медные осадки получались следующим методом. Пластина из прокатанной меди тщательно полировалась механически и далее на нее осаждался никелевый слой толщиной около 12 микрон. Никелевый осадок подвергался механической полировке до зеркального блеска и выдерживался далее в 5% растворе хромового ангидрида. На такую тщательно подготовленную поверхность осаждалась медь из кислых ванн, с различным содержанием свободной серной кислоты. Известно (11), что текстура получающихся осадков тем совершеннее, чем кислее раствор. При визуальном наблюдении поверхность такого образца, подвергнутого анодному растворению при обычном режиме, во всех случаях имела следы травления и не обладала эффектом блеска. Но при рассмотрении той же поверхности в четырех (парно перпендикулярных) направлениях она обнаруживала явление максимального блеска.

**2. Анодное растворение латуни.**

В целях возможного расширения и уточнения полученных нами результатов были поставлены опыты анодного растворения текстурированной альфа-латуни. Образцы для исследования изготавливались из листовой латуни.

Очевидно, что материал в состоянии поставки был уже в значительной мере текстурирован прокаткой его в листы. Отжиг материала производился при температуре около 750°C в вакууме в течение 4 часов. Анодное растворение образцов производилось в ванне, содержащей фосфорную кислоту уд. веса 1,5. Плотность тока 50 А/дм<sup>2</sup>. Температура 25°C. Напряжение 4,5 вольта. Результаты измерения блеска и его изменений в процессе растворения представлены на рис. 10.

Приведенные результаты показывают, что блеск поверхности отожженной латуни в начале процесса несколько возрастает и далее остается постоянным в пределах времени опыта. Блеск исходной

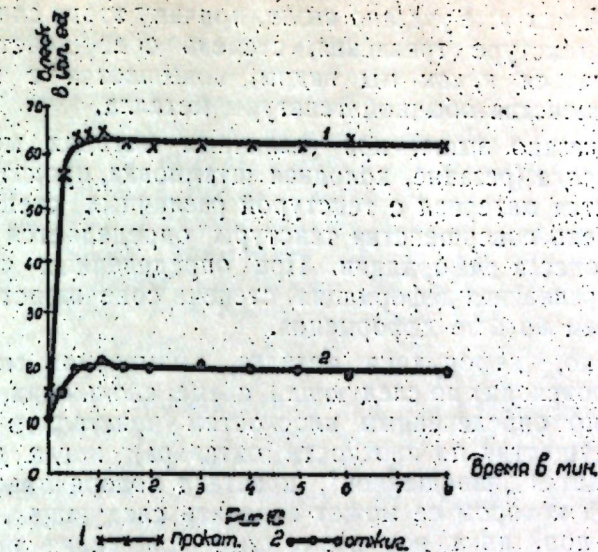


Рис. 10.

текстурированной поверхности почти в два раза выше исходной отожженной поверхности. В первые же моменты процесса он резко возрастает в три с лишним раза и далее остается постоянным в пределах времени опыта.

Влияние текстурирования отожженной поверхности на ее блеск представлен на рис. 11. Текстурирование производилось тремя методами: проскабливанием поверхности шабером, обработкой ее наждачным кругом и обработкой наждачной шкуркой.

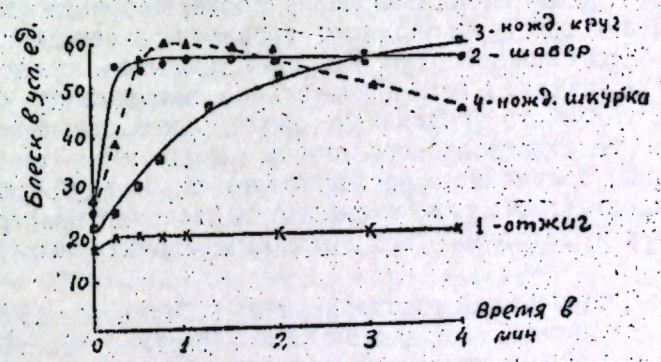


Рис. 11.

Как показывают данные, приведенные на рисунке, проскабливание шабером приводит к значительному возрастанию блеска поверхности, после анодного растворения так же, как и обработка ее наждачным кругом и наждачной шкуркой.

**Обсуждение полученных результатов**

Полученные результаты, как нам кажется, полностью подтверждают справедливость высказанного нами представления о структуре аноднообработанной поверхности металла, о наличии текстуры анодного травления. Во всех случаях анодного растворения текстурированной поверхности нами обнаружено значительное, а в ряде случаев даже и исключительное повышение степени блеска этой



поверхности. А как уже указано выше, причину этого следует видеть в отчетливой текстуре травления, степень совершенства которой должна повышаться и, как мы видим, повышается с повышением степени совершенства обычной текстуры металла.

Как уже указано выше, при различных методах механической обработки металла (резание, холодная штамповка, прокатка, вытяжка и др.) получается материал с текстурой различных степеней совершенства. Степень совершенства текстуры определяется характером и режимом процесса деформации. При определенных режимах деформации (направленная деформация) степень совершенства текстуры тем больше, чем больше деформация.

Как известно, деформация металла, вызываемая механической обработкой, происходит по следующей схеме: скольжение срезаемого металла идет по определенным плоскостям кристаллов (напр. для меди по преимуществу по плоскости октаэдра); когда данная плоскость оказывается „изношенной“, кристалл поворачивается в такое положение, при котором ее может заменить следующая. Так происходит до тех пор, пока все возможные положения не окажутся исчерпанными и кристалл отрывается. Таким образом, механическая обработка приводит к тому, что на поверхность „выходят“ определенные грани кристаллов. Степень совершенства ориентировки кристаллов (текстура) и глубина ее находятся в зависимости от характера процесса деформации.

Обработка срубанием обеспечивает текстурирование поверхности по оси октаэдра с текстурой высокой степени совершенства (12). Учитывая, что реальные кристаллы меди имеют форму октаэдра, мы должны принять, что поверхность срубленного торца будет выполнена гранями октаэдра, т.е. будет обеспечено максимальное упорядочение структурных элементов поверхности, необходимое для четкого проявления текстуры анодного травления и связанного с ней повышения блеска поверхности. Результаты опытов, представленные на рис. 1, и показывают нам значительное возрастание блеска поверхности срубленного торца, в то время, как блеск нетекстурированного или текстурированного очень мало и на очень малую глубину торца, полученного распиливанием с последующей шлифовкой и полировкой, быстро уменьшается за счет растравливания разнообразных и хаотично расположенных структурных элементов поверхности.

Если торец, полученный распиливанием, дополнительно обработать шкуркой, в результате чего достигается известное текстурирование поверхности, то это не замедлит сейчас же сказаться на результатах анодного растворения, о чем убедительно свидетельствуют данные, приведенные на рис. 2 и 3. Обработка шкуркой вначале повышает блеск поверхности, но не надолго, текстурирование шкуркой имеет относительно малую глубину и уже через 1—2 минуты текстурированный слой растворяется и начинается анодное травление хаотично расположенных структурных элементов.

Продольный срез медного прутка (в состоянии поставки) представляет текстуру протяжки с осью текстуры (13), параллельной оси протяжки. В этом случае на поверхность выходят грани октаэдра. При анодном растворении продольного среза мы не приходим к слоям металла с какой-либо иной осью текстуры или с хаотичным расположением кристаллитов. И в этом случае блеск, по достижении определенных значений, остается постоянным. Однако текстура протяжки оказывается менее совершенной, чем текстура сруба и поэтому блеск продольного среза после анодной обработки всегда ниже

блеска срубленного торца, как это и следует из данных, приведенных на рис. 3.

Глубокая вытяжка также является радикальным средством текстурирования. В этом случае на поверхность также, очевидно, выходят грани октаэдра и она обладает повышенной способностью к закономерному растворению. Кривые изменения блеска, представленные на рис. 4, показывают резкое увеличение коэффициента отражения в первую же минуту обработки. Поскольку глубина текстурированного слоя в данном случае весьма значительна и соизмерима с толщиной образца, то и блеск остается практически постоянным при анодной обработке в течение всего времени опыта. Отжиг уничтожает текстуру и снижает способность к закономерному растравливанию, а следовательно и к образованию блестящей поверхности. Обработкой шкуркой можно отчасти восполнить утерянную текстуру, но только отчасти и на небольшой промежуток времени травления, в соответствии с небольшой глубиной текстурирования резанием абразивами.

Без дальнейших подробных объяснений становятся понятными и закономерными результаты анодного растворения образцов, подготовленных резанием абразивами, давлением и кручением. Во всех этих случаях возникает текстура с осью, выводящей на поверхность нужные грани октаэдров. Особенно показательным является опыт с образцом, подготовленным кручением. В данном случае ось текстуры (111) параллельна продольному направлению кручения и, следовательно, необходимый нам выход плоскостей октаэдра на поверхность будет иметь место только в торцевой части образца, в чем мы и убеждаемся на основании данных рис. 9.

Особо необходимо остановиться на результатах опытов анодного растворения текстурированных электролитических медных осадков, полученных из кислых ванн. В данном случае кристаллы медного осадка представляют собою октаэдры с осью текстуры (001), направленной перпендикулярно плоскости электрода. Следовательно, кристаллы электролитического медного осадка выходят на поверхность катода телесными углами октаэдра. Совершенно очевидно, что после анодной обработки таких образцов их коэффициент отражения должен быть значительно ниже, чем коэффициент отражения механически текстурированных образцов, где поверхность выполнена плоскостями октаэдра. Результаты опытов, описанных выше, вполне подтверждают это положение. Однако кажущаяся растравленной при наблюдении в одном направлении поверхность аноднообработанного медного электролитического осадка, при наблюдении под некоторыми углами, должна обнаруживать явление максимального блеска. Это будут, очевидно, те углы, которые отвечают углам наклона плоскостей октаэдра. И очевидно, что таких углов должно быть четыре в двух взаимно перпендикулярных направлениях. И это предположение также полностью оправдывается опытами, результаты которых изложены выше и которые являются по нашему мнению решающими для развиваемой теории.

Подводя итоги обсуждения описанного выше экспериментального материала можно сформулировать одно общее заключение. Теперь совершенно очевидно, что подбор условий анодного растворения металла для получения какого-нибудь одного определенного результата, например, максимально блестящей поверхности, зависит от большей или меньшей кристаллографической однородности этой поверхности. Чем более кристаллографически однородна поверхность, тем шире так называемый рабочий интервал условий, в котором получается желательный результат. И, наоборот, чем большее число



разнообразных кристаллографических элементов выходит на поверхность, тем уже становится диапазон условий получения необходимого результата, т. к. условия поляризации на различных кристаллографических гранях и других элементах могут очень резко отличаться и подобрав необходимый режим для некоторых из них, в отношении других мы окажемся в совершенно неподходящих условиях. Кристаллографически однородная поверхность менее чувствительна к изменениям режима, чем кристаллографически неоднородная.

Таким образом, мы можем сформулировать первое правило процесса электродекристаллизации металла: направление электродекристаллизационного процесса определяется степенью кристаллографической (физической) однородности поверхности, подвергнутой анодному растворению.

Изложенный выше экспериментальный материал достаточно убедительно иллюстрирует и обосновывает это правило.

### Выводы

1. Разработан прием экспериментального доказательства наличия текстуры травления на поверхности металла, подвергнутого анодному растворению.
2. Показана исключительная роль текстурирования металла в процессе его анодного растворения.
3. Сформулировано общее правило, определяющее направление процесса анодного растворения металла, как процесса его электродекристаллизации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Труды второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, стр. 80. 1949.
2. Г. С. Воздвиженский. ДАН. 59. 9. 1587 (1948).
3. Г. С. Воздвиженский. ЖТФ. 3 (1948).
4. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. ДАН. 65. 5. 697 (1949).
5. Г. Тамман. Металловедение, стр. 118. 1935.
6. К. М. Горбунова. Изв. АН С. Х. 5—6. 1175 (1938).
7. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела, I, стр. 30. 1937.
8. Шмальц. Качество поверхности.
9. Глокер. Рентгеновские лучи и испытание материалов. 1932, стр. 300. Шмид и Воас. Пластичность кристаллов, стр. 266. 1931.
10. В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов, стр. 48. 1947.
11. С. М. Кочергин. ЖТФ. 16. 1325 (1946).
12. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела, т. III, стр. 289. 1944.
13. Ч. С. Баррет. Структура металлов. Металлургиздат. 1948.

А. Ш. ВАЛЕЕВ

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИРОВКА МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

(Должено на научно-техническом совещании, созванном Татнитомаш в апреле 1949 г.)

Электролитическая полировка металлов с каждым годом получает все большее и большее применение в металлообрабатывающей промышленности. В ряде случаев она успешно заменяет механическую полировку. Но перед производителями на пути ее внедрения встает ряд препятствий и трудностей. Перечислим некоторые из них:

1. Отсутствие универсального электролита, в котором полировалось бы большинство металлов. Каждый металл или сплав требует дифференцированного подхода к выбору электролита и режима полировки. Это обстоятельство вызывает необходимость установления нескольких полировочных ванн для полировки разных металлов.

2. Необходимость применения высоких плотностей тока от 25 до 100 А/дм<sup>2</sup> и иногда выше. Это обстоятельство сильно затрудняет производственное использование метода. Полировка крупных деталей, изделий и листового материала требует тысяч ампер, что требует установления машин постоянного тока высокой мощности. Использование машин, применяемых обычно в гальванических цехах, затруднено, так как они не удовлетворяют требованиям не только по мощности, но и по напряжению. Даже в случае применения электролитов с малым сопротивлением, напряжение на клеммах полировочной ванны достигает 25 вольт, тогда как в гальванических цехах обычно устанавливаются машины на 6 и на 12 вольт.

Применение высоких плотностей тока делает, кроме того, процесс трудновоспроизводимым, т. к. при высоких плотностях тока толщина пленки продуктов анодного растворения бывает неодинакова на разных участках полируемой поверхности. Контроль процесса полировки при высоких плотностях тока очень затруднителен. В особенности это касается ответственных деталей с малыми допусками. Заманчивая быстрота процесса становится в этом случае препятствием, т. к. незначительная передержка деталей в ванне ведет к браку. То же самое имеет место при полировке гальванических покрытий. Толщина последних не превышает 20 мк и в практике довольно часты случаи снятия всего осадка.

3. Необходимость высоких плотностей тока в большинстве случаев вызывается тем, что электролит бывает в той или иной мере химически активным к полируемому металлу. Последнее обстоятельство накладывает дополнительные трудности на технологическое



оформление процесса. Успех полировки часто решает быстрота погружения отполированного объекта в промывную ванну. Промедление с промывкой приводит к тому, что отполированная поверхность успевает потускнеть от действия электролита после выключения тока.

4. За редким исключением электролиты не являются долговечными. Они выходят из строя за счет химических изменений, сопровождающих электролиз и чаще всего в результате накопления в жидкости ионов полируемого металла. Электролиты бывают долговечными лишь в том случае, если перешедший в раствор металл осаждается на катоде или выпадает на дно ванны в виде шлама.

Перечисленные обстоятельства подсказывают необходимость изыскания метода электролитической полировки металлов при низких плотностях тока и об изыскании универсального электролита, в котором полировалось бы большинство металлов; нужно, чтобы электролит был химически неактивен по отношению к металлам и чтобы он был по возможности долговечен.

Полировка при низких плотностях тока не является новостью. В литературе можно встретить указания на случаи полировки при достаточно низких плотностях тока. Например, медь и латунь можно полировать в ортофосфорной кислоте удельного веса 1,55 при температуре  $t = 15^\circ\text{C}$  и при анодной плотности тока  $d_a = 1,5 \text{ А/дм}^2$  (1); некоторые легированные стали можно полировать в смеси фосфорной кислоты с глицерином состава:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ —42%, глицерина 47%, воды 11%, при температуре  $t = 30$ — $40^\circ\text{C}$  и при  $d_a = 2$ — $3 \text{ А/дм}^2$  (2); углеродистую сталь С—40 можно полировать в смеси:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ —74%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —16%,  $\text{CrO}_3$ —6%,  $\text{H}_2\text{O}$ —4%, при  $T^\circ = 80^\circ\text{C}$  и при  $d_a = 5 \text{ А/дм}^2$  (3). Но эти случаи являются единичными, а электролиты не являются универсальными. Более или менее универсальными являются электролиты, состоящие из хлорной кислоты и уксусного ангидрида, но эти электролиты не нашли промышленного применения из-за дефицитности материалов и опасности в обращении с хлорной кислотой. Кроме того, эти электролиты требуют значительных плотностей тока (20  $\text{А/дм}^2$  и выше) и высоких напряжений (50 вольт и выше). По литературным данным электролиты, состоящие из серной и лимонной кислот, являются достаточно долговечными, но они применимы только для полировки некоторых черных металлов и так же требуют значительных плотностей тока.

Нами была поставлена задача найти такой электролит и такой режим полировки, которые бы отвечали указанным выше требованиям.

При постановке опытов за основу были приняты следующие известные факты:

1. Фосфорная кислота входит в качестве компонента во многие электрополировочные электролиты, а некоторые металлы и сплавы (медь, латунь, алюминий и др.) полируются в одной фосфорной кислоте без добавок. Из электролитов, имеющих промышленное значение, наиболее универсальными являются электролиты на основе фосфорной кислоты.

2. Введение хромового ангидрида в состав электролита в большинстве случаев приводит к получению высокого блеска при полировке (полировка сталей, алюминия и его сплавов в смесях фосфорной, серной и хромовой кислот или фосфорной и хромовой кислот).

3. Снижение необходимой для полировки анодной плотности тока может быть осуществлено при применении электролита высокой концентрации. Этот вывод можно сделать из расположения поляри-

зационных кривых, полученных В. И. Лайнером и В. П. Смирновой (4) при полировке меди в растворах фосфорной кислоты: чем концентрированнее раствор фосфорной кислоты, тем при более низкой плотности тока наступает скачок анодного потенциала (горизонтальный участок поляризационной кривой, где идет полировка).

Беря за основу фосфорную кислоту и вводя различные добавки (органические и неорганические кислоты, различные окислители и восстановители, ингибиторы и др.) в различных пропорциях, варьируя плотность тока, температуру и полируя различные металлы и сплавы нам удалось установить, что наиболее универсальный электролит может быть получен насыщением расплавленной стопроцентной фосфорной кислоты хромовым ангидридом при  $t = 80$ — $100^\circ\text{C}$ . При этом может быть растворено до 12% хромового ангидрида к общему весу смеси. Получается практически безводная фосфорно-хромовая смесь. Наличие до 2% воды не оказывает существенного влияния на качество электролита.

Таким образом, состав предлагаемого электролита следующий:

Ортофосфорной кислоты	86—88%
Хромового ангидрида	12%
Воды	0—2%

Режим полировки:

Температура	$50^\circ\text{C}$
Анодная плотность тока	5—10 $\text{А/дм}^2$
Напряжение на клеммах при расстоянии между электродами = 5 см	3—4 в
Время полировки	30 минут

В этом электролите и по такому режиму полируется большинство металлов. Нами отполированы следующие металлы и сплавы: "армко" — железо, углеродистые стали марок С-10, С-20, С-40, С-50-у-8, легированные стали 18 ХН4ВА, 50 ХФА и другие; нержавеющей стали, чистая медь, латунь, бронза, никель, монетный сплав (Cu—Ni), чистый алюминий, дюралюмины марок Д-1, Д-3 и Д-16).

Большинство из этих металлов (железо, стали, медь и ее сплавы) полируется только при интенсивном перемешивании электролита; без перемешивания идет травление. Мы применяли вращающийся анод. Это дает возможность легко получить необходимую интенсивность и равномерность перемешивания. Этот факт говорит о том, что скопление продуктов анодного растворения около анода в процессе электролиза не способствует полировке, как это часто бывает, а мешает ей. Полировка наступает только в том случае, если эти продукты рассеиваются перемешиванием.

Анодные продукты могут быть рассеяны не только механическим перемешиванием, но и естественной диффузией. Скорость же диффузии падает с повышением вязкости среды. Вязкость нашего электролита велика, потому скорость диффузии анодных продуктов в нем должна быть мала. Следовательно, для того, чтобы анодные продукты успевали диффундировать в раствор, нужно уменьшить скорость растворения, т. е. вести процесс при возможно малых плотностях тока.

Действительно, опыты показали, что без перемешивания можно те же металлы полировать при плотности тока  $d_a = 1 \text{ А/дм}^2$ ; повышение ее приводит к растравливанию. Но такая низкая плотность тока сильно замедляет процесс (до 2-х часов). Коэффициент диффузии возрастает с температурой. Значит, повышение температуры должно дать возможность полировать при более высоких плотностях тока



без перемешивания. И действительно, при температуре 75—80°C те же металлы могут быть отполированы при плотностях тока 2—2,5 А/дм<sup>2</sup>; продолжительность полировки при этом 30—60 мин. Напряжение на клеммах ванны при небольших расстояниях между электродами 2—2,5 в.

Это обстоятельство может, с нашей точки зрения, открыть широкие перспективы в области применения электрополировки, т. к. указанный режим очень похож на режим нанесения гальванических покрытий. Следовательно, полировку можно было бы вести в обычных ваннах, применяемых в гальванотехнике и питаемых от машин, имеющих в гальванических цехах. Так как не требуется особо жестких контактов для поддержания высокой плотности тока, то можно было бы использовать те же подвески, которые применяются в гальванотехнике. Все оборудование гальванических цехов без реконструкции могло бы быть использовано для электрополировки.

Вышеописанный электролит отвечает многим, перечисленным выше, требованиям. Он является, прежде всего, в достаточной степени универсальным: очень многие металлы и сплавы, встречающиеся в практике металлообработки, в нем хорошо полируются. Нет, следовательно, необходимости иметь несколько ванн для полировки различных металлов.

Особенно удобной для производителей является возможность одновременного полирования в этом электролите нескольких металлов и сплавов. Например, медь, латунь, бронза, никель, монетный сплав, низкоуглеродистые и нержавеющие стали могут быть отполированы вместе. Это дает возможность вести процесс полировки непрерывно, т. е. по мере достижения необходимой степени полировки отдельные детали могут быть извлечены из ванны и заменены другими; изготовленными из любого металла или сплава, важно только соблюдать постоянство площади полируемых поверхностей. Можно полировать детали, состоящие из разных металлов (например, стальные шестерни с бронзовыми втулками и т. п.).

В разработанном процессе значительно облегчается контроль за ходом полировки; процесс идет сравнительно медленно (почти так же, как обычные гальванические процессы), потому нетрудно через определенные промежутки времени вынимать детали из ванны и просматривать их. Электролит при этих условиях не оказывает на металлы травящего действия. Отполированные детали после выключения тока могут быть оставлены без вреда на некоторое время в электролите. Это очень облегчает перенос деталей из полировочной ванны в промывную и уменьшает расход электролита на унос с деталями, т. к. не ограничивается время на стекание электролита с деталей.

Все сказанное позволяет считать, что электрополировочная ванна может быть включена в общий поток гальванических ванн, т. к. не представляется необходимым производить демонтаж подвесок с деталями перед гальваническим процессом или после него.

В разработанном процессе полировка идет при низких напряжениях за счет снижения сопротивления анодной пленки.

Электролит является долговечным. Избыток растворенного металла выпадает на дно ванны в виде шлама. В растворе поддерживается допустимая концентрация ионов растворенного металла. Истощение электролита возможно лишь за счет перехода шестивалентного хрома в трехвалентный. Лучше всего предотвратить этот переход отделением катода от анода пористой перегородкой. Если работать без диафрагмы, то электролит следует время от времени регенерировать по описанному в литературе методу (5).

Выше были описаны два крайних случая: полировка при достаточно интенсивном перемешивании (с применением вращающегося анода) при плотностях тока 5—10 А/дм<sup>2</sup> и полировка без перемешивания при повышенной температуре при плотностях тока 2—2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Разумеется, можно использовать, например, такие комбинации, как полировка при средних температурах (около 50°C) со слабым перемешиванием, например, сжатым воздухом при плотностях тока 2—3 А/дм<sup>2</sup> или полировка при высоких температурах (около 80°C) также со слабым перемешиванием при плотности тока около 5 А/дм<sup>2</sup>.

### Составление электролита и уход за ним

Для составления электролита следует брать стопроцентную фосфорную кислоту, расплавлять подогреванием, после чего добавлять необходимое количество хромового ангидрида. Растворение ведется при нагревании при  $t = 80\text{--}100^\circ\text{C}$  (2—3 часа). После полного растворения  $\text{CrO}_3$  электролит готов к употреблению. Он не требует предварительной проработки. При отсутствии стопроцентной фосфорной кислоты имеющийся водный раствор кислоты следует упаривать при  $t = 100\text{--}120^\circ\text{C}$  до удельного веса 1,86—1,88.

Электролит имеет тенденцию к поглощению влаги и разжижению. Увлажнение происходит при долгом стоянии в открытом сосуде при комнатной температуре. При рабочей температуре ванны этого не бывает.

При разжижении электролита следует упаривать при  $t = 80^\circ\text{C}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер „Электролитическая полировка и травление металлов“, стр. 104, 1947.
2. Л. Я. Попилов „Электрополировка металлов“, стр. 46, 1947.
3. Там же, стр. 56.
4. „Технология цветных металлов и сплавов“. Сборник Научн. Трудов № 18 МИЦМиЗ, стр. 133, 1947.
5. Л. Я. Попилов „Электрополировка металлов“, стр. 57, 1947.



В. А. ДМИТРИЕВ

### РОЛЬ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И ОРИЕНТАЦИИ ЗЕРЕН В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

Изучению процесса электролитической полировки металлов посвящено значительное число работ. Достаточно указать на монографии П. А. Жаке (1), Л. Я. Попилова (2), В. И. Лайнера (3).

Первые данные по теории процесса предложены П. А. Жаке, который объясняет выравнивание шероховатой поверхности металла образованием на ней вязкой жидкой пленки.

Эта пленка накапливается во впадинах металла и защищает их от растравливания, тогда как выступающие части защищены этой пленкой значительно меньше и по этой причине легче растворяются.

Позднее были выдвинуты новые представления о механизме анодного растворения металлов и в частности, о механизме электролитической полировки, как процессе электродекристаллизации (4). Согласно этих представлений процесс сглаживания поверхности при анодном растворении объясняется спецификой физико-химической природы поверхности металла и различием в скоростях растворения отдельных элементов поверхности. Таким образом, при анодном растворении металла происходит выявление так называемой текстуры растворения.

Ведущим процессом при электрополировке является микро-и субмикроскопическое травление поверхности металла и первоочередное растворение наиболее активных ее элементов.

Эти представления много шире и глубже представлений Жаке.

Нельзя объяснить процесс полировки металла существованием только вязкой пленки и не принимать во внимание физико-химические свойства поверхности металла.

Необходимо подчеркнуть, что физико-химические свойства поверхности металла неразрывно связаны со свойствами той среды, в которой он находится.

В одних условиях мы будем иметь одни наиболее активные элементы поверхности, в других условиях на той же поверхности, другие и соответственно этому геометрия поверхности металла после анодной обработки током может быть различной. Предлагаемый ниже экспериментальный материал подтверждает сказанное.

В большинстве случаев процесс электролитической полировки сопровождается выделением газообразного кислорода. Газовыделение, очевидно, должно оказывать влияние и на ход процесса и на состояние поверхности. Систематических исследований по выяснению роли газовыделения не производилось. Есть только отдельные наблюдения, показывающие, что прилипающие пузырьки газа создают питтинг, экранируя поверхность (5).



При электролитической полировке алюминия Жаке (6) и др. исследователи наблюдали образование небольшой глубины рисок, преимущественно на нижней стороне наклоненного образца.

Жаке считает, что эти риски образуются при движении пузырьков газа по нижней стороне наклоненного образца. Он изучал влияние выделяющегося газа на образование таких рисок в зависимости от положения образца и пришел к выводу, что максимальное количество рисок образуется при наклоне образца на 30—60°.

Нами была поставлена задача более детального исследования роли выделяющегося кислорода. Эта роль может быть различной.

Выделяющийся газообразный кислород может влиять на состояние анодно обработанной поверхности благодаря ее экранировке.

В зависимости от условий ведения процесса и состояния металла результат этой экранировки может быть различным.

С увеличением плотности тока меняются условия формирования пузырьков газа, а это, очевидно, скажется на состоянии анодно обработанной поверхности, на ее геометрии. Состояние металла, его нагартовка или отжиг также должны оказать влияние на условия образования и формирования пузырьков газа.

Кроме того, выделяющийся кислород будет вызывать перемешивание электролита и тем больше, чем интенсивнее происходит газовыделение.

Выделяющийся кислород может также оказывать и химическое воздействие на обрабатываемый металл. Это воздействие заключается в окислении металла, которое происходит на определенных стадиях образования и выделения кислорода.

Нами были поставлены также опыты по выяснению роли различной ориентации зерен на способность металла электрополироваться.

По этому вопросу очень мало конкретных данных.

При рассмотрении вопроса микрорельефного травления Попилов (7) обращает внимание на то, что неоднородность обработки (электрополировки) вызывается различной ориентировкой выходящих на поверхность кристаллографически различных граней и различной их травимостью.

Однако он не пытается объяснить эти наблюдения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по выяснению роли газовыделения проводились на образцах из листовой меди, находящейся в состоянии холодной прокатки и в состоянии отжига. Отжиг образцов производился в вакууме при температуре 900° С в течение 4-х часов.

Электролитом служила фосфорная кислота уд. веса 1,5, температура электролита 20—30° С. Электролизер представлял собой прямоугольную стеклянную ванну емкостью 300 см<sup>3</sup>.

Расстояние между анодом и катодом 10 см. Катоды медные. Опыты проводились с перемешиванием и без перемешивания электролита. Для интенсивного перемешивания электролита применялась специальная мешалка.

С целью выяснения специфического действия выделяющегося газообразного кислорода были проведены опыты, когда анод омывался чистым кислородом, озонированным кислородом и углекислым газом. Для опытов с подводкой к аноду газов применялся стеклянный капилляр, который позволял подводить газ непосредственно к поверхности анода.

Для обеспечения наиболее полного омывания анода газом, он был расположен под небольшим углом к вертикали,

Для опытов с анодным растворением различно ориентированных зерен образцы изготовлялись из отожженной при 900° С прутковой меди толщиной  $d = 10$  мм

Растворению подвергалась только торцовая часть образца, все другие стороны были защищены бакелитовым лаком.

Обрабатываемая поверхность находилась в горизонтальном положении. Катод помещался сверху. В центральной части катода имелось отверстие, через которое можно было наблюдать состояние обрабатываемой поверхности при помощи бинокулярного микроскопа.

#### Опыты с омыванием анода газом

Проводилось две серии опытов: 1) при определенной плотности тока изменялась интенсивность подачи газа на поверхность анода; 2) при постоянной интенсивности омывающего тока газа изменялась плотность тока.

При обычном способе ведения процесса — без перемешивания или какого-либо другого вмешательства, можно наблюдать следующие явления на медном аноде. (Табл. 1).

Анодное растворение меди без перемешивания электролита

Таблица 1

№№ п. п.	Плотность тока в А/дм <sup>2</sup>	Продолж. обработки током в мин.	Состояние поверхности	Примечание
1	от 1 до 2	5—10	Выявляется микроструктура	Газовыделения нет
2	от 1 до 2	30—40	Выявляются фигуры травления	тоже
3	от 2,5 до 3,0	5—20	Происходит электрополировка отожженной и прокатанной меди	
4	от 3,0 до 35,0	5—20	Растравлив. поверхности	Процесс сопровождается выделением кислорода
5	от 40 до 100,0	1—5	Прокатанная медь полируется, отожженная частично растравливается	

Из таблицы 1 видно, что с повышением плотности тока характер поверхности изменяется. В отсутствие газовыделения может происходить выявление микроструктуры, фигур травления или электрополировка независимо от того отожжен или прокатан металл.

При увеличении плотности тока от 3 А/дм<sup>2</sup> и выше процесс анодного растворения сопровождается выделением на аноде кислорода.

Если анодом служит прокатанная медь, то может иметь место либо растравливание поверхности (при плотности тока от 3 до 35 А/дм<sup>2</sup>) либо полировка, когда плотность тока выше 35 А/дм<sup>2</sup>. Если анодом служила отожженная медь, то происходит растравливание в широком диапазоне плотностей тока.

В таблице 2 представлены результаты опытов, когда при постоянной плотности тока изменялась интенсивность подачи газа на анод.

При плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> на аноде происходит сравнительно слабое газовыделение, и его поверхность покрывается сплошным слоем пузырьков газа. Постепенно укрупняясь, пузырьки газа время от времени отрываются от поверхности вертикально расположенного анода.

При плотности тока выше 10 А/дм<sup>2</sup> газовыделение становится бурным и омывание анода посторонним газом не дает какого-либо эф-



Таблица 2

№№ п. п.	Плотность тока в А/дм <sup>2</sup>	Интенсивность подачи газа в литр/мин	Состояние поверхности
1	5	0,25	Растравливание
2	5	1,0—2,0	Полировка
3	5	3,0—4,0	Растравливание и выявление микро-структуры
4	10	0,25	Растравливание
5	10	1,0—2,0	Растравливание
6	10	3,0—4,0	Полировка

фекта и поэтому опыты были проведены при плотности тока 5 и 10 А/дм<sup>2</sup>. Из таблицы 2 видно, что при изменении интенсивности подачи газа на анод может быть получено различное состояние поверхности.

При небольшой подаче газа происходит растравливание, при некоторой средней подаче газа происходит полировка, а при интенсивной—растравливание и выявление микроструктуры.

Во второй серии опытов (таблица 3) изменялась плотность тока, а интенсивность подачи газа на анод оставалась постоянной.

Подача газа 2 литр/мин.

Таблица 3

№№ п. п.	Плотность тока в А/дм <sup>2</sup>	Состояние поверхности		
		Кислород	Озонированный кислород	Углекислый газ
1	1	Выявление микроструктуры	Выявление микрострукт.	Выявление микрострукт.
2	2	Растравливание	Растравливание	Растравлив.
3	5	Полировка	Полировка	Полировка
4	10	Растравливание	Растравливание	Растравлив.
5	20	Растравливание	Растравливание	Растравлив.

Из таблицы видно, что с изменением плотности тока при постоянной подаче газа на анод происходит выявление микроструктуры, растравливание или полировка.

Какого-либо специфического влияния кислорода, озонированного кислорода или углекислого газа не наблюдается.

#### Опыты с механическим удалением пузырьков газа

Пузырьки выделяющегося на аноде кислорода удалялись при помощи волосяной кисточки, скребком из изолированной проволоки и, наконец, путем интенсивного перемешивания электролита.

Если процесс анодного растворения проводить при плотности тока от 3 до 8 А/дм<sup>2</sup>, а выделяющийся кислород удалять кисточкой, или каким-либо другим способом, мы получим электрополированную поверхность.

В этом случае так же, как и при омывании анода газом, полировке поддается прокатанная и отожженная медь.

При увеличении плотности тока до 6—8 А/дм<sup>2</sup> для удаления пузырьков газа приходится делать очень частые смахивающие движения.

Это, в свою очередь, вызывает экранирование поверхности и нарушение процесса полировки.

При перемешивании электролита и плотности тока 4—5 А/дм<sup>2</sup> можно было получить различные результаты.

При слабом перемешивании, когда пузырьки газа не отрываются от анода, поверхность получается растравленной. При некоторой средней интенсивности перемешивания, когда пузырьки кислорода отрываются от поверхности анода, может быть получена полированная поверхность.

При очень интенсивном перемешивании вновь начинается растравливание и выявление микроструктуры.

#### Анодное растворение различно ориентированных зерен

Выше уже указывалось, что при низких плотностях тока полировка поддается как прокатанная (текстурированная), так и отожженная (не текстурированная) медь.

Чтобы выяснить значение различной ориентации зерен на их полируемость были проведены следующие опыты. Образцы отожженной меди травились в 10—20% растворе персульфата аммония в течение 15—20 мин.

Благодаря тому, что различно ориентированные зерна травятся с различной скоростью, становится возможным выявить зерна различной ориентации.

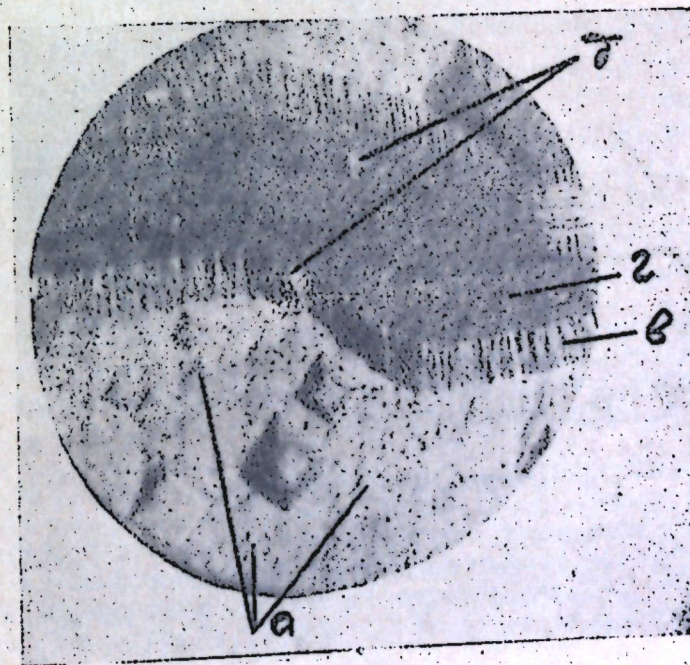


Рис. 1.

На рис. 1 представлена микрофотография медного образца после травления в персульфате аммония. Светлый участок поверхности выполнен плоскостями октаэдра. В участках (а) отчетливо видны



плоскости октаэдра в форме треугольников. В средней части фотографии находится уступ, состоящий из пачек так называемых двухмерных зародышей (б).

Участок (г) выполнен телесными углами октаэдра. В участках (д) отчетливо видны телесные углы октаэдра.

Подготовленный таким образом образец анодно обрабатывался при плотности тока  $2,5-3 \text{ А/дм}^2$ .

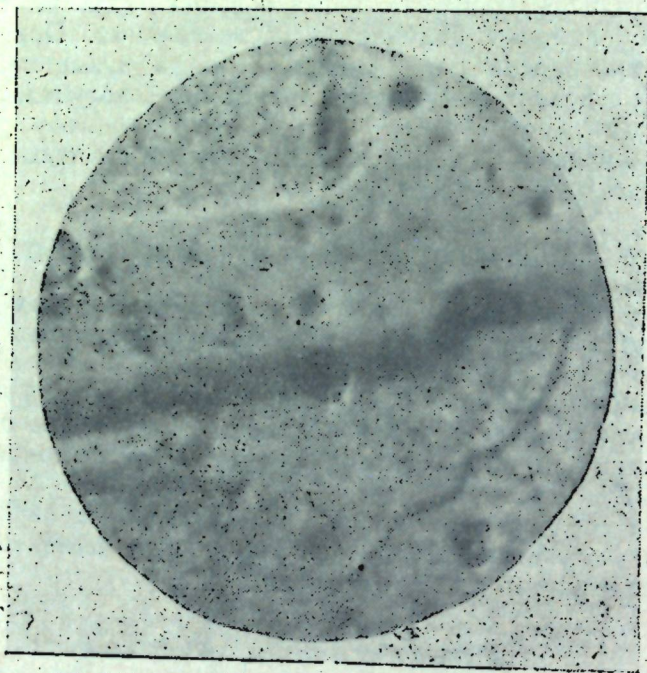


Рис. 2.

На рис. 2 представлена микрофотография предыдущего образца после анодной обработки при  $Da = 3 \text{ А/дм}^2$  в течение 5 мин.

В результате такой обработки получается поверхность, имеющая зеркальный блеск.

Все выступающие части кристаллитов становятся как бы оплавленными.

При рассмотрении такой поверхности в микроскоп не удается обнаружить какого-либо различия в характере травления поверхности различно ориентированных зерен. Все участки поверхности гладки и имеют зеркальный блеск.

### Обсуждение результатов

Проведенное исследование позволило достаточно отчетливо выявить влияние газообразного кислорода, выделяющегося при анодном растворении меди, а также влияние жидкой анодной пленки и различной ориентации зерен.

При плотности тока  $2,5-3,0 \text{ А/дм}^2$  у поверхности анода образуется тонкий слой так называемой жидкой пленки, которая постепенно стекает с анода. При этих условиях, в отсутствие газовой выделения идет процесс выравнивания поверхности, т. е. электрополировка.

Если путем перемешивания устранить эту пленку, то начинается растравливание металла с выявлением микроструктуры.

Если перемешивание прекратить, то вновь начинается электрополировка.

Известно, что обычный метод выявления микроструктуры, применяемый в металлографии, основан на способности различных граней кристалла растворяться с различной скоростью. Известно также, что одни реактивы выявляют преимущественно границы зерен, другие выявляют фигуры травления внутри самого зерна.

При анодном растворении меди по режиму электрополировки не происходит выявления микроструктуры. Наоборот, если микроструктура была выявлена при работе по другому режиму анодного растворения или каким-либо другим способом, то в результате электрополировки она устраняется.

Следовательно, при определенной плотности тока могут быть созданы такие условия, при которых обеспечивается наиболее равномерное растворение отдельных плоскостей кристалла.

Если взять отожженную медь, где кристаллиты дезориентированы, а затем механически отполировать ее тонкими абразивами с минимальным нажимом так, чтобы не вызвать деформации на сколь угодно значительную глубину, а затем анодно обработать по режиму электрополировки при низкой плотности тока, мы получим электрополированную поверхность. Однако следует указать, что при наличии различно ориентированных кристаллитов трудно обеспечить условие равномерного растворения.

Когда металл текстурирован и имеет место преимущественная ориентация кристаллов, создаются наиболее благоприятные условия равномерного растворения отдельных плоскостей кристаллита.

В этом случае легче обеспечиваются условия электрополировки.

Такие условия создаются при достаточной поляризации анода, которая сопровождается, в данном случае, образованием жидкой анодной пленки.

Если устранить поляризацию, а следовательно и пленку, струей газа или перемешиванием электролита мы нарушим условие наибольшей равномерности растворения, в результате чего произойдет выявление микроструктуры или растравливание.

Для того, чтобы происходила электрополировка при низких плотностях тока, при наличии газовой выделения, необходимо создать такие условия, при которых выделяющийся кислород не будет задерживаться на отдельных участках поверхности больше чем на других.

При малых плотностях тока, когда выделение кислорода происходит с небольшой интенсивностью, устранение пузырьков газа было осуществлено при помощи соответствующего омывания анода газом, перемешиванием электролита или удалением пузырьков газа кисточкой.

Если интенсивность перемешивания больше номинальной и вместе с газом удаляется жидкая пленка — начинается процесс растравливания.

При больших плотностях тока (выше  $35 \text{ А/дм}^2$ ), когда имеет место бурное газовыделение, газ как бы смывает сам себя, пузырьки выделяющегося кислорода не имеют возможности долго задерживаться на поверхности металла и полировка вновь становится возможной.

Тот факт, что при высоких плотностях тока отожженная медь полируется значительно хуже, а в ряде случаев и совсем не полируется, свидетельствует о том, что при высоких плотностях тока механизм полировки отличается от такового для низких плотностей тока и может быть рационально объяснен текстурой анодного растворения металлов (5).



В случае текстурированного металла его поверхность кристаллографически более однородна по сравнению с отожженным металлом.

На однородной поверхности металла пузырьки газа формируются и удерживаются везде одинаково и поэтому не нарушают нормального течения процесса.

### Выводы

1. Выделяющийся газообразный кислород экранирует электрод, нарушает анодную пленку и этим препятствует полировке при низких плотностях тока (при наличии газовой выделении).

2. При равномерном удалении выделяющегося кислорода и сохранении необходимой поляризации (анодной пленки) возможна полировка при плотности тока 5—10 А/дм<sup>2</sup>.

3. Омывание анода кислородом, озонированным кислородом и углекислым газом сводится только к эффекту перемешивания. Специфического химического действия этих газов не обнаружено.

4. Чем выше физическая однородность поверхности металла, тем легче он поддается полировке.

5. В случае анодного растворения при низких плотностях тока полировка может быть объяснена равномерным растворением различно ориентированных зерен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Jacquet. „Le polissage electrolytique des surfaces metalliques et ces applications, t. I, 1948.
2. Л. Я. Попилов „Электрополировка металлов“ ГНТИМ, 1947.
3. В. И. Лайнер. „Электролитическая полировка и травление металлов. 1947.
4. Г. С. Воздвиженский, ДАН, 59, № 9 (1948) ЖТФ, 18, 3, 413 (1948). Труды КХТИ, т. 13, стр. 28, 1948—Труды 2-й Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, стр. 80 (1949).
5. Л. Я. Попилов, „Электрополировка металлов“, ГНТИМ, стр. 13—18, 1947.
6. P. A. Jacquet. „Le polissage electrolytique des surfaces metalliques et ces applications, t. I, с. 306—308, 1948.
7. Л. Я. Попилов „Электрополировка металлов“ ГНТИМ, стр. 84, 1947.

С. И. БЕРЕЗИНА и Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ

### К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЕНИИ КИСЛОТНОСТИ КАТОДНОГО ПРОСТРАНСТВА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

Значение кислотности электролита в процессе электроосаждения металлов общеизвестно. Особенно большое значение имеет изменение кислотности в катодном пространстве. Однако надежные методы для измерения этого важного фактора до настоящего времени отсутствуют. В гальваностегической практике довольствуются обычно измерением кислотности ванны в целом. Попытки определения кислотности катодного пространства предпринимались рядом исследователей (1). Все они указывают на известное защелачивание катодной пленки по сравнению с ванной в целом. Но опытами одного из нас установлено (2), что защелачивание катодной пленки при электроосаждении никеля может достигать очень больших значений (рН > 8). В целях проверки и уточнения этого наблюдения и возможного его расширения на другие случаи электролиза нами и была предпринята попытка разработать электрометрический метод определения рН в катодном пространстве в процессе электролиза и применить его к некоторым процессам, имеющим большое практическое значение.

Для указанной цели нами выбран метод с металл-водородными электродами, являющимися одновременно катодами в электролитической ячейке. Применение металл-водородных электродов для определения рН околокатодного пространства при электролизе основано на способности некоторых металлов, таких как платина, никель и др. поглощать выделяющийся на них при электролизе водород и приобретать при этом устойчивые свойства водородного электрода, т. е. закономерно изменять свой потенциал с изменением концентрации водородных ионов в растворе.

Являясь катодом, водородный электрод находится в околокатодном пространстве, рН которого необходимо определить и, таким образом, позволяет проникнуть в пространство, в которое другими методами проникнуть практически невозможно.

В качестве металл-водородных электродов нами изучались платиновый и никелевый электроды.

Нет необходимости подробно останавливаться на обосновании применения платино-водородного электрода, который имеет общее признание и широкое применение. Остановимся несколько подробнее на никель-водородном электроде.

Никель-водородный электрод нами выбран по следующим соображениям: во-первых, из литературных данных известно (3), что в некоторых условиях никелевый электрод ведет себя, как водородный;

<sup>1</sup> Из кандидатской диссертации С. И. Березиной, выполненной под руководством Г. С. Воздвиженского.



во-вторых, с помощью никель-водородного электрода мы можем определить pH околокатодного пространства в условиях работы ванны никелирования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика.** Установка для определения pH в катодном пространстве с применением металл-водородных электродов была собрана по обычной схеме. Электролиз проводился в стеклянном сосуде емкостью на 100 мл. Катод, изменение pH электролита около которого в процессе электролиза необходимо определить, одновременно служил металл-водородным электродом. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод. При определении ЭДС между каломелевым электродом и металл-водородным электродом поляризуемая цепь выключалась с помощью прерывателя, обеспечивающего мгновенное отключение.

**Результаты.** В первой серии опытов изучалось изменение концентрации водородных ионов в околокатодном пространстве при электролизе растворов серной кислоты с платиновыми электродами (4). Катод был покрыт платиновой чернью. Измерение ЭДС начиналось по истечении 5 минут от начала электролиза. Изменение условий электролиза проводилось по двум направлениям: изменялась концентрация раствора кислоты при постоянной плотности тока или изменялась плотность тока для раствора определенной концентрации. Полученные результаты представлены на рис. 1.

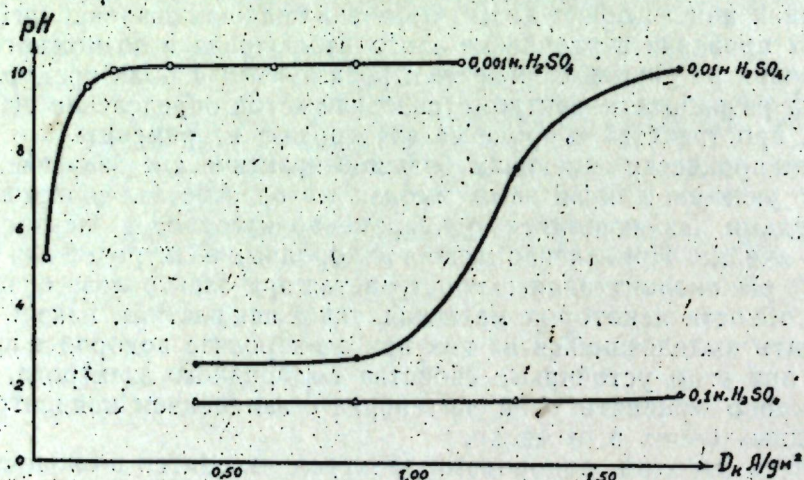


Рис. 1.

Если сравнить полученные значения pH для околокатодного пространства со средними величинами pH раствора, найденными с хингидронным электродом, то можно сказать, что при электролизе 0,1 н. раствора серной кислоты pH в околокатодном пространстве меняется в пределах единицы с изменением плотности тока от 0 до 15 А/дм<sup>2</sup>.

При электролизе 0,01 н. раствора серной кислоты кривая pH — плотность тока имеет иной вид. При сравнительно небольших плотностях тока, — примерно до 1 А/дм<sup>2</sup>, pH раствора в околокатодном пространстве медленно растет с возрастанием катодной плотности тока. Дальше начинается очень резкое увеличение pH с возрастанием плотности тока,

При увеличении плотности тока от 1 А/дм<sup>2</sup> до 1,7 А/дм<sup>2</sup> pH изменяется от 3 до 10 единиц.

Подъем кривой pH — плотность тока для электролиза 0,001 н. раствора серной кислоты наступает при довольно низких значениях плотности тока. Так, при 0,2 А/дм<sup>2</sup> pH уже достигает 10 единиц, в то время как при электролизе 0,01 н. раствора серной кислоты такого значения pH достигает только при 1,7 А/дм<sup>2</sup>.

Ход кривых с изменением концентрации кислоты меняется закономерно. Начало кривой для 0,001 н. раствора лежит где-то в области очень малых значений плотности тока.

Вторая серия опытов была поставлена с гладким платиновым катодом.

Условия проведения опыта были те же, что и в первой серии. Электролитом служили 0,1 н., 0,01 н., 0,001 н. растворы серной кислоты. Полученные данные представлены на рисунке 2.

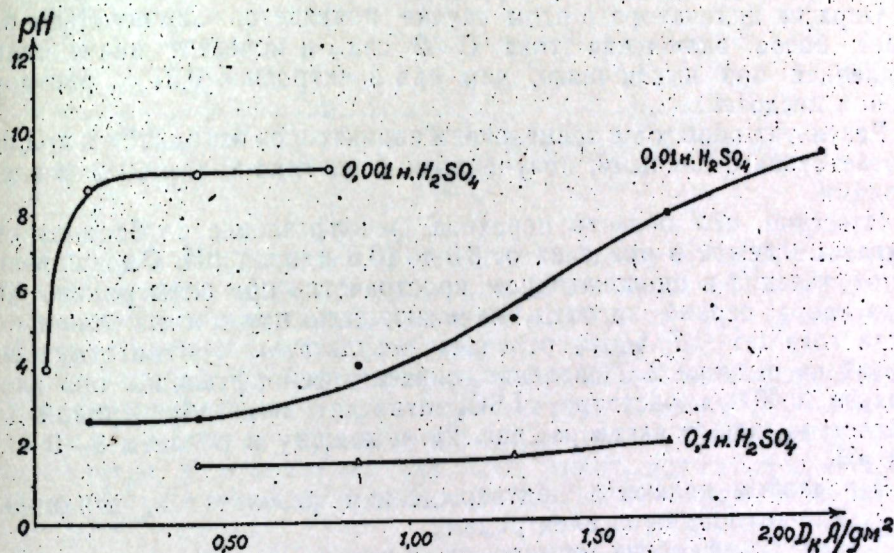


Рис. 2.

Общий характер кривых pH — плотность тока тот же, что и в первой серии опытов; имеется некоторое смещение, которое можно объяснить тем, что водородный электрод на гладкой платине является не вполне обратимым электродом.

Кривая pH — плотность тока, относящаяся к электролизу 0,1 н. раствора серной кислоты, показывает, что соответствующим плотностям тока отвечают более низкие величины pH, чем в первой серии опытов. Сходные результаты получаются только при достижении катодной плотности 1,5 А/дм<sup>2</sup>.

Подъем кривой, относящейся к электролизу 0,01 н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, начинается несколько раньше, чем в первой серии опытов, но идет более плавно. Значения pH = 10 достигаются при плотностях 2,2 А/дм<sup>2</sup>.

При электролизе 0,001 н. раствора серной кислоты также имеется резкий подъем pH с увеличением плотности тока, как и в первых опытах, только несколько смещенный в сторону более низких значений плотности тока. Участок плавного изменения pH с плотностью тока лежит ниже на величину pH ≈ 1.

Параллельно описанным опытам проведены опыты с применением индикаторов. Электролизу подвергались 0,1 н., 0,01 н., 0,001 н. рас-



творы серной кислоты. Плотность тока изменялась от 0 до 1,7 А/дм<sup>2</sup> и выше. В качестве индикатора применялся фенолфталеин. Электроды платиновые.

В результате этих опытов получены следующие данные: при электролизе 0,1 н. раствора серной кислоты окрашивание фенолфталеина в околокатодном пространстве в пределах изученных плотностей, доходящих до 10 А/дм<sup>2</sup> и выше, не имеет места. Электролит во всей массе остается бесцветным.

Электролиз 0,01 н. раствора серной кислоты при низких плотностях тока также не сопровождается изменением цвета индикатора, но уже при плотности тока 1,5—1,7 А/дм<sup>2</sup> около катода появляется очень тонкая, окрашенная в розовый цвет полоска.

Окрашивание фенолфталеина в околокатодном пространстве при электролизе 0,001 н. раствора серной кислоты имеет место уже при плотности тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup>. При этом окрашенное пространство занимает более значительные размеры.

Окраска индикатора в этом случае появляется значительно быстрее после включения тока (1—2 сек.) и исчезает значительно медленнее при выключении, чем при электролизе 0,01 н. раствора серной кислоты.

Результаты опытов с применением индикаторов находятся в полном соответствии с данными, полученными с платино-водородными электродами.

Известно, что область перехода фенолфталеина из бесцветного в красный лежит в пределах от 8,3 до 10,5 единиц рН. Окрашивание фенолфталеина в околокатодном пространстве при электролизе 0,01 н. раствора серной кислоты, начинающееся при достижении плотности тока 1,5—1,7 А/дм<sup>2</sup>, отвечает результатам соответствующей кривой на рисунке 2. Появление окраски фенолфталеина при электролизе 0,001 н. раствора Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отвечает перегибу кривой для соответствующего раствора (рис. 2), лежащему в области 8—9 единиц рН.

Эти данные являются подтверждением результатов, найденных с платино-водородными электродами.

В следующей серии опытов изучались изменения концентрации водородных ионов в процессе электролитического выделения никеля.

Сначала остановимся на описании опытов с платиновыми катодами (гладкая платина).

Электролизу подвергались 0,001 н. растворы серной кислоты с различным содержанием сернокислого никеля. Концентрация сернокислого никеля в испытуемых электролитах изменялась от 0,1 н. до 1,7—1,8 н., т. е. достигала величины, применяемой в обычных никелировочных ваннах. Результаты представлены на рис. 3.

Вычисление рН основано на предположении, что платиновый электрод в этих условиях ведет себя подобно водородному и с некоторым приближением отражает изменение концентрации водородных ионов в околокатодном пространстве, и что основная доля катодного потенциала определяется скоростью разрядки ионов водорода, а не ионов никеля.

Приведенные данные показывают, что при электролизе вышеуказанных растворов при плотности тока 0,2 А/дм<sup>2</sup> при низких концентрациях электролита по сернокислому никелю (в пределах от 0,1 н. до 0,9 н.) происходит сильное повышение рН до 11—13 единиц. В этих условиях на катоде разряжается почти исключительно один водород и происходит сильное защелачивание околокатодного пространства, обуславливающее выпадение в прилегающем к катоду электролите основных солей никеля в большом количестве.

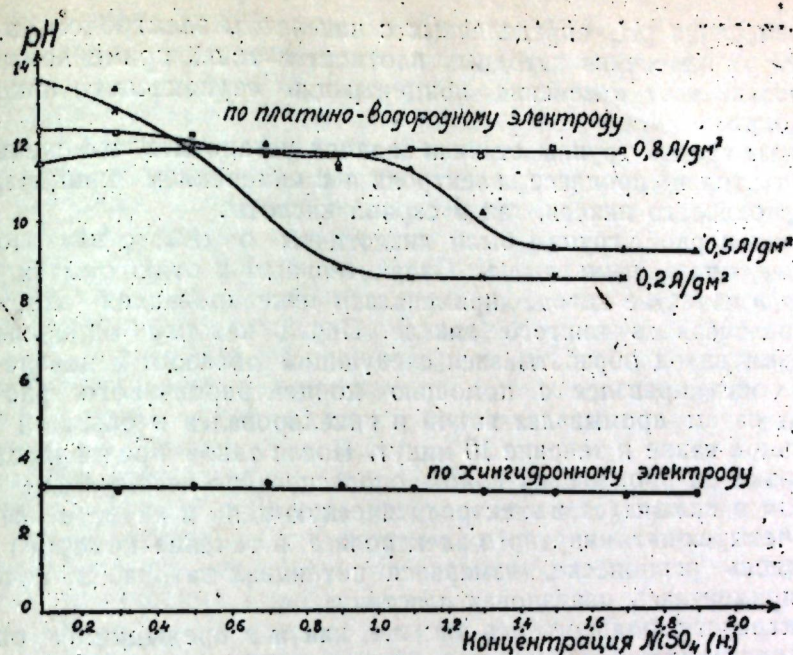


Рис. 3.

Начиная с концентраций сернокислого никеля 0,9—1,0 н., в этих условиях заметно начинает выделяться металлический никель, как правило черного или серого цвета. рН в этих случаях приобретает некоторое постоянное и более низкое значение  $\approx 8,5$ .

При катодной плотности тока, равной 0,5 А/дм<sup>2</sup>, интервал концентраций сернокислого никеля, который характеризуется сильным защелачиванием и большим количеством выпадающих из раствора основных солей никеля, еще более раздвинут. Он охватывает собой изменение содержания сернокислого никеля в испытуемых электролитах от 0,1 н. до 1,1—1,2 н.

Более заметное выделение на катоде металлического никеля начинается при концентрациях сернокислого никеля равных 1,3—1,5 н. рН электролита при выделении на катоде металлического никеля все время остается равным примерно 9,5 единицам.

Электролиз при катодной плотности 0,8 А/дм<sup>2</sup> характерен тем, что здесь не наблюдается изменения рН с изменением концентрации сернокислого никеля в изученных нами пределах. рН все время остается на высоком уровне  $\approx 12$  единиц. В околокатодном пространстве при этом наблюдается присутствие основных солей.

Чем ниже содержание сернокислого никеля в растворе, подвергаемом электролизу, тем более высоких значений достигает рН околокатодного пространства. Эти данные можно подтвердить даже и визуальными наблюдениями по количеству выпадающих основных солей.

Плотность катодного тока также оказывает заметное влияние на изменение кислотности электролита околокатодного пространства. При концентрациях сернокислого никеля в растворе, при которых рН приобретает более постоянное значение, имеется вполне определенная закономерность между изменением рН и плотностью катодного тока. Чем выше  $D_k$ , тем больших значений достигает рН электролита, прилегающего к катоду.

Все опыты, поставленные с применением никелевого катода, можно разбить на две группы. Первая группа имела целью просле-



дить изменения pH, определенных с никелевым электродом в зависимости от изменения катодных плотностей тока, применяемых при электролизе и от изменения концентрации сернокислого никеля в электролите.

Опыты второй группы ставили задачей установить изменение pH электролитов в процессе электролиза с изменением концентрации как сернокислого никеля, так и серной кислоты.

Опыты первой группы были аналогичны опытам с платиновыми катодами, описанными выше. Отличительным в этих опытах было то, что в качестве катода применялась никелированная пластинка, приготовленная из чистого никеля. Перед каждым определением никелевый катод обрабатывался следующим образом: в начале тщательно обезжиривался с помощью концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ , затем промывался водой и никелировался в обычной никелировочной ванне в течение 10 минут. После такой предварительной подготовки он промывался водой, ополаскивался испытуемым электролитом и включался в электролитическую цепь в качестве катода. После четырех-пятиминутного электролиза, в течение которого устанавливалось равновесие, измерялся потенциал катода. В качестве анода применялась платиновая пластинка.

Электролизу подвергались так же, как и в предыдущих опытах с платиновым катодом 0,001 нормальные растворы серной кислоты с различным содержанием сернокислого никеля. Концентрация  $\text{NiSO}_4$  менялась от 0,1 н. до 1,9 н. Катодная плотность тока менялась от 0,2 до 1,6  $\text{A}/\text{дм}^2$ .

Полученные данные с никелевым катодом представлены на рисунке 4.

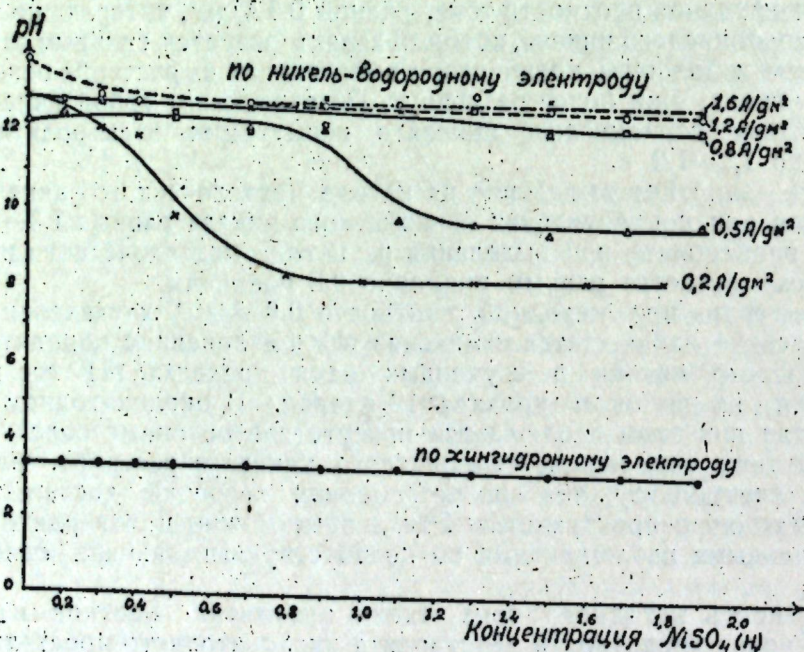


Рис. 4.

Значения pH вычислены из величин катодных потенциалов, измеренных в процессе электролиза. Вычисления произведены по формуле водородного электрода в соответствии с имеющимися литературными указаниями, отмеченными выше, согласно которым при некоторых условиях никелевый катод ведет себя подобно водородному.

Полученные данные показывают, что в общем изменения pH околокатодного пространства в зависимости от плотности поляризирующего тока и концентрации сернокислого никеля в электролите, полученные с никелевым катодом, аналогичны таковым, полученным с катодом из гладкой платины. Так же, как и в первом случае, в области концентраций сернокислого никеля, где достигается постоянство катодных потенциалов, с повышением катодной плотности тока pH закономерно увеличивается. При этом, с увеличением плотности тока от 0,2 до 0,8  $\text{A}/\text{дм}^2$  pH возрастает очень резко — от 8,2 до 12,1. При дальнейшем увеличении катодной плотности pH растет значительно медленнее. Так, при увеличении  $D_k$  от 0,8 до 1,6  $\text{A}/\text{дм}^2$ , т. е. вдвое, pH возрастает от 12,1 до 12,7 единиц.

Необходимо также отметить, что имеется и некоторое расхождение в данных, полученных с никелевым катодом, с данными, полученными с платиновым катодом.

Так, при плотности тока 0,2  $\text{A}/\text{дм}^2$  с никелевым катодом pH достигает постоянной величины при концентрациях сернокислого никеля более низких, чем с платиновым катодом (при 7,5—8,0 н. против 9,5 н.), но значения pH при этом лежат на 0,3—0,4 ниже таковых, полученных с последним.

При катодных плотностях тока 0,5  $\text{A}/\text{дм}^2$  с никелевым катодом pH достигает постоянной величины при концентрациях сернокислого никеля  $\cong 1,2$  н. против 1,5 н. с платиновым электродом. Значения pH, полученные с никелевым катодом, выше на 0,2 единицы.

Значения pH, полученные при плотностях тока равных 0,8  $\text{A}/\text{дм}^2$ , являются более сходными. Так, в пределах концентраций сернокислого никеля от 1,5 до 1,8 н. они отличаются всего лишь на 0,1—0,2 единицы.

Опыты второй группы с никелевыми катодами имели своей целью проследить изменение pH электролита в области катодного пространства в зависимости от исходных концентраций электролита как по серной кислоте, так и по сернокислому никелю.

Концентрация сернокислого никеля изменялась от 0,1 н. до 2,2 н. Содержание серной кислоты в исследуемых ваннах изменялось от 0 до 0,01 н.

Все опыты проведены с платиновым анодом и никелевым катодом, предварительно подготовленным как в предыдущих опытах. Применяемая катодная плотность тока равнялась 0,2  $\text{A}/\text{дм}^2$ . Для каждого вновь приготовленного раствора определена величина pH с хингидронным электродом.

Результаты испытаний представлены на рисунках 5, 6, 7, 8.

Полученные результаты показывают, что при электролизе всех испытанных нами составов ванны имеется участок постоянных значений pH, начинающийся при достижении некоторой вполне определенной величины содержания сернокислого никеля.

Характерным здесь является то, что чем выше значения pH исходного раствора, тем меньше разность между последними и значениями pH катодного пространства, найденными с помощью никелевого электрода в момент электролиза.

Так, при электролизе 0,01 н. раствора серной кислоты с добавками сернокислого никеля эта разность достигает 6,5 единиц, а при электролизе 0,001 н., 0,00001 н. растворов с теми же добавками сернокислого никеля она выражается соответственно, 4,9 и 2,2 единицами pH. Если же в качестве исходного электролита берем соответствующие растворы сернокислого никеля, не содержащие серной кислоты, то эта разность сводится всего лишь к 0,5 единицы pH.



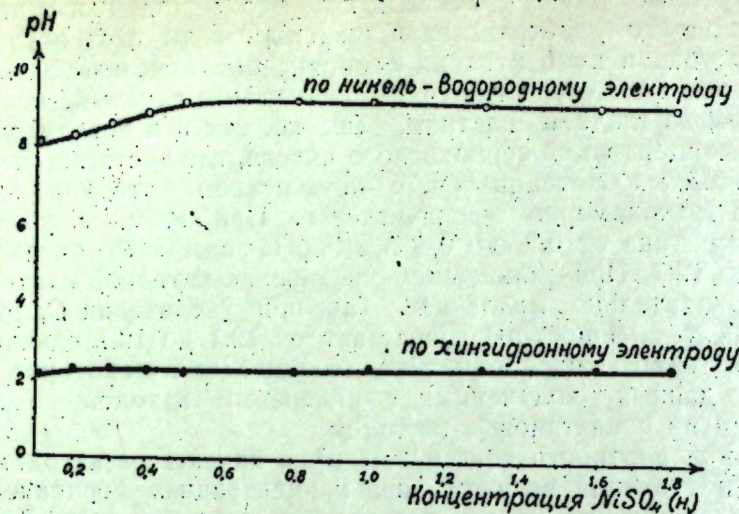


Рис. 5.

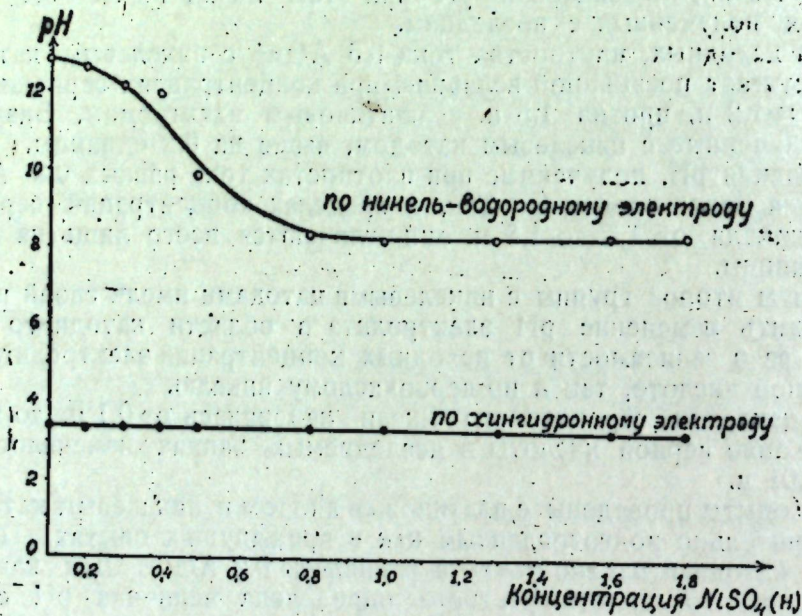


Рис. 6.

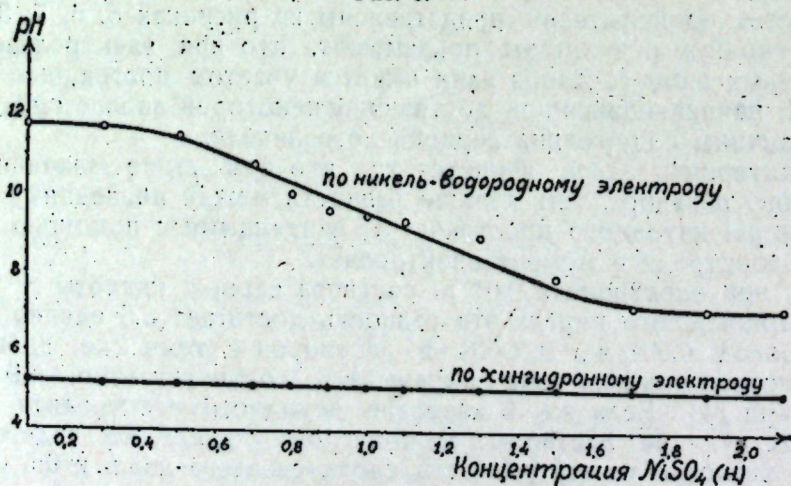


Рис. 7.

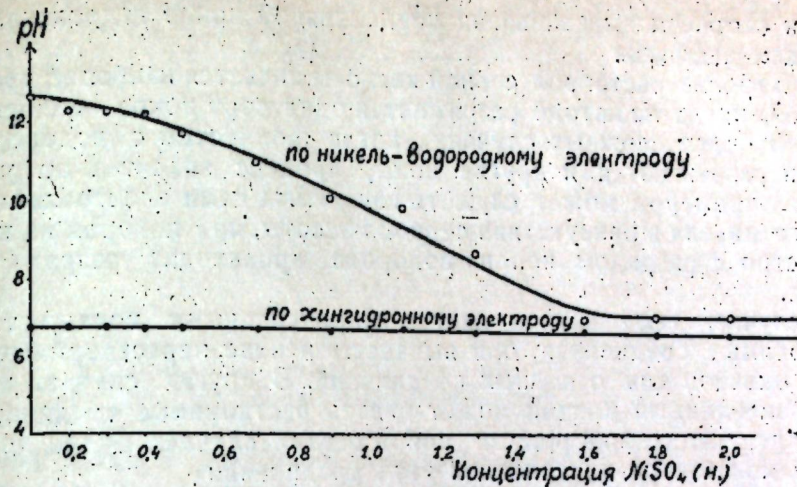


Рис. 8.

### Обсуждение полученных результатов

Избранный нами метод определения концентрации водородных ионов в околокатодном пространстве в процессе электролиза с помощью металл-водородных электродов в случае электроосаждения никеля и электролиза растворов серной кислоты полностью себя оправдал.

Металл-водородные электроды, как видно, способны отражать pH катодного пространства в довольно широком диапазоне условий.

Метод с металл-водородными электродами можно, по видимому, считать пока единственным, дающим практическую возможность проникнуть в область, непосредственно прилегающую к катоду.

Величины pH, найденные с помощью этого метода, находятся в полном соответствии с результатами наблюдений, проведенных с индикаторами.

Изменение pH катодного пространства находится в закономерной зависимости от плотности тока, общей концентрации ионов водорода и ионов металла в растворе. Для никеля эта закономерность хорошо согласуется с величинами выхода по току металла в зависимости от концентрации водородных ионов.

Полученные экспериментальные результаты дают возможность считать, что поставленная задача определения концентрации водородных ионов в катодном пространстве при электроосаждении никеля нами в основном решена.

Анализ экспериментального материала по измерению pH околокатодного пространства с помощью металл-водородных электродов при электролизе растворов серной кислоты и сернокислого никеля с изменяющимися количествами серной кислоты позволяет сделать заключение, что в этих условиях достигается значительное защелачивание околокатодного пространства.

Так, результаты измерения pH околокатодного пространства с помощью платино-водородного электрода показывают, что в некоторых случаях защелачивание может достигать до 9—10 единиц pH.

pH околокатодного пространства прежде всего зависит от концентрации водородных ионов в электролите и от применяемой плотности тока.

Такое значительное защелачивание вызвано прежде всего несоответствием скоростей двух процессов: скорости разряда ионов водо-



рода и скорости выравнивания концентраций ионов гидроксидов под влиянием диффузии.

Электролиз растворов серной кислоты является наиболее простым случаем, когда на катоде разряжается один сорт ионов — водородные ионы. В более сложных случаях, когда совместно с водородными ионами разряжаются и другие ионы, процесс значительно усложняется. Примером может служить изучаемый нами электролиз сернокислого никеля в присутствии серной кислоты, при котором на катоде совместно с разрядом ионов водорода происходит разряд ионов никеля.

В случае, если катион дает с гидроксильными ионами трудно растворимые соединения, они выпадают в виде нерастворимых гидратов окислов или основных соединений. В других случаях катион с гидроксильными ионами может давать растворимые соединения.

Концентрация водородных ионов в этих случаях будет определяться константой диссоциации этих соединений.

При совместном разряде ионов металла с ионами водорода изменение pH в катодном слое зависит от выходов по току металла и водорода. Чем больше выход по току водорода, тем больших величин может достигнуть pH.

Выход же по току металла и водорода в свою очередь является величиной, зависящей от плотности тока и pH подвергаемого электролизу раствора. Поэтому, для выяснения действительной картины в околокатодном пространстве все эти факторы необходимо рассматривать во взаимной связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Биллитер. Основы гальванотехники. Стр. 192, 1937, Collin Fink. J. ch. Ed. 12. 11. 520 1935; В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов, стр. 188, 1947; D. I. Macpaugan G. E. Gardam a. Hammand. Trans. Farad., Soc. 24; 729 1928.
2. Г. С. Воздвиженский. ЖПХ. 20. 9. 813 (1947).
3. Д. И. Менделеев. Основы химии. Стр. 272, 1917. А. Н. Фрумкин — Труды 2 конференции по коррозии металлов. 1.18 (1940); Н. М. Дешалыт, П. С. Васильев, А. И. Рабинович. ЖФХ. 5. 5. 534 (1934); В. Foresti. Gazz. ch. Ital. V. 70.5. 349 (1940) и VI. 67.6. 399 (1937); (цит. по chem, Abst 32, 5 стр. 1585 (1938). M. L. Colombier. Compt. Rend. 199. 6. 408 (1934).
4. Сравни Х. Т. С. Бриттон. Водородные ионы. 1936, стр. 50, В. С. Финкельштейн и И. С. Тартаковский, Зав. Лаб. 12. 5. 1417 (1936).

Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ

### К ВОПРОСУ О ЧИСТОТЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ОБРАБОТАННОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКОЙ<sup>1</sup>

Изучение эксплуатационных свойств поверхностного слоя металлических деталей представляет одну из важнейших задач современного машиностроения. Геометрическая форма поверхности после обработки отличается от идеальной, изображенной на чертеже, а свойства поверхностного слоя металла, в связи с целым рядом физико-химических превращений, отличаются от свойств сердцевинки металла. Отклонениями геометрической формы являются волнистость и шероховатость и их направленность по отношению к осям изделия.

За последние десять лет изучение качества поверхности существенно подвинулось вперед, во многих странах приняты стандарты для оценки микрогеометрии и разрабатываются стандарты для оценки других параметров качества поверхности (1).

Но все указанные достижения относятся в основном к поверхности, обработанной механическими приемами (точение, строгание, отчасти шлифование и др.). Однако, как всем хорошо известно, в последнее время все большую и большую роль начинают играть электрические методы обработки металлов — электрополировка, анодно-механическая обработка, электроискровая обработка и др. (2). Одной из причин, тормозящих внедрение указанных методов в промышленность, является все еще недостаточное знакомство производителей как с самой технологией электрических методов обработки металлов, так и особенно с качеством поверхности обрабатываемых этими методами изделий. Действительно в литературе совершенно недостаточно освещен этот вопрос (3), а имеющиеся, разбросанные в отдельных статьях и отчетах, немногочисленные данные не систематизированы и критически не обработаны.

Я хочу поделиться некоторыми данными по чистоте поверхности деталей, обработанных электролитической полировкой. Эти данные почерпнуты мною из литературных источников, из отчетов, имеющихся в моем распоряжении, и из результатов научно-исследовательских работ, выполненных под моим руководством.

Л. Я. Попилов в своей книге "Электрополировка металлов" (4) приводит ряд профилограмм, из которых выводит заключение, что электрополированная поверхность выше механически обработанной как по гладкости, так и по сохранению неискаженного профиля. По его заключению электрополированная поверхность характеризуется

<sup>1</sup> Доклад на республиканской производственно-технической конференции по чистоте поверхности. Казань, ТАТНИТОМАШ, февраль 1950 г.



ничтожной, исчезающе малой высотой гребешков и у однородного металла, обработанного при оптимальном режиме, практически гладка.

Опыт показывает, что микрогеометрия электрополированной поверхности зависит от чистоты поверхности перед обработкой. Принято считать, что электрополировка обладает одной специфической особенностью: если шероховатость исходной поверхности превышает некоторую величину, то сгладить ее невозможно. Даже при больших абсолютных съемах металла следы исходной шероховатости сохраняются. Достижение хорошей микрогеометрии при электрополировке требует удаления количеств металла, в несколько раз превышающих по толщине величину исходной шероховатости. Так, при сглаживании шероховатости в 4 микрона толщина снятого слоя составляла 48 микрон. В другом случае сглаживание шероховатости в 10 микрон вызвало съем 92 микрон. Опыт показывает также, что микрогеометрия электрополированной поверхности зависит от длительности обработки. При электрополировке стали ЭИ-262 в хромовом электролите хорошая гладкость была достигнута после 2-х минут. 5-минутная обработка улучшила сглаживание, но начала выявлять дефекты металла и структурные составляющие. 10-минутная обработка значительно ухудшила качество поверхности.

В одном из отчетов Л. Я. Попилов (5) излагает результаты своих опытов, выявляющие зависимость между исходной и конечной чистотой поверхности. Обработке подвергалась сталь ЭЖ-2 в сернофосфорно-хромовом электролите ХВ. Поверхность с заданной чистотой 8 класса и выше (что механически достигается полировкой с пастой ГОИ) может быть получена только при чистоте исходной поверхности не ниже  $\nabla\nabla 4$ . Исходная поверхность средней чистоты между  $\nabla\nabla 4a$  и  $\nabla 3b$  переходит после электрополировки в полуструю поверхность с характеристикой  $\nabla\nabla 5-\nabla\nabla 4$ . Грубая исходная поверхность (классы 2, 1 и ниже) после электрополировки только несколько улучшается (классы 2 и 3). Очень грубая исходная поверхность ( $\sim I$ ) меняется также незначительно ( $\nabla I$ ).

Более подробной иллюстрацией к сказанному могут служить следующие данные.

Таблица 1

№№ обработок	Таблица 1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Подача в мм.	0,030	0,053	0,063	0,107	0,120	0,230	0,330	0,470
Среднее квадратичное отклонение в микр.	6,6	8,6	10,0	15,0	20,0	30,0	63,0	158,0
Обозначения по ГОСТу 2789-45	$\nabla\nabla 4b$	$\nabla\nabla 4b$	$\nabla\nabla 4a$	$\nabla 3b$	$\nabla 3b$	$\nabla 2$	$\nabla 1$	$\sim I$
Оптимальн. режим электрополировки $D_a$ А/дм <sup>2</sup> время в мин.	40 9	40 9	90 9	90 9	40 9	40 9	40 9	90 3
Среднее квадратичное отклонение в микронах	0,30	0,45	0,74	2,30	5,0	8,6	21,0	64,1
Обозначения по ГОСТу 2789-45	$\nabla\nabla\nabla 9b$	$\nabla\nabla\nabla 8b$	$\nabla\nabla\nabla 8a$	$\nabla\nabla 6b$	$\nabla\nabla 5b$	$\nabla\nabla 4b$	$\nabla 3a$	$\nabla 1$
Снижение шероховатостей в число раз	22	19,1	13,5	6,5	4,0	3,5	3,0	2,4

Приведенные данные показывают, что наиболее эффективное снижение шероховатости действительно имеет место для наиболее чистых исходных поверхностей. Но вызвано ли это снижение микрогеометрией, вызвано ли оно исключительно размерами шероховатости? Как увидим дальше, на этот вопрос нужно ответить отрицательно. К этому выводу, наряду с другими данными, которые будут изложены ниже, приводят и следующие наблюдения.

В лаборатории неорганической химии Химического института им. академика А. Е. Арбузова Казанского филиала Академии наук изучалось (6) анодное растворение профилированной медной поверхности, имеющей одинаковый профиль с одинаковыми размерами шероховатости, но полученной различными приемами. Профилированная поверхность с гребешками, находящимися в напряженном состоянии, была получена путем вдавливания поверхности личного напильника в отожженную медь. Профилированная поверхность с гребешками, находящимися в значительно менее напряженном состоянии, была получена электролитическим осаждением меди из кислой ванны на свинцовую матрицу, полученную с того же напильника. Анодное растворение профилированной поверхности в обоих случаях осуществлялось в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,5 при следующем режиме: анодная плотность тока 70 А/дм<sup>2</sup>, температура 20°C. Результаты представлены в следующей таблице.

Таблица 2

Профиль, полученный механически			Профиль, полученный гальванически		
Время обраб. в минутах	Высота гребешков в мм		Время обраб. в минутах	Высота гребешков в мм	
	до растворения	после растворения		до растворения	после растворения
2	0,12	0,08	2	0,12	0,10
4	0,12	0,06	4	0,12	0,10
10	0,10	0,03	10	0,10	0,06
14	0,12	0,01	14	0,11	0,05

Как показывают приведенные результаты, при одной и той же микрогеометрии поверхности, результаты анодного растворения определяются физико-химической природой поверхности — гребешки, находящиеся в более напряженном состоянии, растворяются значительно лучше. Основываясь на этих результатах, мы можем принять, что большее снижение шероховатости, достигаемое электролитической полировкой, для относительно чистых исходных поверхностей, определяется не непосредственно элементами поверхности. Гребешки шероховатости, полученной при подаче 0,03 мм, находятся, несомненно, в более напряженном (более диспергированном) состоянии (относительно большая часть каждого гребешка разрушена и диспергирована), а потому они более интенсивно растворяются и дают более эффективное улучшение чистоты поверхности.

Справедливость такого заключения подтверждается данными, полученными в лаборатории неорганической химии химического института КФАН, при работе, которую мы проводили совместно с М. Э. Иткиным и В. Г. Дылдиным. Были поставлены опыты электролитической полировки стальных образцов марки 18НЧВА (53 А-1), полу-



ченных обработкой резанием с последующей чистовой обточкой и шлифовкой. Электрополировка производилась в ванне следующего состава: фосфорная кислота—86%, хромовый ангидрид 12%, вода—2%. При режиме: анодная плотность тока—5А/дм<sup>2</sup>, температура 50°C. Вращающийся анод. Результаты представлены в следующей таблице.

Таблица 3

№ образцов	Подача при резании в мм	Результаты					
		До электролитической полировки			После электролитической полировки		
		средне-квadraticное отклонение в микр.	твёрдость поверхности кг/мм <sup>2</sup>	блеск поверхности в условных едн.	среднеквadraticное отклонение в микр.	твёрдость поверхности кг/мм <sup>2</sup>	блеск поверхности в условных едн.
5	1,07	0,5	264	7	0,3	264	37
6	0,75	0,5	264	7	0,3	264	44
7	0,60	0,5	264	7	0,3	264	42
8	0,42	0,5	264	7	0,4	264	40
9	0,21	0,5	264	7	0,3	264	42

Как показывают приведенные результаты, чистовая обточка и шлифовка полностью устранили то влияние исходной шероховатости, которое отмечено данными табл. 1. Совершенно очевидно, что в этих условиях существенно уменьшилась напряженность гребешков за счет удаления разрушенной и диспергированной части, созданной резцом и снизилась их способность к анодному растворению. В результате этого чистота поверхности после электрополировки повысилась только примерно на 40%.

Но эти же результаты указывают на влияние другого очень существенного фактора, определяющего внешний вид и свойства электрополированной поверхности. Этим фактором является текстурирование поверхности, происходящее под влиянием предварительной механической обработки. На влияние этого фактора мною настойчиво указывалось в других докладах и сообщениях, и сегодня я на этом подробно останавливаться не буду, так как этот вопрос не имеет прямого отношения к обсуждаемому вопросу. Отмечу только, что обточка и шлифовка обеспечили условия текстурирования поверхности и в результате этого, как следствие появления огромного количества фигур анодного травления, блеск поверхности после электрополировки возрос в 4—6 раз.

Большое значение напряженности материала гребешков в процессе анодного растворения может быть проиллюстрировано данными промышленного способа снятия грата со стальных деталей электрохимическим растворением, разработанного совместно работниками лаборатории неорганической химии химического института КФАН и работниками завода, и внедренного на этом заводе (7).

В соответствии с разработанными нами теоретическими представлениями, определяющими первоочередное и преимущественное растворение разрушенных и нагроможденных кристаллитов металла, установлен оптимальный режим технологического процесса снятия грата для обработки изделий, изготавливаемых из стали марок С-40 и С-50. Разработанный технологический режим может быть реко-

мендован для снятия грата с деталей 3, 4 и 5 класса точности. При отсутствии особо крупных заусенцев грат может быть полностью удален при снятии слоя металла в 7—11 микрон. При снятии слоя в 15—25 микрон полностью удаляются и крупные заусенцы.

Из материалов отчета Л. Я. Попилова, о котором уже говорилось выше, следует обратить внимание еще на следующие данные. Им проведено сопоставление расчетной величины съема металла с максимальной исходной высотой гребешков и показано, что в большинстве случаев должно было бы произойти полное сглаживание, т. к. расчетная высота превышает исходную. Однако, как это уже показано выше, в действительности этого не наблюдается, что указывает, очевидно, на неравномерность съема металла, являющуюся, как подчеркивает Л. Я. Попилов, одной из специфических особенностей электрополировки.

Изложенное наблюдение является очень существенным доказательством справедливости того представления о механизме электролитической полировки металлов, которое систематически развивается в работах нашей лаборатории и которое основано на представлении об анодном растворении металла, как о процессе его электродекристаллизации.

Анодное растворение металла, несомненно, локализовано на отдельных участках, находящихся в особо выгодных в энергетическом отношении условиях. И эти участки активного растворения металла могут отчасти совпадать с гребешками поверхности. Но это совпадение совсем не является обязательным. Участки активного растворения могут оказаться и на впадинах; поэтому-то в результате анодного растворения и не имеет место полное сглаживание поверхности.

Результаты, приведенные в табл. 1, позволяют как будто бы сделать вывод о возможности постепенного уменьшения шероховатости путем последовательной электролитической полировки, начиная с грубых поверхностей. Действительно, начиная с поверхности с шероховатостью 158 микрон, электрополировкой можно получить поверхность с шероховатостью 64 микрона. Следующей стадией электрополировки можно снизить шероховатость до 21 микрона. Следующая стадия позволяет снизить шероховатость до 5 микрон и т. д. Казалось бы, что все последовательные стадии электрополировки можно было провести не извлекая обрабатываемую поверхность из ванны и в результате получить возможно чистую поверхность. Опыт, однако, этого не подтверждает. Опыт требует специальной, механической подготовки, сводящейся, как мы уже видели, не только к получению поверхности определенной чистоты, но и с другими определенными физико-химическими свойствами.

Эти данные опыта, несомненно, показывают, что процесс электрополировки, как и всякий процесс анодного растворения, локализуется на определенных участках. И если в процессе электрополировки уменьшается исходная шероховатость поверхности, то в то же время постепенно нарастает новая шероховатость, возникающая как результат анодного растворения за счет выявления фигур анодного растворения.

Таким образом, вопрос о чистоте металлической поверхности, полученной электролитической полировкой, представляется, пока, достаточно сложным.

Опыт показывает, что при соблюдении определенных условий может быть достигнута высокая чистота поверхности. Но соблюдение этих условий, являясь строго обязательным, оказывается в то же время далеко не простым. Проще получать электрополированную поверхность высокого глянца и средней чистоты. Для сравнительной



характеристики чистоты поверхности, полученной различными электрическими методами обработки металлов, в том числе и электрополировкой, можно привести схему, составленную Л. Я. Попиловым (8).

По схеме, электролитическая полировка дает наиболее чистую поверхность, которую можно отнести все же только к 7—11 классам ГОСТа 2789—45.

В связи с этим считаю необходимым напомнить, что в результате исследований влияния микрогеометрии поверхности на эксплуатационные качества машин установлено, что самая гладкая поверхность не является наиболее рациональной (9). Для различных случаев эксплуатации необходимо найти оптимальную шероховатость. И нужно полагать, что электролитической полировкой такая оптимальная поверхность в ряде случаев и может быть получена. Резонно, мне кажется, поставить вопрос перед специалистами по холодной обработке металлов — нельзя ли получать поверхности хотя и очень шероховатые, но состоящие из напряженных разрушенных гребешков. Если на этот вопрос можно получить положительный ответ, то он должен явиться основой для разработки давно уже ожидаемого промышленностью метода электролитической шлифовки металлов. Для ее осуществления нужно, очевидно, только должным образом подготовить поверхность в физико-механическом отношении, хотя бы и при достаточно плохой микрогеометрии.

В заключение считаю нужным еще раз подчеркнуть, что электрополированная поверхность существенно отличается от поверхности, обработанной механически. Отличие это заключается прежде всего в специфической структуре электрополированной поверхности, в закономерном расположении структурных элементов, в т. н. текстуре анодного растворения (10). Это очень существенное обстоятельство и с ним необходимо считаться. Значение этого обстоятельства настолько велико, что может возникнуть вопрос о создании специального ГОСТа для поверхности, обработанной электролитической полировкой. И при создании этого ГОСТа должны быть учтены все параметры, определяющие качество электрополированной поверхности и в отношении микрогеометрии и в отношении других физико-химических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Е. Дьяченко. Вест. машиностроения, 8, 18 (1948). М. Э. Иткин. Материалы научно-технического совещания по вопросам электрополировки металлов. Казань, стр. 9, 1947.
2. Материалы научно-технического совещания по вопросам электрополировки металлов. Казань, 1947. Материалы второго научно-технического совещания по электрическим методам обработки металлов. Казань, 1948. Сообщение ЦСУ при Совете Министров СССР. "Правда", 18 января 1950.
3. Г. С. Воздвиженский. Материалы научно-технического совещания по вопросам электрополировки металлов, стр. 14, 1947.
4. Л. Я. Попилов. Электролитическая полировка металлов. Машгиз, 1948.
5. Л. Я. Попилов. Микрогеометрия электрополированной поверхности. Ленинград, 1948.
6. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. Отчет химического института им. акад. А. Е. Арбузова, КФАН, 1948.
7. М. А. Ардашников, А. Ш. Валеев, Г. П. Дезидерьев и З. П. Попова. Карточка ТЕХСО, № 1300/30, 1949.
8. Л. Я. Попилов. Основные характеристики электрических способов обработки металлов. (Графический конспект), Серия первая. Ленинград, 1949.
9. П. Е. Дьяченко. Вест. машиностроения, 18, 22 (1948).
10. Г. С. Воздвиженский. ЖТФ. 18. 3. 403 (1948).

Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ, С. Г. ГАНЕЛИНА и Т. А. ГОРТАЛОВА

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКИХ СИСТЕМ

### III. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПАРА-ЦИМОЛ — МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ

В предыдущих сообщениях (1, 2) было показано, что пенообразование в органических системах находится в связи с явлением поверхностного расслаивания. О последнем можно судить по данным измерения поверхностного натяжения.

Вопрос о влиянии поверхностного натяжения на пенообразование многократно обсуждался (3, 4), однако не нашел до сих пор определенного решения. Во всяком случае, при рассмотрении этой проблемы необходимо не упускать из виду, что измерения поверхностного натяжения относятся обычно к равновесным слоям, в то время как жидкостные пленки, составляющие пену, ограничены неравновесными слоями. Это обстоятельство многократно подчеркивает Г. О. Ерчиковский в своей монографии об образовании флотационной пены (5).

Мы указывали, что расслаивание в неравновесных пленках может иметь место и вне зоны расслаивания равновесных поверхностных растворов, но особой стойкости пены можно ожидать тогда, когда состояние расслаивания сохраняется и в равновесном поверхностном слое.

Система пара-цимол — метиловый спирт по своей природе должна быть аналогична ранее подробно изученной системе мезитилен — метиловый спирт.

Для приготовления смесей применялись компоненты, показавшие следующие константы:

$$p\text{-цимол } t_{\text{кип}}^{\circ} = 176,2 - 176,4^{\circ} \text{ при } 755 \text{ мм; } d_4^{20} = 0,8560$$
$$\text{метиловый спирт } t_{\text{кип}}^{\circ} = 64,5^{\circ} \text{ при } 757 \text{ мм; } d_4^{20} = 0,7923.$$

#### Поверхностное натяжение системы

Измерения проводились тем же методом, что и для системы с мезитиленом. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Полимеры поверхностного натяжения компонентов и раствора, содержащего 80% спирта, в пределах точности измерений ( $\pm 0,1$  эрг/см<sup>2</sup>), могут считаться прямолинейными во всем температурном интервале (0 — 40°). Остальные полимеры показывают "аномальный" ход. Объяснить полученные результаты можно, приняв, что в данном случае, как и в системе с мезитиленом, имеет место поверхностное расслаивание. На рис. 1 область поверхностного расслаивания огра-



Поверхностное натяжение системы р-цимол — метиловый спирт

№№	Мол. % СН <sub>3</sub> ОН	0°	5	10	15	20	25	30	35	40
1	0	30,50	29,88	29,49	28,95	28,49	27,94	27,48	27,01	26,54
2	10	28,79	28,48	28,17	27,86	27,55	27,24	26,86	26,47	26,08
3	20	26,86	26,47	26,08	25,93	25,93	26,16	26,16	25,77	25,46
4	30	26,16	25,62	25,16	25,08	25,16	25,46	25,46	25,23	24,84
5	40	25,93	25,62	25,23	25,08	25,00	25,00	24,77	24,57	24,26
6	50	25,93	25,62	25,23	24,92	24,69	24,54	24,15	23,76	23,45
7	60	25,93	25,54	25,16	24,77	24,49	24,15	23,84	23,45	23,06
8	70	25,85	25,46	25,08	24,77	24,38	23,99	23,61	23,22	22,76
9	80	25,70	25,31	24,92	24,46	24,07	23,68	23,30	22,83	22,45
10	100	24,44	23,91	23,50	23,02	22,50	22,09	21,51	21,21	20,67

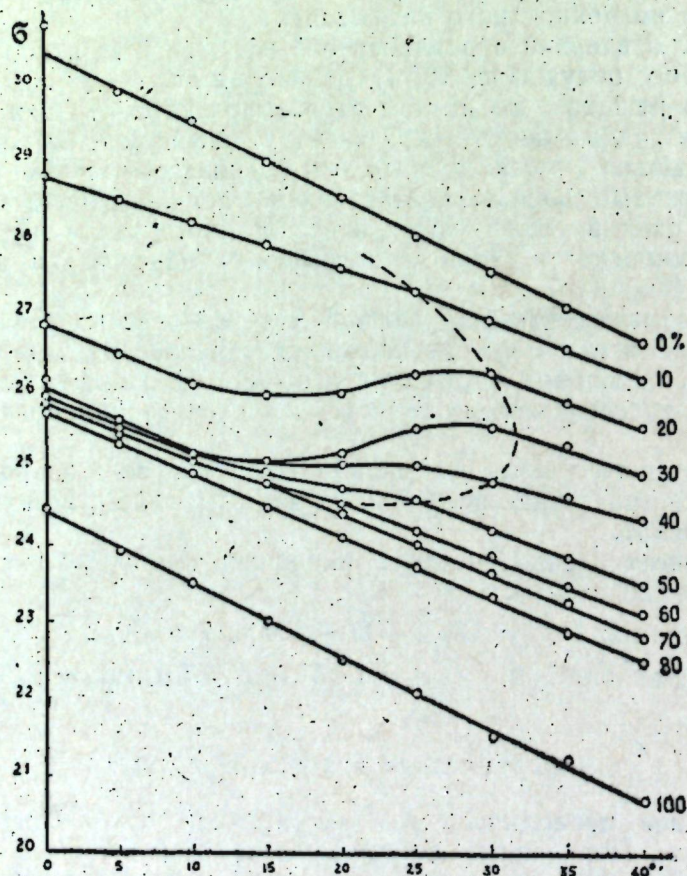


Рис. 1. Политермы поверхностного натяжения системы.

ничена пунктиром. Критическая точка приходится на 32° и на состав 30 мол. % спирта.

Как видно из рисунка, политермы растворов 10—40 мол. % спирта вне зоны расслаивания идут более полого, чем политерма чистого

цимола. Нами было ранее показано, что это свидетельствует о сильном уменьшении адсорбции с температурой (1).

В зоне, очерченной пунктиром, эти изменения становятся более резкими. Они являются следствием разрушения гомогенного поверхностного слоя, обусловленного поверхностным расслаиванием.

Стойкость пены

Измерения устойчивости пены проводились путем встряхивания растворов в запаянных ампулах в изотермических условиях и определения продолжительности τ существования пены с момента прекращения встряхивания. Подробно применявшаяся методика описана в предыдущем сообщении.

Стойкость пены определялась для растворов тех же концентраций и в том же температурном интервале, что и поверхностное натяжение. Наиболее полное представление о пенообразовании в системе может дать пространственная диаграмма в координатах  $N-t-\tau$ , ( $N$  — молярная доля спирта в растворе). Проекция изотермических сечений этой диаграммы на плоскость  $N-t$  представляют собой кривые с максимумом, приходящимся на область средних концентраций. Величина максимумов уменьшается с возрастанием температуры. Одна из подобных кривых (для 20°) показана на рис. 8 (черные кружки).

Политермы стойкости пены в проекции на координатную плоскость  $t-\tau$  изображены на рис. 2 и 3. (Для того, чтобы не усложнять чертежа, мы разделили политермы на две группы: первую для возрастающих и вторую — для убывающих после максимума значений стойкости пены).

Чистые компоненты и раствор, содержащий 10 мол. % спирта пены заметной устойчивости не дали. Политермы 20, 30 и 40 мол. % проходят через максимумы при температурах, понижающихся с ростом концентрации спирта. Ход политермы 50% показывает, что при 0° она подходит к максимуму. Политермы 60, 70 и 80% по видимому должны пройти через максимум при более низких температурах.

Политермы, полученные для настоящей системы, вполне аналогичны кривым системы мезитилен — метиловый спирт. Для них характерен происходящий в некоторой температурной области переход от медленного возрастания стойкости пены с понижением температуры к возрастанию быстрому, практически линейному.

Мы связываем резкое повышение стойкости пены с наступлением расслаивания в равновесном поверхностном слое. Можно определить точку поверхностного расслаивания каждого раствора с помощью построения, показанного в качестве примера для политермы 70% (пунктир на рис. 3). Полученные таким способом значения отложены на рис. 4 (черные кружки). Там же, белыми кружками, нанесены

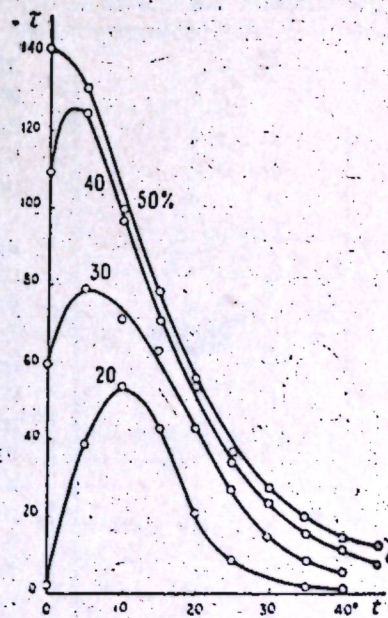


Рис. 2. Политермы стойкости пены (растворы 20—50%).



температуры поверхностного расщепления, найденные по измерениям  $\tau$ . По всем этим данным проведена кривая поверхностного расщепления. Расхождение точек невелико. Следует отметить, что оба способа нахождения температур расщепления поверхностного раствора, в известном смысле, дополняют друг друга. Определения по политермам поверхностного натяжения дают наименьшую погрешность при низких концентрациях спирта, в то время как по политермам стойкости пены наиболее точные значения получаются при высоких концентрациях.

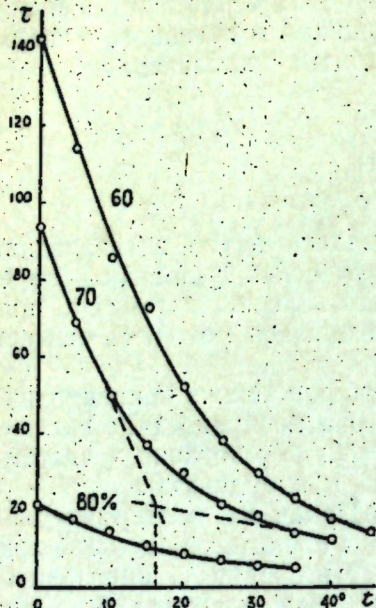


Рис. 3. Политермы стойкости пены (раствора 60—80%).

Определяется максимальное растяжение пленки  $L_m$  т. е. величина подъема стремечка над уровнем жидкости в момент разрыва пленки. Результаты последовательных измерений (с интервалами в 30 сек.) дают удовлетворительное схождение. Это позволяет для серии из 10 измерений вывести довольно надежное среднее значение.

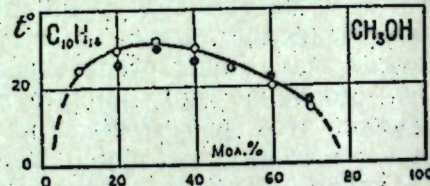


Рис. 4. Кривая поверхностного расщепления системы.

### Устойчивость жидкостных пленок

Согласно воззрениям ряда исследователей, устойчивость элементарных пленок может характеризовать стойкость пены в целом.

Для проведения измерений устойчивости двухсторонних жидкостных пленок мы взяли за основу метод, разработанный А. М. Смирновой и П. А. Ребиндером (6). Однако чрезвычайно сильное влияние даже следов влаги на пенообразование изучаемых систем, при одновременной их гигроскопичности, а также низкая точка кипения одного из компонентов, потребовали внесения изменений в методику.

Исследуемый раствор содержится все время работы в герметически закрытой стеклянной ампуле  $A$  (длиной около 35 см), укрепленной вертикально и погруженной до верхней шейки в термостат (см. рис. 5). Жидкость вводится через отросток  $O$ , который вслед за тем запаивается в пламени горелки. В средней части ампулы шириной 12 мм на ней нанесены миллиметровые деления. Внутри ампулы находятся „рельсы“  $P$  из стеклянных палочек толщиной около 0,5 мм. К ним припаяно такой же толщины „стремечко“, фиксирующее рельсы на расстоянии 6 мм друг от друга. Верхние концы рельсов припаяны к тонкостенной стеклянной трубке, внутри которой запаян сердечник из мягкого железа (цилиндр диаметром 4 и длиной 25 мм).

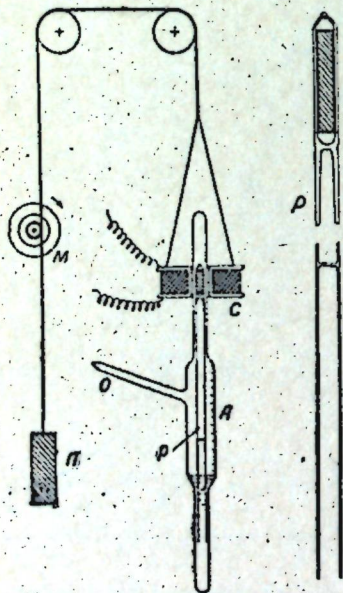


Рис. 5. Схема установки для измерения устойчивости элементарных пленок.

Передвигая вверх снаружи ампулы соленоид  $C$  с током, можно управлять движением сердечника и связанных с ним рельсов со стремечком, поднимать последнее над уровнем жидкости и вытягивать, таким образом, пленку. Вертикальное перемещение соленоида с постоянной скоростью осуществляется с помощью нити с противовесом  $\Pi$ , переброшенной через два ролика. Нить обернута вокруг шкива соответствующего диаметра, насаженного на вал мотора Уоррена,  $M$ .

Наблюдается максимальное растяжение пленки  $L_m$  т. е. величина подъема стремечка над уровнем жидкости в момент разрыва пленки. Результаты последовательных измерений (с интервалами в 30 сек.) дают удовлетворительное схождение. Это позволяет для серии из 10 измерений вывести довольно надежное среднее значение.

По окончании измерений с раствором определенной концентрации кончик отростка ампулы вскрывается и добавляется отмеренное количество одного из компонентов, затем ампула снова запаивается и далее проводятся измерения с раствором нового состава. Таким образом были получены данные для широкого интервала концентраций.

Для ряда растворов системы цимол — метиловый спирт измерялась длина пленки при шести различных скоростях и вычислялось время

существования пленок  $Z = \frac{L_m}{v}$ .

На рис. 6 представлены кривые зависимости времени жизни пленок при 25° от скорости их образования для каждого из изученных растворов. Все они однотипны и наглядно свидетельствуют о том, что при малых скоростях вытягивания пленки время жизни  $Z$  зависит от величины этой скорости  $v$ .

Однако  $\frac{dZ}{dv}$  быстро уменьшается, и при больших скоростях становится равной нулю. Таким образом, можно считать, что при малых скоростях происходит растяжение пленки в собственном смысле слова, в процессе которого толщина пленки  $h$  уменьшается (предельным случаем окажется неизменность объема  $w$  жидкости в пространстве, ограниченном двухсторонней пленкой:

$$dw = \text{const. и } h = \frac{v}{L}$$

А. М. Смирнова и П. А. Ребиндер полагают, что подобное явление должно наблюдаться при больших скоростях. В наших же опытах оказалось, что при больших скоростях (выше 10 мм/сек), напротив, можно считать время жизни пленки практически неизменным. Это соответствует такому случаю, когда эффективная толщина пленки остается практически постоянной ( $dh = 0$ ) и удлинение происходит за счет поступления жидкости в пленку. При этом  $dw = d \cdot dL$ .

Наблюдаемое нами уменьшение времени жизни пленок со скоростью их образования находится в согласии с заключением Г. О. Ерчи-

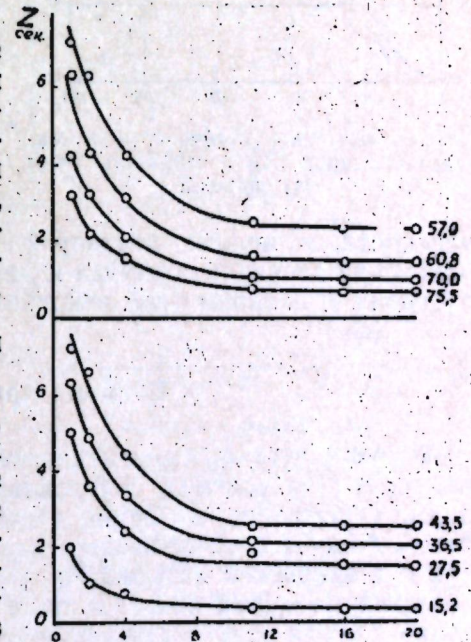


Рис. 6. Зависимость времени жизни элементарных пленок от скорости их вытягивания (внизу растворов 15,2—43,5% паверху—57,0—75,5%)



ковского (5) о том, что наиболее устойчивой оказывается пена, образование которой происходило наиболее медленно.

Изотерма устойчивости (времени жизни) пленок построена нами для скоростей, где  $Z$  является практически постоянным (16—20 мм/сек.). Эта изотерма (рис. 7) имеет максимум в области, близкой к эквимолекулярному составу. Для сопоставления пунктиром показана кривая стойкости пены при 20°, по данным приведенным выше. Очевидно соответствие обеих кривых.

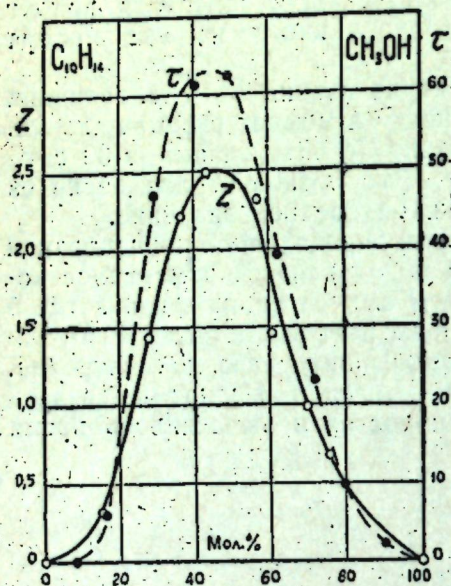


Рис. 7. Изотермы устойчивости элементарных пленок ( $Z$ ) и стойкости пены ( $\tau$ ) системы.

Следует, тем не менее, заметить, что измерения устойчивости пленок не всегда дают четкие результаты. В то время как в серии последовательных измерений величина  $L_m$  является довольно инвариантной, после многократных вытягиваний пленки при различных скоростях она заметно изменяется (возрастает или убывает), хотя снова в пределах одной серии остается практически неизменной. После длительного „отдыха“ (24 часа) устойчивость пленок вновь принимает начальное значение. При изучении стойкости пены в этой же системе методом встряхивания подобные явления не наблюдались. (В других системах, в частности, в водных растворах, это часто имеет место. Г. О. Ерчиковский специально изучал изменение стойкости пены со временем и строил полихроны этой величины).

### Влияние примеси воды

Давно известно, что вспенивание многих органических жидкостей, например при кипении, обуславливается присутствием в них следов воды. Тщательное осушение жидкости является эффективным средством борьбы с образованием пены как в препаративной практике, так и в заводской технологии. Фоук и Баркли (7) исследовали различными методами способность к вспениванию и вообще к образованию пленок ряда органических жидкостей и пришли к заключению, что „индивидуальные“ жидкости дают пену только в случае загрязнения их следами воды. Нами было замечено, что примесь воды увеличивает стойкость пены в исследуемой системе цимол — метиловый спирт.

Мы исследовали влияние воды на пенообразование, готовя растворы системы на безводном метиловом спирте и на спирте, содержащем примесь воды (0,5 и 1,0% по объему).

Результаты измерений стойкости пены при 20° изображены на рис. 8. Вследствие незначительности количества воды в растворах, при нанесении данных на рис. 8 практически не пришлось делать пересчета концентраций компонентов. По существу же полученные кривые являются проекциями сечений диаграммы стойкости пены тройной системы  $C_{10}H_{14}-CH_3OH-H_2O$ , проходящих через ребро  $C_{10}H_{14}$ , на грань  $C_{10}H_{14}-CH_3OH$ .

На рис. 8, как и на последующих, черными кружками отмечены значения, относящиеся к безводному метиловому спирту, а зачерненными наполовину и белыми кружками — к спирту, содержащему соответственно 0,5 и 1% воды.

Присутствие воды понижает взаимную растворимость компонентов. Как видно из рис. 8, оно уменьшает также диапазон, в котором наблюдается образование стойкой пены. Но зато стойкость пены в области максимума значительно повышается.

Изотермические измерения, проведенные при 20°, были дополнены политермическим исследованием стойкости пены одного из растворов (40 мол. % метилового спирта), причем спирт содержал примесь 0,5 и 1% воды. Полученные политермы показаны на рис. 9. Из чертежа видно, что прибавление воды понижает максимальное значение стойкости пены данного раствора вследствие приближения точки объем-

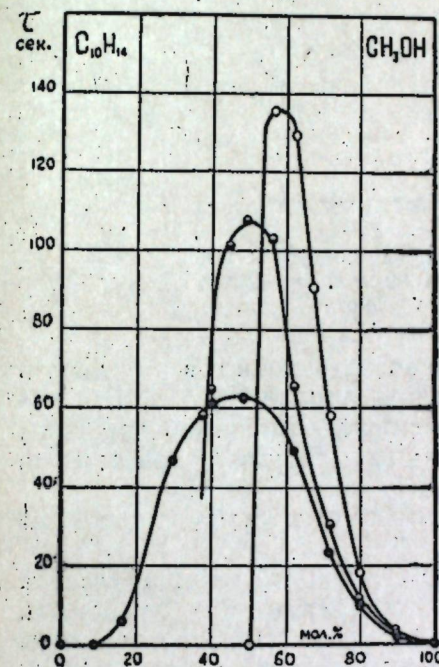


Рис. 8. Влияние примеси воды на стойкость пены (изотермические кривые)

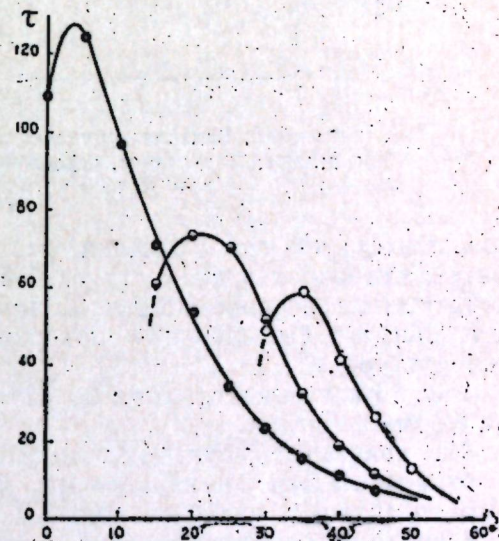


Рис. 9. Влияние примеси воды на стойкость пены раствора, содержащего 60 мол. % цимол и 40% метилового спирта (политермы)

ного расслаивания. Максимальное значение сдвигается при этом в сторону более высоких температур. В области, не слишком близкой к объемному расслаиванию (правее максимума), при данной температуре, стойкость пены тем выше, чем больше содержание воды.

Интересные данные получены при политермическом исследовании поверхностного натяжения тех же растворов. Можно было заранее предвидеть, что прибавление воды, в сильной мере смещая точку расслаивания растворов, в меньшей мере скажется на поверхностном расслаивании. В самом деле, в равновесном поверхностном растворе вода, отличающаяся высокой полярностью и имеющая поверхностное натяжение намного выше, чем компоненты изучаемой системы, должна содержаться в концентрации несравненно меньшей, чем в объеме раствора. Полученные нами результаты измерения  $\sigma$  представлены на рис. 10.

Ранее было показано (1), что если имеет место поверхностное расслаивание, то, в общем случае, политерма  $\sigma$  состоит из трех частей. Одна из этих частей (выше температуры поверхностного расслаи-



вания) практически прямолинейна. Затем, при понижении температуры, в некоторой точке происходит поверхностное расслаивание. Поверхностный раствор распадается на два раствора неравной концентрации, и может находиться в состоянии поверхностного эмульсида. Этому соответствует средняя часть политермы. При дальнейшем понижении температуры политерма вновь идет прямолинейно. Это происходит вследствие того, что один из двух обра-

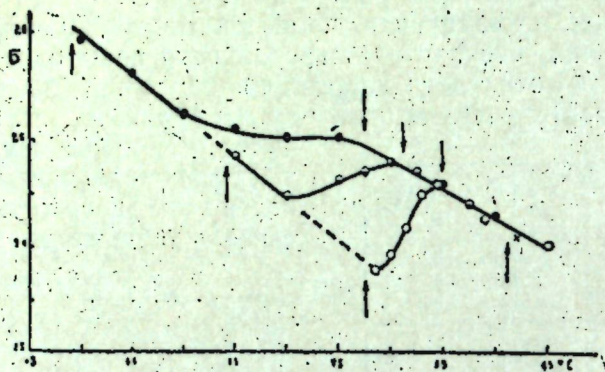


Рис. 10. Влияние примеси воды на поверхностное натяжение раствора, содержащего 60 мол. % цимола и 40 мол. % метилового спирта

зовавшихся при расслаивании растворов переходит в объемную фазу и поверхность жидкости занята снова вполне однородным поверхностным раствором (обладающим меньшей свободной энергией, чем обладал бы исходный поверхностный раствор при той же температуре).

Рис. 10 показывает, каким образом сказывается присутствие воды на форме политермы.

На политерме первого из растворов (безводный спирт) участка с отрицательным температурным коэффициентом не наблюдается, хотя, правда, его значение приближается к нулю. Прибавление воды к исходному спирту приводит к появлению такого участка. Абсолютное значение температурного коэффициента в переходном участке возрастает с концентрацией воды.

Выше температур поверхностного расслаивания значения  $\sigma$  растворов безводного и содержащих примесь воды практически совпадают и хорошо укладываются на прямую. Это вполне естественно, т. к. прибавка небольших количеств поверхностно-инактивного вещества (каковым является здесь вода) не может сколько-либо существенно изменить значение поверхностного натяжения раствора.

В области полного поверхностного расслаивания, когда на поверхности остается лишь один из образующихся в результате расслаивания растворов, значения поверхностного натяжения изученных смесей также укладываются на одну прямую. (На рис. 10 экспериментально реализованные части этой прямой показаны сплошной линией, а не реализованные вследствие наступающего объемного расслаивания растворов изученных концентраций, намечены пунктиром). Это указывает на то, что результатом поверхностного расслаивания является во всех трех случаях (спирт безводный, спирт содержит 0,5 и 1,0 объемн. % воды) образование поверхностного раствора практически одного и того же состава.

Характерно, что с ростом концентрации воды уменьшается величина переходного участка политермы, т. е. уменьшается температурный интервал, в котором сосуществуют в поверхностном слое обе

фазы, образующиеся в результате поверхностного расслаивания. Этому соответствует и описанное выше сокращение температурного интервала, в котором наблюдается стойкая пена. На рис. 10 стрелки, обращенные кверху, обозначают температуры объемного расслаивания исследованных растворов, а стрелки, обращенные книзу, указывают точки поверхностного расслаивания. Бросается в глаза, что в то время как температуры объемного расслаивания растворов расходятся весьма значительно, точка поверхностного расслаивания (в соответствии с нашими ожиданиями) смещается гораздо меньше.

Это должно привести к тому, что при дальнейшем повышении концентрации воды объемное расслаивание произойдет при более высоких температурах, чем должно бы происходить поверхностное расслаивание. В этом случае последнее наблюдаться, естественно, не может. В самом деле, крестик X на рис. 10 принадлежит раствору, приготовленному на спирте, содержащем 1,5% воды. Этот раствор, даже в непосредственной близости к точке расслаивания (отмечена стрелкой) имеет величину поверхностного натяжения, свидетельствующую о том, что в его поверхностном слое расслаивания не происходит.

Нам кажется возможным объяснить все эти обстоятельства следующими общими соображениями. Расслаивание происходит вследствие значительных отклонений растворов от идеальности. Наличие поверхностного расслаивания при температурах и концентрациях, когда объемного расслаивания не происходит, мы приписывали тому, что в определенных случаях отклонения от идеальности в поверхностном слое больше, чем в объеме. По мере увеличения ее от идеальности быстро возрастает. Равновесного поверхностного раствора это касается в меньшей степени, поскольку концентрация воды в нем, как уже отмечалось, намного ниже, чем в объеме. Вследствие этого, по мере возрастания концентрации воды, отклонения от идеальности в объеме раствора могут „перегнать“ эти отклонения в поверхностном растворе. В таком случае поверхностное расслаивание наблюдаться не может.

## Выводы

1. Измерены поверхностное натяжение и стойкость пены системы пара-цимол — метиловый спирт в интервале 0—40° через каждые 5 градусов.
2. Результаты измерений аналогичны данным, ранее полученным для системы мезитилен — метиловый спирт. Они подтверждают ранее развитую концепцию о поверхностном расслаивании и его роли в пенообразовании.
3. В изученной системе критическая температура поверхностного расслаивания равна 32°.
4. Исследована устойчивость элементарных пленок, образуемых растворами системы. Показано соответствие между стойкостью пены и устойчивостью пленок. Указано на ограничения в применении данного метода.
5. Исследовано влияние малых добавок воды на пенообразование и величину поверхностного натяжения. Примесь воды повышает температуру поверхностного расслаивания в значительно меньшей мере, чем температуру объемного расслаивания.
6. Примесь воды при данной температуре увеличивает стойкость пены. Однако она уменьшает температурный интервал, в котором



наблюдается устойчивая пена и снижает максимальное значение стойкости пены данного раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Горгалова и С. Г. Ганелина. Колл. Журн., 12, 294 (1950).
2. Б. Я. Тейтельбаум. Колл. Журн., 12, (1950).
3. O. Bartsch. Kolloidchemische Beihefte, 20, 1 (1924).
4. П. А. Ребиндер. Физико-химические основы мощного действия. Гл. в кн. Э. Ледерер. Физ.-хим. основы мыловарения (перевод), Пищепромиздат, М.-Л., 1936.
5. Г. О. Ерчиковский. Образование флотационной пены. ГОНТИ, 1939.
6. А. М. Смирнова и П. А. Ребиндер. ДАН, 52, 319 (1946).
7. C. W. Fouk and J. E. Barkley. Industr. and Eng. Chemistry, 35, 1013 (1943).

Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ, Е. Е. СИДОРОВА и С. Г. ГАНЕЛИНА

### ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКИХ СИСТЕМ

#### IV. ПОВЕРХНОСТНОЕ РАССЛАИВАНИЕ И ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЖИДКОСТЯМИ

Настоящая работа имеет целью выяснить, насколько общи сформулированные ранее одним из нас (1) положения о взаимоотношении между пенообразованием в двойных системах из органических жидкостей и явлением поверхностного расслаивания.

Напомним, что первыми исследовались системы, составленные гомологами бензола с низшими спиртами. Далее была изучена система анилин—циклогексан (2). Полученные данные привели к предположению, что причиной пенообразования в этих системах является поверхностное расслаивание, обнаружить которое позволяет рассмотрение политерма поверхностного натяжения.

В качестве объектов настоящего исследования был избран ряд органических систем, главным образом таких, в которых наблюдается ограниченная растворимость компонентов. Можно было предполагать, что и в поверхностном слое взаимная растворимость ограничена и что, следовательно, в определенной температурной области в них происходит поверхностное расслаивание.

Ниже излагаются данные проведенных наблюдений и некоторые сделанные нами выводы.

Система анилин—октилен аналогична ранее изученной системе анилин—циклогексан. Анилин, служивший для приготовления смесей, был тот же, что и ранее ( $t_{\text{кип.}} = 87^\circ/25$  мм;  $d_4^{20} = 1,0211$ ). Октилен (октен—1) был синтезирован нами из n-октилового спирта действием горячей фосфорной кислоты. Полученный продукт после осушки прокаленным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  перегнался при 767,5 мм в интервале  $121,4—122,4^\circ$  и имел плотность  $d_4^{20} = 0,7194$ .

В системе имеет место ограниченная взаимная растворимость компонентов. Мы сняли диаграмму расслаивания по методу В. Ф. Алексева. Результаты этих определений представлены на рис. 1 жирной линией.

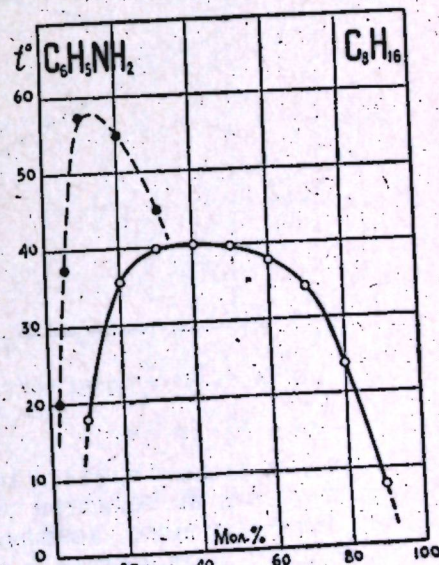


Рис. 1. Расслаивание в системе анилин—октилен ○—в объеме раствора, ●—в поверхностном слое.



Там же пунктиром изображена кривая поверхностного расслаивания, построенная на основании данных измерения поверхностного натяжения (табл. 1).

На рис. 2 показаны политермы поверхностного натяжения системы. Как видно из рисунка, политермы всех растворов, содержащих до 25% октилена (включительно) имеют точку излома, которая соот-

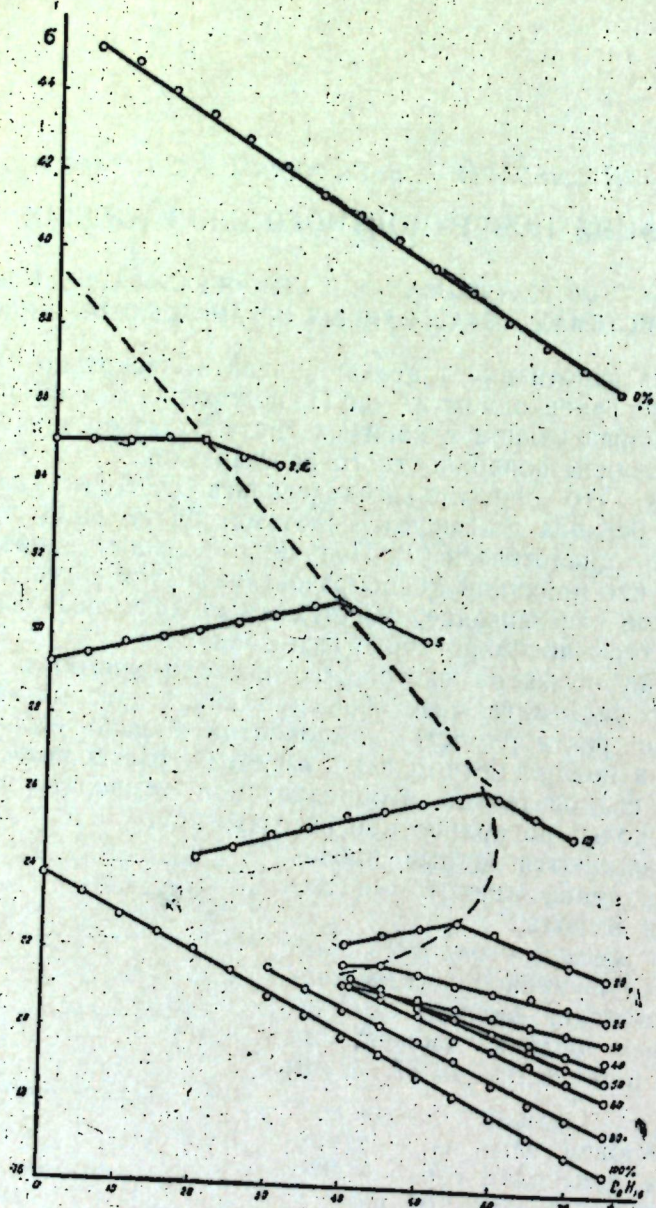


Рис. 2. Политермы поверхностного натяжения системы анилин—октилен.

ветствует, по нашему мнению, температуре поверхностного расслаивания. Некоторые из политерм имеют участки с отрицательной величиной температурного коэффициента. Верхняя критическая точка растворимости компонентов в поверхностном слое приходится приблизительно на 60°.

В соответствии с наблюдающимся в системе поверхностным расслаиванием, здесь имеет место образование пленки, обладающей доволь-

Поверхностное натяжение системы анилин—октилен

Таблица 1

№№	Мол. % C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		t при 41°														
	0°	100°	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
1	—	—	45,12	44,78	44,02	43,46	42,84	42,15	41,46	40,98	40,35	39,66	39,04	38,31	37,65	37,13	36,54
2	35,03	—	35,03	35,03	35,17	35,10	34,70	34,50	30,90	30,83	30,50	30,04	26,04	26,07	25,58	25,12	21,52
3	29,32	—	29,58	29,85	30,04	30,18	30,44	30,64	25,19	25,52	25,65	22,70	22,89	22,63	22,17	21,84	20,47
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,24	21,71	21,52	21,25	21,11	21,06	20,79	20,47
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,71	21,12	20,86	20,66	20,47	20,27	20,07	19,88
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,19	20,99	20,73	20,40	20,07	19,81	19,48	19,42
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,38	20,99	20,66	20,40	20,07	19,61	19,22	18,89
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,19	20,86	20,66	20,40	20,07	19,61	19,22	18,89
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,19	20,86	20,66	20,40	20,07	19,61	19,22	18,89
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,58	21,06	20,81	20,40	20,07	19,61	19,22	18,89
11	23,88	—	23,42	22,89	22,44	22,04	21,52	20,86	20,40	20,53	20,20	19,81	19,35	18,76	18,30	17,91	17,53
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,88	19,48	18,89	18,43	17,91	17,45	16,99	16,53

Поверхностное натяжение системы нитробензол—н-октан

Таблица 2

№№	Мол. % C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		t при 41°													
	0°	100°	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60		
1	—	—	—	44,30	43,80	43,22	42,54	42,05	41,50	40,95	40,45	39,91	39,29	38,75		
2	34,87	—	34,60	34,43	34,20	34,09	33,87	33,56	33,25	33,14	32,81	32,53	32,25	—		
3	29,85	—	29,80	29,74	29,63	29,52	29,35	29,30	29,18	29,02	29,02	28,62	28,32	27,90		
4	25,16	—	25,11	25,05	24,83	24,83	24,80	24,79	24,77	24,77	24,72	24,72	24,72	24,2		
5	—	—	—	—	—	23,16	23,05	22,99	22,93	22,88	22,43	22,09	21,76	22,48		
6	—	—	—	—	—	22,65	22,60	22,49	22,10	21,76	21,43	20,09	20,81	20,53		
7	—	—	—	—	—	22,60	22,38	21,93	21,60	21,20	20,87	20,53	19,97	19,70		
8	—	—	23,21	22,88	22,88	22,32	21,98	21,54	21,09	20,59	20,20	19,75	19,30	18,91		
9	23,49	—	23,04	22,49	21,98	21,48	21,09	20,64	20,25	19,81	19,36	18,86	18,36	17,85		



по высокой устойчивостью. На рис. 3 изображены изотермы стойкости пены при 41 и 50°. Эти кривые проходят через максимум, величина которого сильно уменьшается с ростом температуры.

Далее мы провели исследование трех систем, содержащих нитробензол.

**Система нитробензол—*n*-октан** имеет верхнюю критическую температуру 20°. Растворы системы готовились нами из нитробензола, осушенного хлористым кальцием и перегнанного под вакуумом при 68,6°/20 мм, плотность которого  $d_4^{20} = 1,2033$  и *n*-октана, осушенного металлическим натрием и перегнанного при 125,5° (766 мм) и имевшего плотность  $d_4^{18} = 0,7044$ .

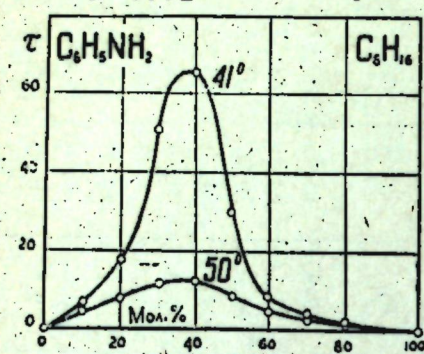


Рис. 3. Изотермы стойкости пены системы анилин—октилен.

Результаты измерения поверхностного натяжения системы помещены в табл. 2 и на рис. 4. Эти данные показывают, что в системе происходит поверхностное расслаивание, критическая точка которого лежит при 55°. Таким образом, имеется значительный интервал температуры, в котором вполне гомогенным растворам соответствует состояние расслаивания в поверхностном слое. В связи с этим находится способность системы давать пену значительной стойкости (рис. 5).

Любопытно отметить, что для некоторых растворов данной системы, как и других сходных систем, температурный коэффициент поверхностного натяжения настолько мал, что поверхностное натяжение их практически неизменно в обширных пределах температуры. Так, для раствора, содержащего 20 мол.% октана и 80% нитробензола в интервале около 60 градусов  $\sigma = 25,0 \pm 0,3$  эрг/см<sup>2</sup>.

**Система нитробензол—октилен** отличается от предыдущей тем, что в ней не наблюдается ограниченной растворимости: растворы не расслаиваются вплоть до температур кристаллизации. Тем не менее, в поверхностном слое этой системы происходит, по видимому, расслаивание.

Для приготовления смесей применялись нитробензол и октилен, описанные выше. Данные наших измерений  $\sigma$  рассматриваемой системы представлены в табл. 3. График  $\sigma-t$  здесь мы не приводим, так как он подобен соответствующим графикам для вышеописанных систем (рис. 2 и 4). Точки излома на политермах и проведенная через них кривая поверхностного расслаивания выявляются вполне отчетливо. Критическая точка поверхностной растворимости приходится на температуру 25°.

Область поверхностного расслаивания характеризуется резким возрастанием пенообразующей способности. На рис. 6 изображены изотермы стойкости пены, измеренной нами для температур 0 и 10°. Эти кривые вполне аналогичны изотермам предыдущих систем.

**Система нитробензол—циклогексан.** Циклогексан был представлен химически-чистым препаратом. После осушки металлическим натрием он перегнался в пределах 79,5—79,7° при давлении 746 мм. Плотность его  $d_4^{20} = 0,7785$ . Препарат нитробензола описан нами выше. В интервале 0—50° растворы вполне гомогенны.

Результаты измерения поверхностного натяжения представлены в табл. 4. Система оказалась сходной с предыдущими и поэтому мы не приводим для нее диаграммы. Политермы растворов имеют излом

Таблица 3

Поверхностное натяжение системы нитробензол—октилен

№№	Мол. % C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Температура, °										
		0°	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
1	0	—	—	44,30	43,80	43,22	42,54	42,05	41,50	40,95	40,45	39,91
2	2	41,78	41,14	40,58	40,25	39,80	39,30	38,68	38,18	37,84	37,40	36,95
3	5	36,96	36,68	36,45	36,23	36,06	35,50	35,16	34,77	34,38	33,99	33,65
4	10	32,70	32,48	32,31	32,14	31,98	31,86	31,36	30,91	30,57	30,24	29,96
5	20	28,48	28,39	28,21	28,12	27,94	27,57	27,12	26,84	26,47	26,11	25,66
6	40	25,93	25,76	25,48	25,37	25,00	24,62	24,21	23,81	23,47	23,07	22,68
7	60	24,97	24,80	24,58	24,19	23,85	23,52	23,07	22,51	21,95	21,61	21,33
8	80	24,52	24,36	23,91	23,52	23,01	22,62	22,12	21,67	21,17	20,66	20,22
9	100	24,15	23,60	23,05	22,59	22,15	21,57	20,95	20,47	19,91	19,36	18,90

Таблица 4

Поверхностное натяжение системы нитробензол—циклогексан

№№	Мол. % C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Температура, °										
		0°	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
1	0	—	—	44,30	43,80	43,22	42,54	42,05	41,50	40,95	40,45	39,91
2	5	40,38	40,11	40,03	39,83	39,74	39,09	38,45	37,80	37,34	36,78	36,42
3	10	35,96	35,86	35,68	35,60	35,50	35,40	34,85	34,39	33,92	33,19	32,73
4	20	31,81	31,72	31,62	31,53	31,35	31,26	30,70	30,33	29,75	29,23	28,73
5	40	28,64	28,50	28,40	28,30	28,21	27,75	27,11	26,83	26,37	26,00	25,54
6	60	28,31	28,10	27,92	27,70	27,18	26,60	26,35	25,53	25,06	24,70	24,14
7	80	27,52	27,26	26,95	26,34	25,97	25,24	24,68	24,22	23,76	23,12	22,56
8	100	—	—	26,05	25,36	24,85	24,34	23,78	23,18	22,50	22,07	21,61



при определенной температуре, являющийся, по нашему мнению, следствием поверхностного расслаивания. Кривая, проведенная через точки излома политерм, ограничивает область поверхностного расслаивания. Критическая точка приходится на температуру  $25^{\circ}$ .<sup>1</sup>

Наши данные по исследованию стойкости пены показаны на рис. 7. Изотермы  $0^{\circ}$  и  $10^{\circ}$  обнаруживают максимум стойкости пены в области средних концентраций, убывающий с температурой. Политермы стойкости пены представляют собой плавные кривые; на них трудно отметить переход от медленного возрастания стойкости пены  $\tau$  к возрастанию быстрому, однако не подлежит сомнению, что наиболее стойкая пена образуется в зоне поверхностного расслаивания, очерченной на основании измерений поверхностного натяжения.

Таким образом, во всех системах, содержащих нитробензол или анилин, характер изменения поверхностного натяжения и пенообразования одинаков, независимо от класса, к которому принадлежит углеводород (нормальный парафин, олефин, циклопарафин). Это говорит о том, что наблюдаемые явления не связаны с проявлением какого-либо химизма, а обусловлены степенью взаимной растворимости компонентов в поверхностном слое и связаны с поверхностным расслаиванием.

Характерно, что в последующих двух системах, содержащих циклогексан, где по политермам поверхностного натяжения поверхностное расслаивание не обнаруживается, не наблюдается и пенообразования.

Таким образом качественно подтверждается наш вывод о связи пенообразования и поверхностного расслаивания.

Система пиридин — циклогексан, казалось бы, должна быть близка к ранее описанной системе анилин — циклогексан (2), однако,

<sup>1</sup> В отличие от системы с анилином, политермы последних трех систем в области поверхностного расслаивания не имеют отрицательного температурного коэффициента  $\gamma$ , однако  $\gamma$  принимает аномально низкие значения.

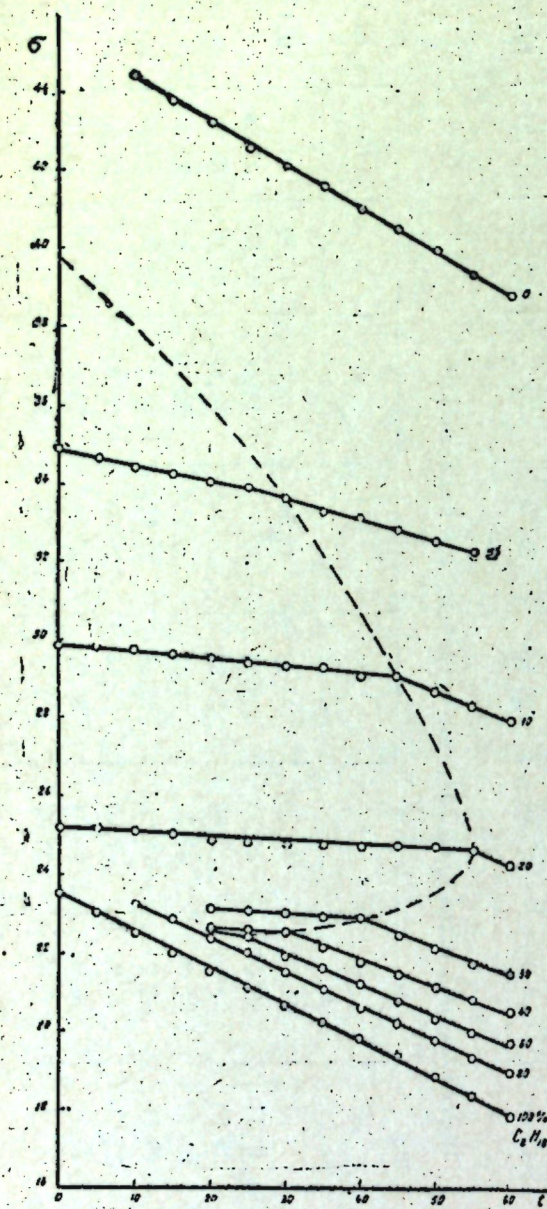


Рис. 4. Политермы поверхностного натяжения системы нитробензол — н-октан.

не обнаруживается, не наблюдается и пенообразования. Таким образом качественно подтверждается наш вывод о связи пенообразования и поверхностного расслаивания.

Система пиридин — циклогексан, казалось бы, должна быть близка к ранее описанной системе анилин — циклогексан (2), однако,

в отличие от нее, в системе с пиридином не наблюдается расслаивания.

Для приготовления растворов мы брали химически-чистый препарат пиридина, который после осушения едким кали кипел при  $114,6-115,2^{\circ}$  (766 мм) и имел плотность  $d_4^{25} = 0,9768$ .

Результаты измерения поверхностного натяжения помещены в табл. 5. Полученные данные показывают, что в интервале  $0-50^{\circ}$  все политермы практически прямолинейны (рис. 8). Пользуясь методом наименьших квадратов, мы определили уравнения политерм

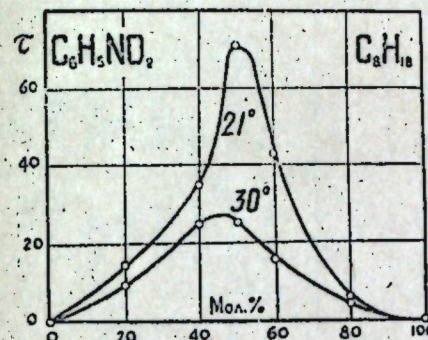


Рис. 5. Изотермы стойкости пены системы нитробензол — н-октан.

(помещенные в последнем столбце таблицы). Оказалось, что отклонения экспериментальных значений от прямых ни в одном случае не превышают  $0,1$  эрга/см<sup>2</sup> и могут таким образом характеризовать точность наших измерений.

Заметим, что температурный коэффициент поверхностного натяжения, определяемый из уравнений политерм, проходит через минимум, подобно тому, как это имеет место вне области поверхностного расслаивания в системе анилин — циклогексан. Однако минимум этот выражен значительно слабее. Мы показали (4), что имеется связь между величиной минимума на кривых температурного коэффициента и склонностью систем к поверхностному расслаиванию.

Судя по политермам  $\sigma$ , в данной системе поверхностного расслаивания не наблюдается. В соответствии с этим и устойчивость пены, образуемой растворами, ничтожна. Даже при  $0^{\circ}$  стойкость пены не достигала 2 сек.

Мы не проводили подробных измерений для системы пиперидин — циклогексан, но можно было предполагать, что наличие гидрированного пиридинового кольца делает взаимные растворы пиперидина и циклогексана близкими к идеальным. В них не должно происходить ни объемного, ни поверхностного расслаивания. Поэтому вполне естественно, что приготовленные нами растворы не обнаруживали никакой пенообразующей способности даже при  $0^{\circ}$ .

Система уксусная кислота — циклогексан имеет ограниченную растворимость с верхней критической температурой  $4,2^{\circ}$  (3, 5). Представлялось интересным выяснить, наблюдается ли в ней также поверхностное расслаивание.

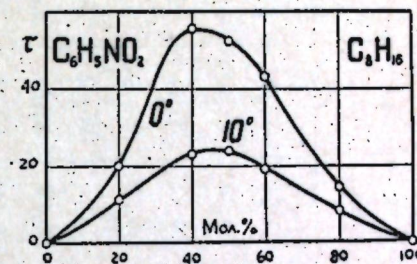


Рис. 6. Изотермы стойкости пены системы нитробензол — октан.

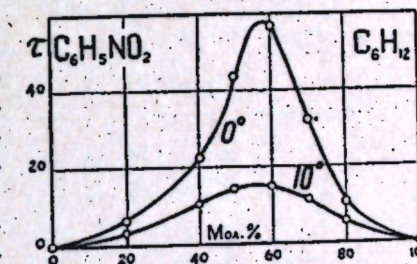


Рис. 7. Изотермы стойкости пены системы нитробензол — циклогексан.



№№	Мол. % C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Температура, °C										Уравнения политерм	
		0°	5	10	15	20	25	30	35	40	45		50
1	0	39,69	38,97	38,24	37,52	36,80	36,21	35,56	34,77	34,24	33,52	32,93	$\sigma' = 39,61 - 0,136 t$
2	5	37,03	36,46	35,85	35,31	34,70	34,16	33,63	33,01	32,40	31,87	31,25	$\sigma' = 37,03 - 0,115 t$
3	10	35,16	34,70	34,09	33,55	33,01	32,41	31,79	31,25	30,72	30,18	29,57	$\sigma' = 35,22 - 0,113 t$
4	20	32,71	32,25	31,79	31,33	30,87	30,33	29,80	29,26	28,72	28,19	27,73	$\sigma' = 32,80 - 0,101 t$
5	40	29,95	29,41	28,95	28,50	28,04	27,50	26,96	26,43	25,97	25,43	24,90	$\sigma' = 29,97 - 0,101 t$
6	60	28,79	28,21	27,68	27,16	26,57	25,91	25,32	24,66	24,14	23,62	23,16	$\sigma' = 28,81 - 0,115 t$
7	80	27,94	27,42	26,70	26,27	25,65	25,06	24,40	23,88	23,16	22,63	22,04	$\sigma' = 27,98 - 0,119 t$
8	100	—	—	25,84	25,36	24,74	24,25	23,63	23,08	22,39	21,77	21,28	$\sigma' = 27,05 - 0,116 t$

Поверхностное натяжение системы уксусная кислота — циклогексан

№№	Мол. % C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Температура, °C										Уравнения политерм	
		10°	15	20	25	30	35	40	45	50			
1	0	28,50	27,97	27,47	26,90	26,48	25,91	25,42	24,92	24,43	23,93	23,43	$\sigma' = 29,50 - 0,102 t$
2	10	25,77	25,35	24,85	24,36	23,86	23,43	22,94	22,44	21,95	21,45	20,96	$\sigma' = 26,76 - 0,096 t$
3	20	25,06	24,64	24,11	23,58	23,08	22,41	21,95	21,45	20,96	20,46	19,96	$\sigma' = 26,17 - 0,105 t$
4	40	24,71	24,07	23,58	22,94	22,43	21,95	21,38	20,82	20,32	19,82	19,32	$\sigma' = 25,74 - 0,109 t$
5	60	24,92	24,36	23,79	23,22	22,66	22,10	21,53	20,96	20,40	19,83	19,27	$\sigma' = 26,05 - 0,113 t$
6	80	25,18	24,78	24,14	23,47	22,87	22,26	21,70	21,03	20,53	19,96	19,40	$\sigma' = 26,53 - 0,121 t$
7	90	25,56	24,99	24,36	23,86	23,15	22,58	21,88	21,31	20,60	20,04	19,48	$\sigma' = 26,86 - 0,124 t$
8	100	25,84	25,36	24,74	24,25	23,63	23,08	22,39	21,77	21,28	20,71	20,15	$\sigma' = 27,05 - 0,116 t$

Уксусная кислота, служившая компонентом системы, была приготовлена из продажной ледяной кислоты по методу, описанному С. П. Мискиджьян и Н. А. Трифиновым (6). Она замерзала при 15,4° и имела плотность  $d_4^{20} = 1,0499$ .

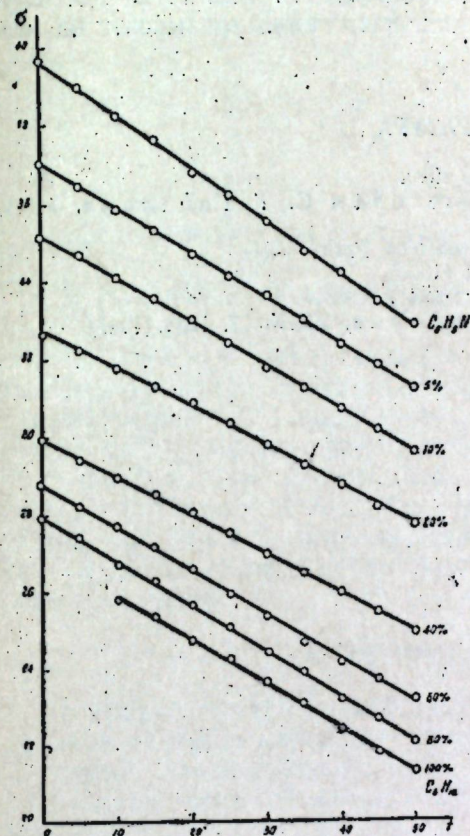


Рис. 8. Политермы поверхностного натяжения системы пиридин — циклогексан.

Поверхностное натяжение этой системы до нас не изучалось, однако в ряде подобных систем, составленных низшими кислотами с углеводородами (например, уксусная кислота — бензол) изотермы проходят через минимум. Как видно из полученных нами результатов (табл. 6), то же самое наблюдается и в данной системе (рис. 9).

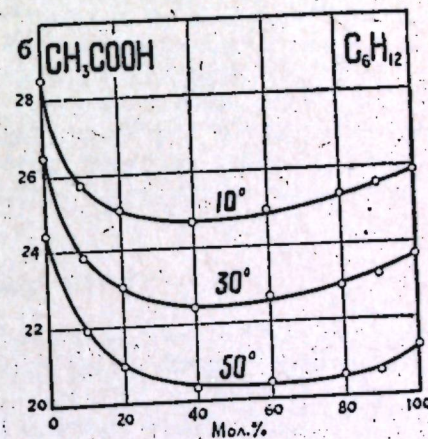


Рис. 9. Изотермы поверхностного натяжения системы уксусная кислота — циклогексан.

Во всем температурном интервале политермы компонентов и растворов прямолинейны. Аналитические выражения для политерм, найденные по методу наименьших квадратов, приведены в таблице. Отклонения экспериментальных значений  $\sigma$  от вычисленных по уравнениям политерм нигде не превосходят 0,1 эрга.

Таким образом, мы можем утверждать, что в данной системе поверхностного расслаивания не происходит. В полном соответствии с этим в ней не наблюдается образования сколько-нибудь устойчивой пены.

### Выводы

1. Измерены поверхностное натяжение и стойкость пены двойных систем: анилин — октилен, нитробензол — н-октан, нитробензол — октилен, нитробензол — циклогексан, пиридин — циклогексан и уксусная кислота — циклогексан.
2. В первых четырех системах при определенной температуре изменяют свой ход, что предполагается следствием наступающего поверхностного расслаивания. В двух последних системах политермы практически прямолинейны.



3. Удалось наблюдать раствор, поверхностное натяжение которого практически постоянно в интервале 0—60°.

4. В соответствии с развиваемой концепцией о взаимоотношении между пенообразованием и поверхностным расслаиванием, образование достаточно устойчивой пены наблюдается только в тех случаях, когда измерения поверхностного натяжения указывают на поверхностное расслаивание.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельбаум. ДАН, 65, 303 1949.
2. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Горгалова и С. Г. Ганелина. Колл. Журн., 12, 294 (1950).
3. J. Timmermans. Les solutions concentrées, Paris, 1936.
4. Б. Я. Тейтельбаум. ДАН, 71, 705 (1950).
5. Seidel. Solubility, vol. II, New York, 1941.
6. С. П. Мискиджян и Н. А. Трифионов. ЖОХ, 17, 1033 (1947).

Е. Е. СИДОРОВА

(при участии С. Г. Ганелиной и Т. А. Горгаловой)

#### К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЖДУ АМИНАМИ

Известно, что четвертичные соли хинолина и пиридина дают комплексы с ароматическими аминами, фенолами и т. д. Имеется также предположение, что подобного рода комплексы склонны давать не только четвертичные соли, но и сами основания (хинолий, пиридин) (1).

В связи с этим представилось интересным изучить взаимоотношение хинолина и пиридина с аминами жирного и ароматического рядов, так как это дало бы возможность ближе подойти к выяснению природы всей группы комплексных соединений, охарактеризованных выше.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначальной стадией изучения этого вопроса являлось исследование системы хинолин — анилин различными физико-химическими методами. Эта система до настоящего времени не была изучена; в литературе имеются лишь неполные данные, касающиеся ее плавкости (2).

Продажный препарат хинолина осушался едким натром и перегонялся под вакуумом. Полученный продукт представлял собой бесцветную жидкость с температурой кипения при нормальном давлении 237,5° С, с плотностью  $d_4^{20} = 1,0926$  и показателем преломления  $n_D^{20} = 1,6269$ .

Анилин также обезвоживался едким натром и дважды перегонялся под вакуумом. Он имел температуру кипения 184° С при нормальном давлении, плотность  $d_4^{20} = 1,0217$ , показатель преломления  $n_D^{20} = 1,5868$  и лишь слегка желтоватую окраску.

Смеси системы хинолин — анилин готовились по объему в количестве 10 г в ампулах и сохранялись в темноте. Состав смесей выражен в молярных процентах.

Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда при 0° и 25° С. Температура в термостате поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,2^\circ$  С.

Плотность определялась пикнометром Реньо, емкостью 3,6 мл и отнесена к воде при температуре ее максимальной плотности (4° С).

При смешении хинолина и анилина не происходило заметного разогревания смеси. Равновесие в системе наступает, повидному, сразу же после смешения. Это было проверено путем контроля смеси через определенные промежутки времени по показателю преломления и вязкости.

Результаты измерения вязкости и плотности приведены в таблице 1.



Таблица 1

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> в молярных %/о	0°		25°		α
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>2</sup>	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>2</sup>	
0	1,1079	7,118	1,0899	3,472	0,0420
24,8	1,0990	10,61	1,0784	4,292	0,0589
49,8	1,0800	12,25	1,0581	4,436	0,0703
64,8	1,0714	11,83	1,0500	4,287	0,0702
80,0	1,0574	11,16	1,0365	4,092	0,0692
100	1,0388	10,24	1,0170	3,875	0,0658

Если построить для этой системы изотерму вязкости, откладывая по оси абсцисс молекулярные проценты анилина в смесях, а по оси ординат — соответствующие им значения вязкости, то получим выпуклую от оси состава кривую с максимумом при концентрации 50 молярных процентов. Величина максимума убывает с возрастанием температуры (рис. 1). Максимальное отклонение от аддитивности для 50%-й смеси составляет 45%. Кривая температурного коэффициента

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta \eta}{\Delta t} \text{ напоминает}$$

описанную изотерму вязкости и максимум ее отвечает той же концентрации.

Характер изотерм вязкости свидетельствует о химическом взаимодействии между компонентами.

Изотермы плотности системы хинолин—анилин—почти прямые линии.

Электропроводность измерялась обычным мостиком Кольрауша с ламповым генератором в сосудике с неплатинированными платиновыми электродами при температуре 20°C. Первое измерение электропроводности было произведено через сутки после изготовления растворов, второе через 10 дней и третье — через месяц (см. таблицу 2). В течение указанного времени удельная электропроводность практически не изменилась.

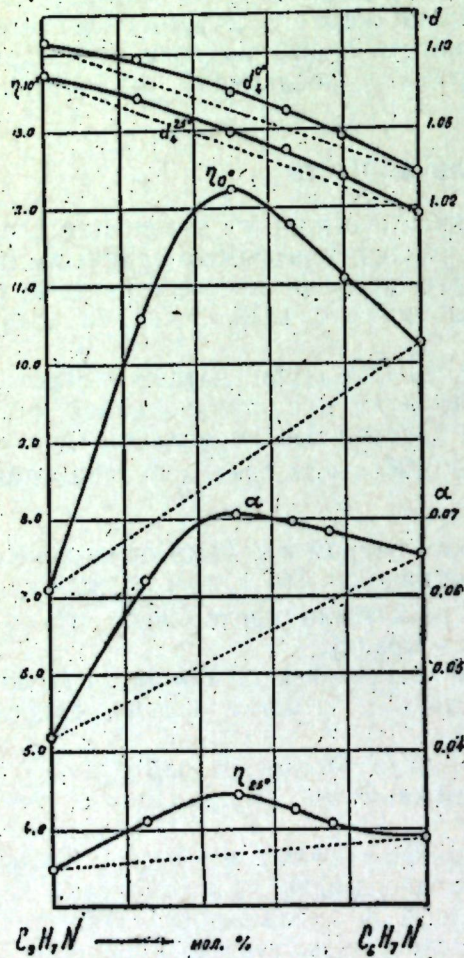


Рис. 1.

лицу 2). В течение указанного времени удельная электропроводность практически не изменилась.

Таблица 2

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> в молярных %/о	κ · 10 <sup>8</sup> по истечении:		
	1 суток	10 дней	30 дней
0	0,6	—	—
5	1,1	1,4	1,1
14	1,4	1,5	1,3
25	1,4	1,3	1,3
50	1,2	1,5	1,7
66	1,7	1,6	1,6
79	1,8	1,5	1,7
90	1,7	1,3	1,6
95	1,8	1,4	1,7
100	0,6	—	—

Изотерма удельной электропроводности растворов по истечении 10 дней после их приготовления, изображенная на рис. 2, практически параллельна оси состава. Такой же ход изотермы удельной электропроводности наблюдался Кендаллом для системы, состоящей из мета- и орто-крезолов (3).

Показатель преломления системы хинолин—анилин измерялся рефрактометром Пульфриха при 20°C. Данные измерения приведены в таблице 3 и на рис. 3.

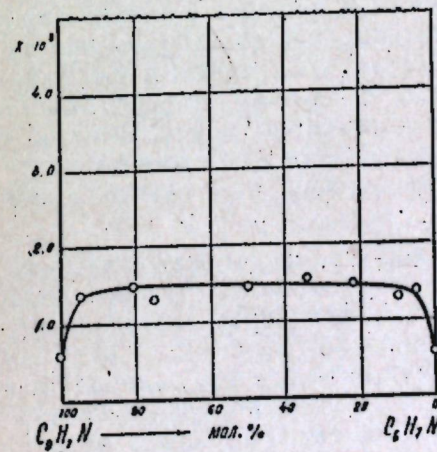


Рис. 2.

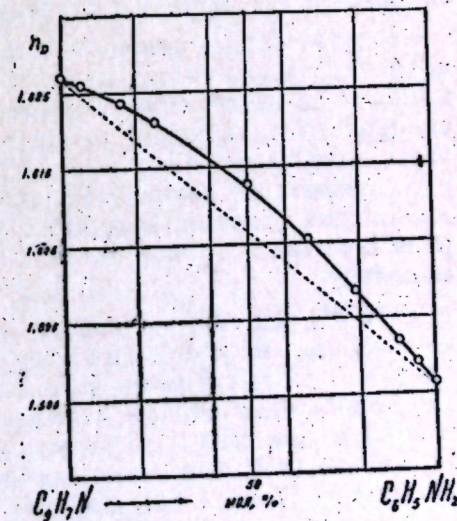


Рис. 3.

Изотерма показателя преломления, изображенная на рис. 3, представляет собой выпуклую от оси концентрации кривую, что является признаком наличия взаимодействия в системе. Данные изучения вязкости, плотности и показателя преломления системы хинолин—анилин, приводят нас к выводу, что в названной



Таблица 3

$C_6H_5NH_2$ в молярных %	$n_D$	$C_6H_5NH_2$ в молярных %	$n_D$
0	1,62689	65,8	1,60531
4,8	1,62601	78,6	1,59851
15,1	1,62363	89,9	1,59186
24,1	1,62131	95	1,58900
50,2	1,61263	100	1,58629

системе происходит химическое взаимодействие между компонентами. Образующееся соединение непрочное, диссоциирует на свои компоненты и существует в состоянии равновесия с ними. Попытки выкристаллизовать образующееся соединение не привели к желаемым результатам, вследствие исключительно сильного переохлаждения растворов. Для растворов в интервале от 20 до 85% хинолина кристаллизации не удалось достигнуть при охлаждении до  $-90^\circ$  и при внесении затравки — кристаллов одного из компонентов. Растворы обладали высокой вязкостью и застывали в стеклообразную массу. Поэтому нам удалось лишь воспроизвести данные Ампола и Риматори (2), относящиеся к растворам, содержащим менее 20% и более 85% хинолина.

На изотерме электропроводности это взаимодействие компонентов не проявляется, очевидно, вследствие отсутствия электролитической диссоциации и, возможно, того обстоятельства, что образующееся соединение имеет ту же степень проводимости, что и компоненты.

При смешении хинолина с анилином происходит, очевидно, два процесса: распад ассоциированных молекул на простые и образование комплексов из молекул хинолина и анилина. При достаточно низких температурах последний процесс преобладает над первым и мы получаем выпуклую кривую с максимумом. Мы можем предположить, что образование таких комплексов или сольвантов обусловлено водородными связями, которые осуществляются между атомами водорода в аминной группе анилина и третичным азотом, принадлежащим хинолину.

Для оценки справедливости высказанного нами соображения были изучены по вязкости (и плотности) системы хинолин—этиланилин и хинолин—диметиламин. В первой системе фигурировал этиланилин, где только один атом водорода аминной группы замещен на радикал и водородная связь еще возможна за счет оставшегося водородного атома. Во второй системе диметиламин имеет водород только в неполярных связях  $CH$ , поэтому водородная связь не может возникнуть.

Этиланилин имел следующие физико-химические константы: температуру кипения  $206^\circ$ , плотность  $d_4^{20} = 0,9628$ .

Диметиламин имел температуру кипения  $193^\circ$  и плотность  $d_4^{20} = 0,9560$ .

Результаты измерения представлены для первой системы на рис. 4 и в таблице 4, а для второй на рис. 5 и в таблице 5.

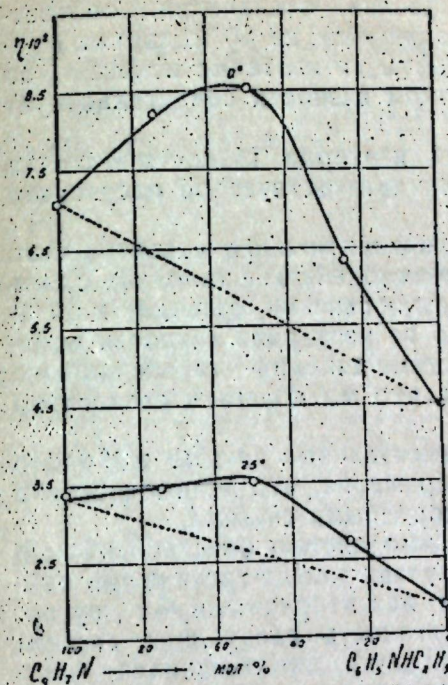


Рис. 4.

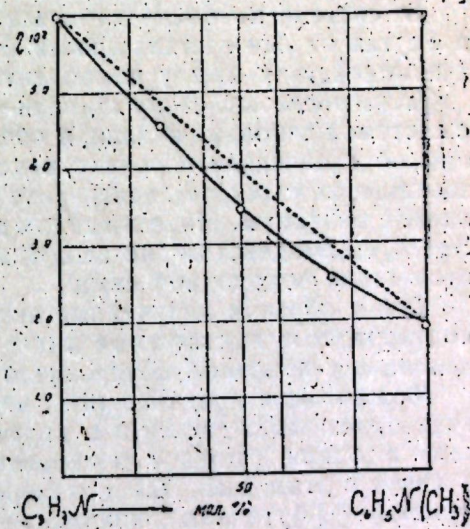


Рис. 5.

Система хинолин—этиланилин

Таблица 4

$C_6H_5NHC_2H_5$ в молярных %	$0^\circ$		$25^\circ$	
	$d_4$	$\eta \cdot 10^2$	$d_4$	$\eta \cdot 10^2$
0	1,1079	7,118	1,0899	3,37
25	1,0776	9,23	1,0558	3,44
50	1,0462	8,53	1,0251	3,51
75	1,0124	6,35	0,9948	2,75
100	0,9769	3,98	0,9552	1,93

Система хинолин—диметиламин

Таблица 5

$C_6H_5N(CH_3)_2$ в молярных %	$5^\circ$	
	$d_4$	$\eta \cdot 10^2$
0	1,1059	5,97
28,3	1,0679	4,53
49,8	1,0375	3,48
74,5	1,0042	2,54
100	0,9690	1,92



На изотермах вязкости системы хинолин—этиланилин, соответствующей 0°, имеется максимум, приходящийся на 50 молярных процентов. При температуре 25°С максимум на изотерме исчезает, но она остается выпуклой. Такой ход изотерм вязкости свидетельствует о взаимодействии компонентов.

В системе хинолин—диметиланилин изотерма вязкости—слегка вогнутая от оси состава кривая. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами.

Таким образом систему хинолин—этиланилин можно поставить рядом с системой хинолин—анилин; в обеих взаимодействие хинолина с амином, обусловленное, вероятно, водородными связями, приводит к образованию комплексов, вследствие чего на изотермах вязкости появляется максимум. Иное мы видим в системе хинолин—диметиланилин. Здесь взаимодействие не наблюдается, что мы полагаем следствием отсутствия водородной связи.

Таким образом полученные экспериментальные данные как-будто подтверждают высказанные выше соображения, что взаимодействие хинолина с анилином обусловлено водородными связями.

Можно было предположить, что взаимодействие описанного выше типа будет наблюдаться и в других случаях между третичными аминами с одной стороны и первичными или вторичными—с другой. В связи с этим нами была измерена вязкость следующих систем: хинолин—н-бутиламин, хинолин—диэтиламин, диметиланилин—анилин, пиридин—анилин, пиридин—этиланилин и пиридин—диметиланилин. Изучение вязкости является одним из наиболее чувствительных методов для обнаружения взаимодействия компонентов в жидкой фазе.

Вещества, применявшиеся в работе, тщательно очищались. н-Бутиламин имел температуру кипения 78°С, плотность  $d_4^{20}=0,7414$ .

Диэтиламин—температуру кипения 55,5—56°С, плотность  $d_4^{17,6}=0,7103$  и показатель преломления  $n_D^{20}=1,38689$ .

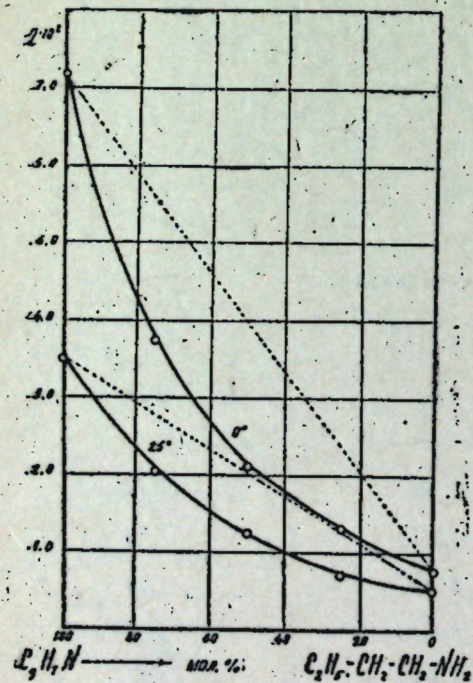


Рис. 6.

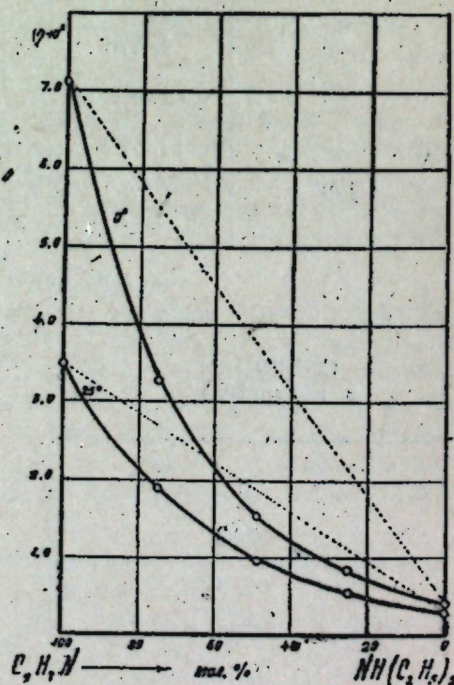


Рис. 7.

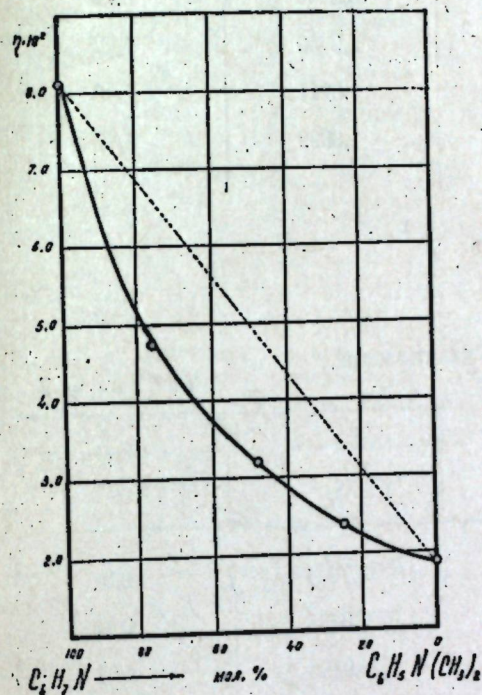


Рис. 8.

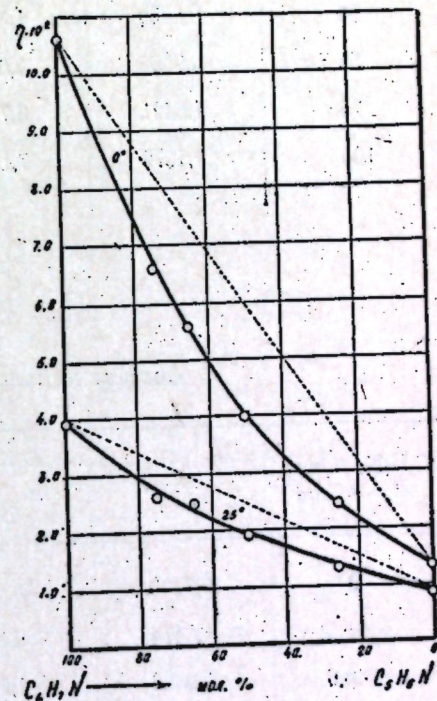


Рис. 9.

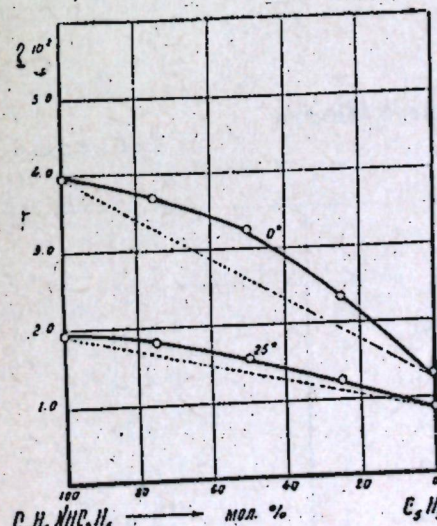


Рис. 10.

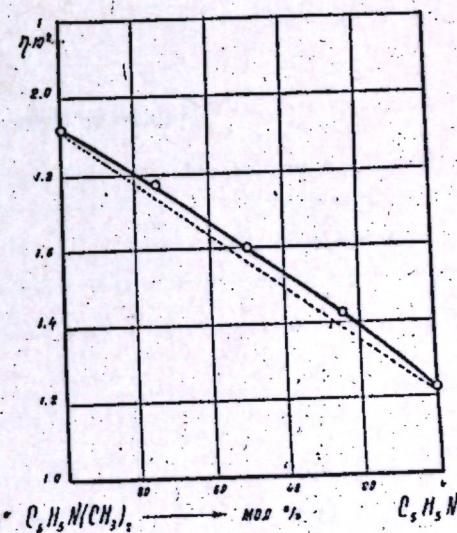


Рис. 11.

Пиридин имел температуру кипения 115°С и плотность  $d_4^{20}=0,9827$ . Все системы изучались при температуре 0° и 25°, кроме двух систем: диметиланилин—анилин и пиридин—диметиланилин, которые изучались при 5°С.

Результаты определения плотности и вязкости изученных систем приведены в таблицах 6—11 и на соответствующих рисунках.



## Система хинолин — н-бутиламин

Таблица 6

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N в молярных %	0°		25°	
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>
0	0,7610	0,76	0,7375	0,50
25	0,8650	1,31	0,8400	0,71
50	0,9630	2,09	0,9250	1,22
75	1,0421	3,71	1,0211	2,03
100	1,1079	7,118	1,0899	3,47

## Система хинолин — диэтиламин

Таблица 7

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N в молярных %	0°		25°	
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>
0	0,7289	0,422	0,7024	0,31
25,5	0,8474	0,858	0,8236	0,57
48,6	0,9422	1,551	0,9196	0,97
75	1,0348	3,318	1,0149	1,91
100	1,1079	7,118	1,0899	3,47

## Система диметиланилин — анилин

Таблица 8

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в молярных %	5°	
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>
0	1,0349	8,14
23,7	1,0141	4,76
48,3	0,9965	3,20
75,2	0,9810	2,39
100	0,9690	1,92

## Система пиридин — анилин

Таблица 9

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N в молярных %	0°		25°	
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>
0	1,0388	10,57	1,0170	3,96
25	1,0340	6,59	1,0111	2,64
35	1,0305	5,61	1,0076	2,53
50	1,0275	3,99	1,0026	1,94
75	1,0169	2,45	0,9925	1,36
100	1,0021	1,34	0,9766	0,88

## Система пиридин — этиланилин

Таблица 10

C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N в молярных %	0°		25°	
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>
0	0,9769	3,98	0,9562	1,93
25	0,9829	3,70	0,9626	1,82
50	0,9893	3,28	0,9674	1,55
75	0,9955	2,35	0,9722	1,26
100	1,0021	1,34	0,9766	0,88

## Система пиридин — диметиланилин

Таблица 11

C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N в молярных %	5°	
	d <sub>4</sub>	η · 10 <sup>3</sup>
0	0,9690	1,91
25	0,9760	1,77
50	0,9795	1,60
75	0,9873	1,43
100	0,9964	1,23



Системы хинолин — *n*-бутиламин и хинолин — диэтиламин состоят из ассоциированных компонентов. Изотермы вязкости выпуклы к оси составов. По виду изотерм можно заключить, что в этих системах имеет место лишь распад ассоциированных молекул. То же самое наблюдается в системах диметиланилин — анилин и пиридин — анилин.

Система пиридин — этиланилин значительно отличается от предыдущих систем. Здесь изотерма вязкости выпукла от оси состава.

Очень слабая сольватация имеет место, повидимому, и в системе пиридин — диметиланилин. Об этом можно судить по виду изотермы вязкости. Следовательно, пиридин взаимодействует с этиланилином, очень слабо с диметиланилином и судя по изотерме вязкости не взаимодействует с анилином.

Таким образом, из числа изученных двойных систем обнаружили химическое взаимодействие лишь те, которые составлены, с одной стороны, гетероциклическим, а с другой — ароматическим аминами. При этом, как мы показали, поведение пиридина совершенно отлично от поведения хинолина в аналогичных системах. С аминами жирного ряда взаимодействие не наблюдается ни у гетероциклических, ни у ароматических аминов.

Приношу благодарность чл.-корр. АН СССР Б. А. Арбузову за ряд ценных советов при проведении исследований.

#### Выводы

1. Исследованы плотность, вязкость, показатель преломления и электропроводность системы хинолин — анилин. Результаты измерений свидетельствуют о наличии взаимодействия между компонентами.

2. Измерена вязкость систем хинолин — этиланилин; хинолин — диметиланилин, хинолин — *n*-бутиламин, хинолин — диэтиламин и пиридин — диметиланилин.

3. Взаимодействие наблюдается в системах, составленных с одной стороны, гетероциклическим, а с другой стороны — ароматическим аминами; при этом обнаруживаются различия в поведении пиридина и хинолина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Вомпе. Доклады Академии наук СССР, 60, 803 (1948)
2. G. Ampola, C. Rimatorti. Gazzetta chim. Ital., 27, 1, 35 (1897)
3. Kendall. Jour. Amer. chem. Soc., 48 1853 (1926)

Е. А. РОБИНЗОН и А. П. ЯКУШЕВ

#### НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЬЦЕВОГО СОСТАВА КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Определение химического состава высококипящих нефтяных фракций осуществляется различными методами. Наиболее широкое признание из них получили методы группового и кольцевого анализа. Метод группового анализа (определение ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов) (1), обычно широко применяемый при изучении химического состава нефтяных фракций, не дает правильной характеристики состава высококипящих фракций. Объясняется это тем, что с повышением температуры кипения происходит усложнение химического состава углеводородной части за счет многообразия типов, как нафтеновых, так и ароматических углеводородов, вследствие чего та резкая разница в константах (служащих для определения группового состава), которая существует между простейшими представителями различных классов углеводородов, с повышением температуры кипения резко снижается.

Метод кольцевого анализа (2, 3) является наиболее совершенным методом изучения химической природы нефтей. Этот метод дает характеристику химического состава высококипящих углеводородов по процентному соотношению в них ароматических колец, нафтеновых колец и парафиновых цепей.

Применение метода кольцевого анализа для исследования высококипящих фракций в том виде, как он был предложен авторами метода, осложняется рядом обстоятельств, главными из которых являются следующие: с одной стороны — сложность специальной аппаратуры и длительность эксперимента, необходимого для полного гидрирования ароматических углеводородов; с другой стороны — неточность метода. Метод допускает применение во всех случаях одного и того же коэффициента 0,85. На самом же деле величина этого коэффициента может колебаться в зависимости от строения ароматического углеводорода в довольно широком интервале от 0,42 до 0,9: (4, 5, 6, 7).

В связи с указанными недостатками метода возникает необходимость в его уточнении и упрощении.

Предлагаемая нами методика характеристики химического состава керосиновых фракций (темп. кип. 200—300°) включает в себе основы метода „кольцевого анализа“, т. е. сводится к количественному определению колец ароматических, нафтеновых и парафиновых цепей.

В основу этого метода положено сульфирование высокомолекулярных ароматических углеводородов керосиновых фракций. Работами лаборатории химии нефти ИГи Акад. наук СССР (5), (8)



установлены условия, при которых серная кислота полностью сульфировует ароматические углеводороды различных типов и не затрагивает углеводороды нафтенного и парафинового рядов.

Таким образом, один из наиболее трудных этапов метода кольцевого анализа — гидрирование ароматических углеводородов в соответствующие нафтенные углеводороды, был заменен значительно более простой в экспериментальном отношении операцией — освобождением керосиновых фракций от ароматических углеводородов путем их сульфирования. Изменение существующего метода кольцевого анализа коснулось также и самого способа определения кольцевого состава. По новому методу последний складывается из данных кольцевого состава ароматической и нафтенно-парафиновой части фракций, которые определяются каждый в отдельности.

Для полной уверенности в правильности полученных результатов представлялось необходимым проведение сопоставления данных кольцевого анализа, полученных описанным выше новым методом, с данными, полученными путем гидрирования аналогичных керосиновых фракций.

Исходя из этих соображений, определение кольцевого состава в керосиновых фракциях проводилось двумя методами: методом, основанным на гидрировании ароматических углеводородов (1-й метод) и методом, в основу которого было положено сульфирование этих углеводородов (2-й метод).

Исследование проводилось на узких 5—8° фракциях, которые были выделены путем перегонки широкой керосиновой фракции в температурном интервале 200—300°, на ректификационной колонке типа Фенске мощностью около 25 теоретических тарелок. Разгонка проводилась в вакууме при 18, и 10 мм. Эти фракции имели следующие температуры кипения: 221—226°, 231—240°, 262—267°, 276—281° и 286—292° при атмосферном давлении.

В изученных фракциях были определены физико-химические константы: удельный вес ( $d_4^{20}$ ), коэффициент рефракции ( $n_D^{20}$ ), удельная дисперсия, критическая температура растворения в анилине, молекулярный вес и иодное число. Указанные константы определялись как в исходных, так и в фракциях после их гидрирования и сульфирования (табл. 1а, 1б, 1в).

Физико-химические константы исходных керосиновых фракций

Таблица 1а.

№№ фр.	Температ. кипения при 760 мм °Ц	Удельн. вес ( $d_4^{20}$ )	Коэф. рефр. ( $n_D^{20}$ )	Анилин. точк.		Дисперс. $\frac{PF-PC}{d}$	Уд. дисп. $\frac{PF-PC}{d}$	Уд. рефр. (R)	Иодн. число	% неперд. угл.	Молек. вес
				рав. об.	макс.						
1	221—226	0,8004	1,4472	71,7	73,0	84,5	105,5	0,3339	1,67	1,20	183,6
2	231—240	0,8132	1,4552	64,3	67,3	91,6	112,7	0,3338	1,49	1,78	182,2
3	262—267	0,8265	1,4638	65,9	69,2	98,9	119,6	0,3337	1,56	1,24	201,5
4	276—281	0,8327	1,4665	67,6	71,6	100,4	120,5	0,3329	1,79	1,42	201,4
5	286—292	0,8372	1,4681	69,6	73,7	99,7	119,1	0,3321	1,80	1,57	220,1

Физико-химические константы гидрированных керосиновых фракций

Таблица 1б

№№ фр.	Температ. кипения 760 мм °Ц	Уд. вес ( $d_4^{20}$ )	Коэф. рефракц. ( $n_D^{20}$ )	Анилиновые точки		Дисперс. $\frac{PF-PC}{d}$	Уд. дисп. $\frac{PF-PC}{d}$	Уд. рефракц. (R)	Молекул. вес
				равн. объем	макс.				
1	221—226	0,7895	1,4394	78,8	79,4	74,4	94,2	0,3334	190,0
2	231—240	0,7976	1,4423	75,4	75,8	75,5	94,7	0,3319	185,2
3	262—267	0,8075	1,4469	80,7	81,0	76,1	94,2	0,3308	209,4
4	276—281	0,8127	1,4489	82,7	83,1	76,3	94,0	0,3300	206,8
5	286—292	0,8144	1,4510	83,4	84,2	76,8	94,5	0,3306	228,4

Физико-химические константы сульфированных керосиновых фракций

Таблица 1в

№№ фр.	Температ. кипен. 760 мм °Ц	Уд. вес ( $d_4^{20}$ )	Коэф. рефр. ( $n_D^{20}$ )	Анилиновые точки		Дисперс. $\frac{PF-PC}{d}$	Уд. дисперс. $\frac{PF-PC}{d}$	Уд. рефракц. (R)	Молек. вес
				рав. об.	макс.				
1	221—226	0,7763	1,4349	84,3	84,4	73,3	94,5	0,3360	200,0
2	231—240	0,7822	1,4358	82,8	82,7	73,6	94,2	0,3341	213,0
3	262—267	0,7910	1,4402	86,0	85,9	73,0	92,3	0,3333	228,0
4	276—281	0,7964	1,4425	88,4	88,3	73,1	92,0	0,3326	242,0
5	286—292	0,7992	1,4481	90,3	90,4	75,1	93,9	0,3350	230,0

Определение кольцевого состава керосиновых фракций (1-й метод)

Узкие керосиновые фракции подвергались гидрированию на специальной установке с 4-мя качающимися автоклавами, электропечью для их обогрева и неподвижной системой регулирования подачи водорода и контроля давления, сконструированной сотрудниками ИГИ Акад. наук СССР (Гальперн, Мусаев и Зомбе) и изготовленной экспериментально-механическим заводом ИГИ Акад. наук СССР.

Гидрированию подвергались фракции (в количестве от 5 до 20 куб. см.) в присутствии катализатора — никель, высаженный на окиси алюминия; катализатор приготовлен по методу акад. Зелинского. Количество взятого катализатора составляло 30% по весу от исходной фракции. опыты гидрирования проходили при температуре 300° Ц, давлении 120—130 атмосфер и при механическом перемешивании углеводородной смеси с катализатором. Каждый опыт гидрирования длился в течение 4—4,5 часа. Керосиновые фракции подвергались гидрогенизации по несколько раз каждая, при чем каждый раз со свежим катализатором, до тех пор пока константы их не приняли постоянных значений, не изменяющихся при последующем гидрировании. Обычно полное гидрирование ароматических углеводородов достигалось после двух-трех опытов гидрирования. Полнота гидрирования фракций определялась по удельной дисперсии, количественное выражение которой было ниже 100. Необходимо отметить, что



в процессе гидрирования всех фракций не наблюдалось никакого повышения давления в автоклавах. Это обстоятельство, а также отсутствие резких колебаний в изменении констант (последние постепенно падали в процессе гидрирования) указывает на то, что гидрирование проходило без побочных реакций, связанных с размыканием и замыканием циклов<sup>1</sup>.

На основании физико-химических констант исходных и гидрированных фракций определялся кольцевой состав этих фракций, т. е. содержание в них ароматических и нафтеновых колец и парафиновых цепей. Расчет кольцевого состава производился по формулам, приведенным ниже. Ароматические кольца определялись по формуле:

$$A = (A_2^0 - A_1^0) \cdot 0,85$$

$A_1^0$  и  $A_2^0$  — анилиновые точки (равными объемами анилина и керосина) до гидрирования и после гидрирования фракций.

0,85 — коэффициент, соответствующий проценту ароматических колец при повышении анилиновой точки на 1° Ц.

$A$  — процентное содержание ароматических колец.

Количество нафтеновых колец определялось по формуле:

$$N = \frac{R_p - R_n}{R_p - R_n} 100$$

$R_p$  — удельная рефракция для парафинов

$R_n$  — установленная для каждой керосиновой фракции

для чистых нафтеновых углеводородов, состоящих из одних нафтеновых циклов, без парафиновых цепей и ароматических колец.

$N$  — общее содержание нафтеновых колец, включая ароматические кольца. Действительное количество нафтеновых колец определяется за вычетом последних.

Для большей точности удельная рефракция для парафиновых и чистых нафтеновых углеводородов ( $R_p$  и  $R_n$ ) была получена путем теоретического вычисления на основании суммы атомных рефракций и молекулярного веса, пользуясь для этой цели инкрементами Эйзенлора:

$$R = \frac{M \cdot R_0}{M} = \frac{n_c \cdot 2,418 + n_H \cdot 1,100}{n_c \cdot 12 + n_H \cdot 1,008}$$

$M R_0$  — молекулярная рефракция, равная сумме атомных рефракций.

$M$  — молекулярный вес углеводорода.

$n_c$  — количество углеродных атомов в молекуле.

2,418 — инкремент для углерода.

$n_H$  — количество водородных атомов в молекуле.

1,100 — инкремент для водорода.

Процент парафиновых цепей, в том числе и свободных парафинов, находили путем вычета из 100 суммы ароматических и нафтеновых колец, или на основании разности между 100 и общим количеством нафтеновых колец после гидрирования. Результаты кольцевого анализа узких керосиновых фракций, полученные существующим методом кольцевого анализа (1 методом), приводятся в таблице 2.

<sup>1</sup> Описанный метод гидрирования был нами заимствован из работ И. А. Мусаева и Г. Д. Гальперца (ИГИ АН СССР).

№№ фракции	Температура кипения при 760 мм	Исходная фракция		
		количество ароматических колец	количество нафтеновых колец	количество парафиновых цепей
1	221—226	6,0	12,8	81,2
2	231—240	9,4	16,7	73,9
3	262—267	12,6	13,8	73,6
4	276—281	12,8	17,4	69,8
5	286—292	11,7	12,4	75,9

Определение кольцевого состава керосиновых фракций новым методом (2-й метод)

Предложенный в настоящей работе новый, упрощенный метод определения кольцевого состава керосиновых фракций складывается из 2-х самостоятельных этапов:

- 1) определение кольцевого состава ароматической части фракций;
- 2) определение кольцевого состава нафтено-парафиновой части фракций.

Этим определениям предшествовала некоторая предварительная часть работы, которая сводилась к следующему:

- 1) разделению нефтяных фракций на ароматическую и нафтено-парафиновую части;
- 2) определению общего содержания ароматических углеводородов;
- 3) определению ряда констант в исходных и дезароматизированных фракциях.

Экспериментальная часть работы производилась в следующей последовательности:

1. Сульфирование узких фракций керосина серной кислотой 100—100,8%. Обработка велась в 2 приема, каждый раз с двойным объемом кислоты; продолжительность взбалтывания смеси керосина с кислотой составляла 30 минут. Температура опыта — близка к 0°.

2. Определение физико-химических констант исходных фракций, а также тех же фракций после их сульфирования (удельный вес, коэффициент рефракции; молекулярный вес для фракций после сульфирования).

3. Определение ароматических углеводородов, как результат 2-х предыдущих операций.

Определение кольцевого состава ароматической части фракций

Основным этапом этого раздела является установление в узких фракциях керосина типов ароматических углеводородов, отвечающих среднему составу ароматической части керосина. Эта часть исследования сводится к рассмотрению различных типов ароматических углеводородов и выбору из них таких, которые по своим константам наиболее близко подходят к ароматическим углеводородам исследуемых фракций. Для этой цели применяется методика „Смешанных проб“ в той ее упрощенной модификации, предложенной ранее одним из нас (5), которая давала возможность судить о типах арома-



Изучение типов ароматических углеводородов керосиновых фракций "методом смешанных проб"

Таблица 3

№№ фр.	Назв. фракций	Физико-химические константы керос. фр.				Физико-химические константы индивид. углеводородов				Физико-химические константы смесей (индив. углев. с дезароматизир. фракц.)			
		Темпер. кипен. 760 мм. °Ц	Удельн. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Коеф. рефрак. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Мол. вес (M)	Назв. углев.	Темп. кип. °Ц	Уд. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Коеф. рефр. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Состав смеси	% сод. аром. углев.	Уд. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Коеф. рефр. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	исх. Сульф.	221—226	0,8004	1,4472	183,6	н-гексилбензол	227,0	0,8605	1,4902	гексилбензол (11) и дезаром. фрак.	19,04	0,7922	1,4454
			0,7763	1,4349	200,0	метилтетралин	229	0,9537	1,5357	и дезаром. фракц.		0,8100	1,4540
						1-метил-3-фенилциклопентан	230—235	0,9155	1,5126	1-метил-3-фенилциклопентан и дезаромат. фр.		0,8028	1,4427
										1 метил 3 фенил — циклопентан 50% гексилбензол и дезароматизир. фракция		0,7975	1,4474
2	исх. сульф.	231—240	0,8132	1,4552	182,2	н-гептилбензол	241	0,8599	1,4888	гептилбензол (13) и дезаром. фр.	25,1	0,8017	1,4487
			0,7822	1,4358	213,0	1-метилнафталин	245	1,020	1,6165	1-метилнафталин (14) и дезаромат. фр.		0,9419	1,4807
						изоамилгидринден	257	0,9244	1,5225	изоамилгидринден (5) и дезароматизир. фракц.		0,8179	1,4576

Продолж. табл. 3

№№ фр.	Назв. фракций	Физико-химические константы керос. фр.				Физико-химические константы индивид. углеводородов				Физико-химические константы смесей (индив. углев. с дезароматизир. фракц.)			
		Темпер. кипен. 760 мм. °Ц	Удельн. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Коеф. рефрак. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Мол. вес (M)	Назв. углев.	Темп. кип. °Ц	Уд. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Коеф. рефр. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Состав смеси	% сод. аром. углев.	Удельн. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Коеф. рефр. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3	исх. сульф.	262—267	0,8262	1,4638	202,0	н-октилбензол	260,0	0,8622	1,4890	н-октилбензол (10) и дезароматизир. фр.	28,9	0,8116	1,4543
			0,7910	1,4402	228,0	1—2 диметилнафталин	263,0	1,002	1,6105	1—2 диметилнафталин и дезароматизир. фракц.		0,8523	1,4894
						гексилгидринден	270	0,9210	1,5170	гексилгидринден и дезароматизир. фр.		0,8285	1,4623
						н-бутил-1, 2, 3, 4 тетрагидронафталин	272—273	0,9312	1,5258	н-бутил 1, 2, 3, 4 тетрагидронафталин (12) и дезаромат. фр.		0,8315	1,4549
						1, 3, 7 триметилнафталин	280	1,007	1,5759	1, 3, 7 триметилнафталин (12) и дезароматиз. фр.		0,8534	1,4793
4	исх. сульф.	276—281	0,8327	1,4665	201,4	н-нонилбензол	281,0	0,8586	1,4863	нонилбензол (13) и дезароматизир. фр.	28,9	0,8143	1,4544
			0,7964	1,4425	242,0	2-н-бутил-нафталин	282,0	0,9659	1,5790	2-н-бутилнафталин (15) и дезароматизир. фр.		0,8453	1,4813
						гептилгидринден	280	0,9128	1,5130	гептилгидринден и дезароматизир. фр.	28,9	0,8324	1,4634
						Диметилдигидрилгидринден	273	0,9230	1,5159	Диметилдигидрилгидринден (11) и дезаромат. фракц.		0,8330	1,4631



№ фр.	Назв. фракции	Физико-химические константы керос. фр.			Физико-химические константы индивидуальных углеводородов			Физико-химические константы искусственных смесей (индив. углев. с дезароматизир. фракц.)					
		Темпер. кипен. 760 мм. °Ц	Удельн. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Кэф. рефрак. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Мол. вес (M)	Назв. углев.	Темп. кип. °Ц	Удельн. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Кэф. рефрак. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Состав смеси	% сод. аром. углев.	Удельн. вес (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Кэф. рефрак. (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
						н-бутил-тетралин	270	0,9312	1,5258	н-бутилтетралин (15) и дезаромат. фр.	"	0,8353	1,4659
						пентил — 1, 2, 3, 4 тетрагидронафталин	277—280	0,9478	1,5332	пентил 1, 2, 3, 4 тетрагидронафталин и дезароматиз. фракц. (12)	"	0,8401	1,4687
						1, 4 дигтилнафталин	285	0,993	1,601	1, 4 дигтилнафталин и дезаромат. фракц.	"	0,8531	1,4881
5	исх. сульф.	286—292	0,8372	1,4681	220,7	2-фенил-ундекан	292—296	0,8599	1,4820	2-фенилундекан (16) и дезаромат. фр.	28,9	0,8167	1,4579
			0,7992	1,4481	230,0	1-н дифенил-бутан	286	0,9676	1,5676	1-н-дифенилбутан (11) и дезаромат. фр.	"	0,8478	1,4831
						гептилгидринден	280	0,9128	1,5130	гептилгидринден и дезаромат. фр.	"	0,8344	1,4684
						1—4 фенилциклопентил-н-бутан	289	0,9257	1,5140	1—4 фенилциклопентил н-бутан и дезаромат. фр.	28,9	0,8351	1,4676
						гексилтетралин	276	0,9215	1,5171	гексилтетралин (14) и дезаромат. фракц.	"	0,8345	1,4680
						диизопропилнафталин	278	0,9683	1,5701	Диизопропилнафталин (12) и дезаромат. фракц.	"	0,8481	1,4834

тических углеводородов керосиновых фракций на основании большого и разнообразного синтетического материала, известного из литературы, без составления соответствующих смесей, а путем простого расчета по правилу смешения.

Из литературы известно (9,10,5) что углеводороды высококипящих фракций в отношении некоторых констант, как-то: удельный вес (d<sub>4</sub><sup>20</sup>), коэффициент рефракции (n<sub>D</sub><sup>20</sup>) обладают полной аддитивностью. Хорошее совпадение между константами, найденными опытным путем и вычисленными из искусственных смесей синтетических ароматических углеводородов и дезароматизированных фракций, послужило основанием для суждения о типах ароматических углеводородов без составления смесей, руководствуясь лишь данными общего содержания ароматических углеводородов в изучаемых фракциях, а также константами исходных и дезароматизированных керосиновых фракций и аналогичными константами синтетических углеводородов. В качестве индивидуальных углеводородов были взяты различные типы ароматических углеводородов по температуре кипения близкие к температуре кипения узких керосиновых фракций, а именно: гомологи бензола, нафталина, дифенила, тетралина, индана и фенилциклопентана. Количество последних при подсчете точно соответствовало содержанию ароматических углеводородов в исходной фракции. Данные табл. 3 иллюстрируют то совпадение, которое получено между константами, найденными опытным путем и вычисленными по правилу смешения для искусственных смесей.

На основании сопоставления констант устанавливались типы ароматических углеводородов, соответствующие среднему составу ароматической части керосиновых фракций.

Средний состав ароматической части фракции с температурой кипения 221—226° соответствует смеси низших гомологов тетралина, фенилциклопентана, а также гексилбензола.

Ароматическая часть фракции 231—240° соответствует углеводородам типа изоамилгидриндена.

Ароматические углеводороды керосиновой фракции с температурой кипения 262—267° в среднем отвечают гексилгидриндену и н-бутилтетрагидронафталину.

Средний состав ароматической части фракции 276—281° приближается к следующим углеводородам: гептилгидриндену, диметилдиэтилгидриндену, бутил или пентил-тетралину.

В фракции 286—292° ароматические углеводороды отвечают гептилгидриндену, фенилциклопентилбутану и гексилтетралину.

Эти данные по химическому составу ароматической части фракций послужили материалом для определения в них кольцевого состава. Кольцевой состав определялся для тех углеводородов, которые согласно показаниям метода смешанных проб входят в состав ароматической части фракций. Результаты кольцевого состава приводятся в таблице 4.

Одновременно проводился анализ ароматической части керосиновых фракций другим методом, в основу которого был положен принцип метода кольцевого анализа, описанного выше.

В табл. 5 приведены данные кольцевого состава исходной фракции, фракции после сульфирования и ароматической части фракции. При этом количество нафтеновых циклов, связанных с ароматическим ядром, было установлено по разности между общим содержанием нафтеновых циклов в исходной фракции и количеством их в дезароматизированной части фракции (после соответствующего пересчета на исходную фракцию).



Кольцевой состав ароматических углеводородов, соответствующих среднему составу ароматической части фракций (на основании метода смешанных проб).

Таблица 4

Температура кипения °C	Наименование ароматических углеводородов	Кольцевой состав (в пересч. на исх. фракц.)		
		аромат. колец	нафтенов. колец	параф. цепей
221—226°	гексилбензол	9,0	0	10,0
	метилтетралин	9,7	7,3	2,0
	1-метил-3-фенилциклопентан	9,1	8,2	1,8
	гексилбензол 9,5% 1 метил — 3 фенилциклопентан 9,5%	9,0	4,1	5,9
231—240°	изоамилгидриден	10,0	5,6	9,5
262—267°	гексилгидриден,	10,7	6,0	12,2
	n-бутил 1, 2, 3, 4 тетрагидронафталин	11,5	8,6	8,8
276—281°	гептилгидриден	10,0	5,6	13,2
	диметилдиэтилгидриден	10,6	5,7	12,6
	бутилтетралин	11,5	8,6	8,8
	пентилтетрагидронафталин	10,7	8,0	10,2
286—292°	гептилгидриден	10,0	5,6	13,7
	фенилциклопентилбутан	10,9	9,9	8,1
	гексилтетралин	10,0	7,5	11,4

Кольцевой состав ароматической части керосиновых фракций (1-й метод)

Таблица 5

№№ фракций	Название фракций	Температура кипения при 760 мм °C	Кольцевой состав		
			ароматич. колец	нафтенов. колец	парафиновых цепей
1	Исходная фракция	221—226°	6,0	12,8	81,2
	Сульфиров. фракция	—	—	4,9	76,0
	Ароматич. часть фракц.	—	6,0	7,9	5,а
2	Исходная фракция	231—240	9,4	16,6	74,0
	Сульфиров. фракция	—	—	9,2	65,7
	Ароматич. часть фракц.	—	9,4	7,4	8,3

Продолж. табл. 5.

№№ фракций	Название фракций	Температура кипения при 760 мм °C	Кольцевой состав		
			ароматич. колец	нафтенов. колец	парафиновых цепей
3	Исходная фракция	262—267	12,6	13,8	73,6
	Сульфиров. фракция	—	—	8,7	62,3
	Ароматич. часть фракц.	—	12,6	5,1	11,3
4	Исходная фракция	276—281	12,8	17,4	69,8
	Сульфирован. фракция	—	—	10,5	60,6
	Ароматич. часть фракц.	—	12,8	6,9	9,2
5	Исходная фракция	286—292	11,7	12,4	75,9
	Сульфирован. фракция	—	—	5,4	65,7
	Ароматич. часть фракц.	—	11,7	7,0	10,2

Количество парафиновых цепей определялось по аналогии с нафтеновыми кольцами этой части фракций, по разности между общим содержанием парафиновых цепей в исходной фракции и их количеством в дезароматизированной части фракций (после соответствующего пересчета на исходную фракцию).

В итоге проведенного исследования с помощью 2-х различных методов был установлен кольцевой состав ароматической части керосиновых фракций (табл. 6).

Кольцевой состав ароматической части фракций, установленный двумя методами

Таблица 6

Температура кипения	Кольцевой состав					
	1-й метод			2-й метод		
	аромат. колец	нафтенов. колец	парафин. цепей	аромат. колец	нафтенов. колец	парафин. цепей
221—226	6,0	7,9	5,2	9,0	4,1	5,9
231—240	9,4	7,4	8,3	10,0	5,6	9,5
262—267	12,6	5,1	11,3	11,1	7,3	10,5
276—281	12,8	6,9	9,2	10,7	6,9	11,2
286—292	11,7	7,0	10,2	10,3	7,7	10,9

Как видно из этой таблицы, данные кольцевого состава ароматической части фракций, несмотря на некоторое колебание цифровых значений кольцевого состава, могут быть отнесены к величинам одного и того же порядка.

Определение кольцевого состава нафтено-парафиновой части керосиновых фракций

Определение нафтеновых циклов в дезароматизированной части керосиновых фракций производилось по формуле, приведенной в разделе определения кольцевого состава 1 методом (при помощи гидрирования)



Определённые парафиновых цепей, входящих в состав нафтено-парафиновой части фракций, производилось по разности из ста.

Кольцевой состав нафтено-парафиновой части этих фракций, установленный новым методом, приведен в таблице 7.

Кольцевой состав керосиновых фракций по новому методу

Располагая данными кольцевого состава как ароматической, так и нафтено-парафиновой части фракций, можно было путем их суммирования перейти к кольцевому составу исходных фракций (после соответствующего пересчета на исходную фракцию). Данные по кольцевому составу керосиновых фракций, установленные новым методом, сведены в табл. 7.

Кольцевой состав ароматической и нафтено-парафиновой части керосиновых фракций

Таблица 7

Температура кипения фракций °C	Ароматическая часть			Нафт.-параф. часть		Исходная фракц.		
	аром. колец	нафтеновых колец	парафиновых цепей	нафтеновых колец	парафиновых цепей	аром. колец	нафтеновых колец	парафиновых цепей
221—226	9,0	4,1	5,9	4,9	76,0	9,0	9,0	81,9
231—240	10,0	5,6	9,5	9,2	65,7	10,0	14,8	75,2
262—267	11,1	7,3	10,5	8,7	62,3	11,1	16,0	72,8
276—281	10,7	6,9	11,2	10,5	60,6	10,7	17,4	71,8
286—292	10,3	7,7	10,9	5,4	65,7	10,3	13,1	76,6

Как видно из табл. 8, при сравнении результатов кольцевого анализа, установленных при помощи 2-х методов, выясняется полная идентичность результатов анализа.

Кольцевой состав керосиновых фракций, установленный методом, основанным на гидрировании, и методом, основанным на сульфировании ароматических углеводородов керосиновых фракций

Таблица 8

Температура кипения °C	Кольцевой состав					
	1-й метод			2-й метод		
	аромат. колец	нафтенов. колец	параф. цепей	аромат. колец	нафтенов. колец	параф. цепей
221—226	6,0	12,8	81,2	9,0	9,0	81,9
231—240	9,4	16,6	74,0	10,0	14,8	75,2
262—267	12,6	13,8	73,6	11,1	16,0	72,8
276—281	12,8	17,4	69,8	10,7	17,4	71,8
286—292	11,7	12,4	75,9	10,3	13,1	76,6

## Заключение

Проведенное исследование, имевшее своей задачей упрощение метода кольцевого анализа, предложенного ранее Влюггером, Уотерманом и ван-Уестеном, показало несомненное преимущество нового метода кольцевого анализа. При работе по нашему методу нет необходимости проводить каталитическое гидрирование ароматических углеводородов, требующее сложной автоклавной аппаратуры и продолжительности анализа. Новый метод является простым и доступным при исследовании химической природы нефтей. Полагаем, что этот метод в дальнейшем сможет найти применение в повседневной аналитической практике.

Настоящее сообщение является предварительным. Оно требует накопления экспериментального материала по определению кольцевого состава в керосиновых и масляных фракциях других нефтей Союза.

Исследование в этом направлении продолжается.

В заключение приносим благодарность академику С. С. Наметкину и члену-корреспонденту Академии наук СССР Б. А. Арбузову за ценные советы в данной работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химический состав нефтей и нефтепродуктов. Труды Грози. НИИ, гл. 2, 3, 4, изд. 1935.
2. Vlugter, Waterman a. van Westen. Journ. Inst. Petrol. Technol., т. 21, №141—142, 661, 701,—1935. 137, 735, 1932.
3. И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн. Журнал прикл. химии, 12, № 4, 572, 1939.
4. И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн. Изв. Акад. наук, ОТН, № 7, 1106, 1949.
5. Е. А. Робинзон. Журн. прикл. химии, т. 13, № 12, 1940.
6. Schliessler. Proc. A. P. U., ноябрь 1942.
7. Sachanen. Хим. состав нефтей, 1945.
8. С. С. Наметкин и Е. А. Робинзон. Журн. прикл. химии, 12, 1378, 1939.
9. Г. С. Павлов. ЖРФХО, 58, 1309, 1926.
10. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова и Т. Г. Степанцова. ЖОХ, 9, 540, 1949.
11. Bellstein. Hand. d. organisch chemie T. V, 1943.
12. Egloff. Physic. const. of hydrocarb. T. IV 1947.
13. М. Д. Тиличев. Журн. хим. тверд. топ., т. 8, вып. 2, 1938.
14. Е. С. Покровская. ЖОХ, т. 15, вып. 7—8, 1943.
15. А. Д. Петров и Д. Н. Андреев. ЖОХ, т. 12, вып. 1—2, 1945.
16. Egloff. Physic. const. of hydrocarb., т. III, 1946.



## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

А. Е. Арбузов. Из истории химии фосфор-органических соединений . . . . .	5
А. Е. Арбузов и П. И. Алимов. О смешанных ангидридах карбоновых кислот и диэтилфосфористой кислоты . . . . .	21
А. Е. Арбузов и П. И. Алимов. О продуктах конденсации эфиров пиродифосфористой кислоты с альдегидами . . . . .	31
А. Е. Арбузов и П. И. Алимов. О действии сильных минеральных кислот на некоторые эфиры кислот фосфора . . . . .	39
А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов. Присоединение диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям. I. Присоединение диалкилфосфористых кислот к $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону . . . . .	45
А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов. Присоединение диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям. II. Присоединение диалкилфосфористых кислот к нитрилу акриловой кислоты и метилметакрилату . . . . .	53
Гидьм Камай и Э. Л. Хисамова. О трихлорметилпаратолилфосфиновой кислоте и её производных . . . . .	59
Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. Анодное растворение текстурованного металла . . . . .	63
А. Ш. Валеев. Электролитическая полировка металлов при низких плотностях тока . . . . .	75
В. А. Дмитриев. Роль газовыделения и ориентации зерен в процессе электролитической полировки металлов . . . . .	81
С. И. Березина и Г. С. Воздвиженский. К вопросу об изменении кислотности катодного пространства при электроосаждении металлов . . . . .	89
Г. С. Воздвиженский. К вопросу о чистоте металлической поверхности, обработанной электролитической полировкой . . . . .	99
Б. Я. Тейгельбаум, С. Г. Ганелина и Т. А. Горгалова. Исследования поверхностного слоя жидких систем. III. Поверхностное натяжение и пенообразование в системе пара-цимол—метилловый спирт . . . . .	105
Б. Я. Тейгельбаум, Е. Е. Сидорова и С. Г. Ганелина. Исследования поверхностного слоя жидких систем. IV. Поверхностное расслаивание и пенообразование в некоторых двойных системах, образованных органическими жидкостями . . . . .	115
Е. Е. Сидорова (при участии С. Г. Ганелиной и Т. А. Горгаловой). К вопросу о взаимодействии между аминами . . . . .	125
Е. А. Робинзон и А. П. Якушев. Новый метод определения кольцевого состава керосиновых фракций . . . . .	135

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Напечатано	Следует читать
144 табл. 5, гр. 6	5 а	52
145 табл. 6, I метод	2 ромат.	аромат. .0135