

П-147

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

6



КАЗАНЬ 1961

□-147

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

6



КАЗАНЬ

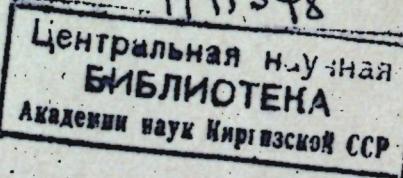
1961

* * *

Главный редактор
академик А. Е. Арбузов

Ответ. редактор канд. химических наук
А. И. Турашев

* * *



Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Казанского филиала Академии наук ССР от 10/XII 1960 г.

Акад. А. Е. Арбузов

РЕЧЬ НА ВЫЕЗДНОЙ СЕССИИ ОТДЕЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН ССР

Дорогие товарищи!

В этот торжественный и знаменательный для меня день и час хочется рассказать вам о моем путешествии в страну органических производных фосфора.

Впервые в эту, тогда мало исследованную, область науки я вступил молодым и неопытным химиком более 50 лет тому назад.

При изучении знаменитого труда Д. И. Менделеева „Основы химии мое внимание привлек вопрос о строении фосфористой кислоты. Сам Д. И. Менделеев (19 глава „Основы химии“ под заглавием „Фосфор и другие элементы V группы“) на основании работ А. Вюрца и Ама считал фосфористую кислоту двусосновной, однако дальше замечает (я цитирую его слова): „Прямой переход PCl_3 в фосфористую кислоту говорит, однако, за то, что в ней все три водорода находятся в виде водного остатка одинакового характера, потому что для трех пар хлора неизвестно какого-либо отличия“.

Переводя рассуждения Д. И. Менделеева на современный язык, фосфористую кислоту можно было изобразить двумя формулами строения: с тремя гидроксилами, как производное трехвалентного фосфора, или с двумя гидроксилами, как производное пятивалентного фосфора.

Замечу, что сам Д. И. Менделеев в ту пору вопросами строения, особенно в расширенном толковании теории химического строения А. М. Бутлерова, не интересовался.

Ознакомившись с доступной мне литературой вопроса, я пришел к выводу, что достаточно твердых и убедительных фактов и аргументов в пользу той или другой формулы строения фосфористой кислоты, а также некоторых синтезированных органических производных ее не имеется:

Из русских химиков производными фосфористой кислоты занимались: Н. А. Меншуткин в лаборатории Вюрца в Париже, Г. Г. Густавсон в лаборатории Менделеева в Петербурге и Ф. М. Флавицкий в Казани.

Не вдаваясь в подробности, скажу, что до моих работ, начатых, как я уже сказал, более 50 лет тому назад, вопрос о строении фосфористой кислоты и одновременно вопрос о строении ее органических производных находился в чрезвычайно запутанном, можно сказать хаотическом, состоянии.

Я заинтересовался этим вопросом, и уже в 1903 году мне удалось найти путь к его правильному решению и после нескольких лет

Напряженного труда окончательно установить строение полных и кислых эфиров фосфористой кислоты и изучить их интереснейшие химические свойства и превращения, что одновременно решало вопрос и о строении самой фосфористой кислоты.

Что касается основного вопроса о принадлежности того или иного органического соединения к производным трех- или пятивалентного фосфора, то мне как-то пришла в голову мысль найти реактив на производные трехвалентного фосфора. Скоро, правда после многочисленных опытов, мне удалось показать, сначала на хорошо известном и до моих работ фениловом эфире фосфористой кислоты, а позднее и на синтезированных мною полных эфирах фосфористой кислоты с жирными радикалами, что все они, как правило, дают с одногалоидными солями меди, с двуххлористой платиной и галоидными соединениями серебра прекрасно кристаллизующиеся комплексные соединения.

Таким путем я твердо установил, что могут существовать органические производные трехвалентного фосфора и производные пятивалентного фосфора, каковы, например, двуалкильные эфиры фосфористой кислоты и сама фосфористая кислота, ни при каких условиях не вступающие в реакцию с перечисленными выше солями.

К числу наиболее интересных превращений полученных соединений, несомненно, относится открытая мною катализическая изомеризация полных эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот как производных пятивалентного фосфора при действии галоидных алкилов, лучше всего иодистых, или шире, реакция превращения эфирных производных кислот трехвалентного фосфора в производные пятивалентного фосфора, именно в эфиры алкилфосфиновых кислот.

Эта реакция, позднее получившая название "перегруппировка Арбузова", явилась началом многочисленных синтезов и исследований как советских, так и иностранных химиков. Достаточно сказать, что к настоящему времени изучено около 400 случаев такой перегруппировки. В последнее время и советские, и иностранные химики уделяют большое внимание вопросу о механизме найденной мною реакции. В последнее время все большее число сторонников приобретает выдвинутая мною еще в магистерской диссертации схема перегруппировки с образованием промежуточных продуктов присоединения, с последующим их распадом в ином направлении. Так, известный еще до моих работ продукт присоединения йодистого метила к фениловому эфиру фосфористой кислоты при более высокой температуре распадается на йодистый фенил и фениловый эфир метилфосфиновой кислоты. Если радикал галоидного алкила одинаков с радикалом фосфористого эфира, то, как мною на многих примерах показано, реакция приобретает ясно выраженный каталитический характер изомеризационного типа.

Значительное число работ, выполненных совместно с моими сотрудниками, было посвящено реакции взаимодействия различных галоидопроизводных органических соединений (например, галоидопроизводных эфиров органических кислот) с полными эфирами фосфористой кислоты.

Все они в той или иной мере подпадают под схему перегруппировки.

Здесь я должен сказать, что, несмотря на значительное число синтезированных мною фосфорорганических соединений, ни при выполнении моих первых работ, ни при дальнейших многочисленных исследованиях мною разу не приходила в голову мысль,

что синтезируемые мною вещества могут получить какое-либо практическое применение.

В 1928 году я с Б. А. Арбузовым, тогда молодым моим учеником и сотрудником, по соображениям теоретического порядка занялись выяснением вопроса о строении так называемого хлорангидрида Бойда — соединения, полученного этим английским ученым при действии трифенилкарбинола на PCl_3 . В согласии с работами Н. А. Меншуткина, Бойд придал этому веществу строение хлорангидрида трифенилметилового эфира фосфористой кислоты; между тем оно обладало целым рядом совершенно необычных свойств. Достаточно здесь сказать, что кристаллы хлорангидрида Бойда совершенно не изменяются на воздухе в течение даже значительного промежутка времени. Более того, хлорангидрид Бойда при кипячении с водой, углекислыми и даже едкими щелочами остается неизмененным.

Я не могу остановиться здесь сколь-либо подробно на интереснейшей странице наших исследований по вопросу о строении соединения Бойда, исследований, имеющих, как будет видно, непосредственную связь с моими работами о строении фосфористой кислоты.

В результате наших рассуждений и опытов мы склонялись к выводу, что хлорангидрид Бойда принадлежит не к производным трехвалентного фосфора, как считал сам Бойд, а к производным пятивалентного фосфора и является, таким образом, хлорангидридом трифенилметилфосфиновой кислоты. Этот наш вывод был позднее окончательно подтвержден учеником Бойда — Хаттом.

При наших исследованиях по вопросу о строении хлорангидрида Бойда мы, натолкнувшись на чрезвычайно интересное отношение галоидопроизводных трифенилметана к диэтилфосфористому натрию.

По аналогии с галоидными алкилами жирного ряда можно было ожидать, что при действии галоидопроизводных трифенилметана на диэтилфосфористый натрий мы должны получить диэтиловый эфир трифенилметилфосфиновой кислоты.

Наши предположения о ходе реакции отчасти оправдались: так, при действии трифенилхлорметана на диэтилфосфористый натрий в эфирном растворе ими без труда, и с хорошим выходом, был выделен в чистом виде ожидаемый диэтиловый эфир трифенилметилфосфиновой кислоты.

Но когда мы начали к диэтилфосфористому натрию в эфирном растворе приливать по каплям бензольный раствор трифенилбромметана, картина была совершенно другая — все содержимое колбы после первых же капель стало быстро окрашиваться в золотисто-оранжевый цвет. Такой цвет раствора сохранился до конца реакции. В результате мы обнаружили, что главным продуктом реакции оказалась перекись трифенилметила в количестве 50% теоретического выхода. Когда этот же опыт мы повторили в атмосфере азота, то без труда нашли, что главным продуктом реакции оказался эфир свободного радикала трифенилметила с выходом около 78% теоретического.

В дальнейшем нами было установлено, что приведенная выше реакция является общим и чрезвычайно простым методом получения свободных радикалов триарилметильного ряда.

Далее мною лично было показано, что все соли диалкилфосфористых кислот щелочных металлов I-й группы периодической системы Менделеева, т. е. соли лития, натрия, калия, рубидия и цезия, при взаимодействии с триарилбромметанами легко образуют свободные радикалы, конечно в зависимости от условий, в равновесии с гексаарилэтанами.

Открытая нами реакция получения свободных радикалов протекает настолько легко и гладко, что с успехом может быть демонстрирована перед широкой аудиторией.

Что касается судьбы фосфороганической части реакции при получении свободных радикалов, то выяснение этого вопроса представило чрезвычайные трудности.

Вначале нам казалось, что эта задача может быть решена просто — мы полагали, что после отнятия натрия диалкилфосфористой кислоты бромом триарилбромметана фосфорная часть должна быть представлена или в виде радикала фосфона, или, что вероятнее, в виде дифосфона, иначе эфира субфосфорной кислоты. Свободный радикал триарилметил легко мог быть удален в виде перекиси, и тогда в остатке мы должны были выделить ожидаемый субфосфорный эфир.

Однако оказалось далеко не просто удалить свободный радикал в виде перекиси в нашем опыте, когда его должно было получиться почти 40 г. Из оставшейся жидкости мы не могли выделить ни одного грамма предполагаемого субфосфорного эфира. В настоящее время надо признать, что мы многое упустили из того, что нам следовало бы предусмотреть в этом опыте.

Распутывая дальше этот химический клубок, мы для выяснения судьбы фосфороганической части реакции — получения свободных радикалов — решили действовать на диэтилфосфористый натрий не трифенилбромметаном, а свободным бромом в надежде, что в результате задуманной нами реакции мы получим бромистый натрий и дифосфон, или, иначе, этиловый эфир субфосфорной кислоты.

Однако природа на наш, как нам казалось, ясно и просто поставленный вопрос ответила новым еще более сложным клубком химических реакций, чем это было раньше во всех изученных нами процессах начиная с хлорангидрида Бойда, а именно: вместо одного главного продукта — эфира субфосфорной кислоты — в результате длительных и многочисленных перегонок из продуктов реакции сумели выделить не одно, а пять соединений и среди них три соединения, которым в дальнейшем суждено было занять виднейшее место в вопросах и задачах как теоретического, так и практического характера. Нашей большой удачей было, когда мы наконец после долгих и бесплодных опытов разобрались в сложной смеси продуктов реакций брома с диэтилфосфористым натрием. В одном из последних опытов, когда мы взяли в реакцию 200 г диэтилфосфористой кислоты, нам удалось выделить пять веществ — 16 г диэтилфосфористой кислоты, 10 г этилового эфира фосфорной кислоты, 40 г ожидаемого эфира субфосфорной кислоты, 20 г этилового эфира пирофосфорной кислоты и, что особенно оказалось интересным, 4 г, или 1,6% этилового эфира пирофосфористой кислоты.

Потребовалось бы много времени, если бы я попытался представить вам схему образования такого разнообразия продуктов реакции. Полученные нами неизвестные представители субфосфорной и пирофосфористой кислот положили начало, можно сказать, синтезу бесконечного ряда гомологов, аналогов, продуктов присоединения изомеризации и других производных, получение и изучение которых как советскими, так и иностранными химиками далеко не исчерпано до настоящего дня.

Впервые полученный нами в химически чистом виде этиловый эфир пирофосфорной кислоты также обладает целым рядом совершенно необычных и непонятных свойств. Так, этот эфир, являясь по существу ангидридом диэтилфосфористой кислоты, по нашим опытам не реагирует с водой не только при комнатной температуре, но и при температуре выше кипения воды, причем вода отгоняется.

Более того, с эфиром не реагирует этиловый спирт, причем последний отогнался во взятом количестве при температуре бани (сплав Вуда) до 170°. Между тем нечистый эфир и, как позднее установлено, технический эфир довольно легко подвергаются гидролизу.

Этот химический „парадокс“ безусловно заслуживает специального исследования.

Цепь наших исследований в области фосфороганических соединений продолжала развиваться и давала многие неожиданные результаты (что лично я особенно ценю).

Так при действии хлора на натриевые соли диалкилфосфористых кислот вся картина и результаты реакции сильно отличались от опытов с бромом. Главным продуктом реакции в количестве 21% оказался этиловый эфир пирофосфорной кислоты, а наиболее интересным соединением оказался неизвестный до наших работ хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты.

Хлорангидрид, как и следовало ожидать, чрезвычайно реакционное соединение. Так если взять в пробирку две-три десятых грамма хлорангидрида и прибавить туда каплю воды, то все содержимое пробирки вылетает из нее в виде мельчайшей пыли.

Как нередко наблюдается в области синтеза труднодоступных органических соединений, знакомство с их химическими свойствами дает в руки исследователя другие более доступные способы получения соединений.

Так и в данном случае мы выработали сравнительно простой способ получения хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты при действии на алкогольят натрия в эфирном растворе треххлористого фосфора. Способ этот позднее мы применили для получения хлорангидридов других диалкилфосфористых кислот.

Имея в руках хлорангидриды, действием на последние натриевыми солями диалкилфосфористых кислот мы уже сравнительно легко получали различные пирофосфористые эфиры.

В дальнейшем я не могу входить в детали ясно вырисовавшейся обширной области химии — фосфороганических соединений. Кратко замечу, что после всех моих вышеупомянутых работ эта область химии начиная с 1934 года особенно интенсивно развивалась в Германии в научно-химических лабораториях И. Г. Фарбениндустри в Эльберфельде и Леверкузене, о чем широко в настоящее время известно химикам после опубликования подробной статьи Г. Г. Шрадера, одного из выдающихся химиков фирмы И. Г. Фарбениндустри.

Именно Шрадером в конце 1936 года было подмечено сильное миотическое действие на зрачок некоторых фосфороганических соединений, в том числе тетраэтилпирофосфата, и в то же время было сделано наблюдение, что соединения, действующие миотически на зрачок, обладают сильным контактным инсектицидным действием на многих насекомых — вредителей сельскохозяйственных культур.

Так, было положено начало практическому применению многих фосфороганических соединений прежде всего как инсектицидов.

Здесь я хотел бы остановиться на одном весьма интересном и поучительном моменте.

Шрадер в своей статье между прочим пишет: „Автору остается непонятным, как при таком изобилии работ о тетраэтилпирофосфате первые исследователи, — а мы действительно принадлежали к первым исследователям, — проглядели его сильные токсические, физиологические и инсектицидные свойства“.

На этот весьма законный вопрос, что касается наших исследований, может быть дан такой ответ: мы не заметили физиологиче-

ских, токсических и миотических свойств тетраэтилпирофосфата потому, что работали всегда под тягой и с большой осторожностью. Независимо от того что сказанного, я был уверен, что тетраэтилпирофосфат как прочное соединение не ядовит. В настоящее время после целого ряда исследований как советских, так и иностранных физиологов и токсикологов выяснилось, что тетраэтилпирофосфат является одним из наиболее ядовитых веществ по отношению к теплокровным, в том числе по отношению к человеку. (Пример и того, как химик может ошибаться в отношении токсических и физиологических свойств синтезированных им соединений.)

Первые технические препараты, синтезированные Шрадером и его сотрудниками и предназначенные для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (так наз. "Бладан", а также некоторые эфиры фторангидрида фосфорной кислоты и др.) были засекречены немецкими военными властями в целях их применения в качестве боевых отравляющих веществ, и потому все работы и достижения химических лабораторий И. Г. Фарбениндустри в Эльберфельде и Леверкузене держались в тайне, и только в конце второй мировой войны значительная часть патентов и исследований была опубликована. Опубликование секретных немецких материалов способствовало чрезвычайному развитию химии фосфорорганических соединений.

Отсюда становится понятным тот на первый взгляд парадоксальный факт, что применение в качестве инсектицидов таких соединений, как тетраэтилпирофосфат, подробно изученный нами еще в 1932 г., или впервые синтезированный нами тетраэтилмонотиопирофосфат, действующие губительно на насекомых-вредителей в концентрациях нескольких тысячных долей процента, были испытаны и частично применены на полях в США и Англии раньше, чем в самой Германии и Советском Союзе.

После окончания второй мировой войны руководимые мною лаборатории развили интенсивную научную деятельность как в теоретическом, так и в прикладном направлениях. Особенно большого труда, энергии и настойчивости потребовали вопросы технологического порядка. Раньше, когда я читал лекции по курсу органической химии в Казанском университете и других высших учебных заведениях Казани, я постоянно повторял своим слушателям, что в истории развития химии как науки и химической промышленности очень редко бывает так, что новые перспективные синтезы, осуществленные учеными-химиками в лабораториях, быстро и успешно внедряются в промышленность. Чаще всего случается, что проходит немало времени, прежде чем новая реакция пробует себе путь в промышленность.

Так было, например, со знаменитой реакцией Н. Н. Зинина получения ароматических аминов, когда для ее осуществления в заводских масштабах потребовался период времени в 15 лет.

Наша научная деятельность прикладного характера в первые годы после окончания войны и, можно сказать, до сегодняшнего дня главным образом сосредоточивается на разработке пригодных для осуществления в заводских условиях методов получения того или иного ценного фосфорорганического соединения.

В этом смысле мы свои усилия направили на разработку методов получения прежде всего таких соединений: тетраэтилпирофосфата, тетраэтилмонотиопирофосфата, или иначе "пироса", тетраэтилди-тиопирофосфата, или иначе дитиофосса, и октаметилтетраамилопирофосфата, или, короче, октаметила.

Для того, чтобы продвинуть наши препараты в практику, нам приходилось годами синтезировать их в лабораторной обстановке

в общей сложности десятками и даже сотнями килограммов, в то время как для чисто научных исследований нам достаточно было бы синтезировать каждого соединения максимум по 100 граммов.

Что касается испытаний, то такой препарат, как тетраэтилмоно-тиопирофосфат, иначе пирос, был испытан в полевых условиях в различных научно-исследовательских учреждениях и базах от наших западных границ до Сахалина и от районов, граничащих с Заполярем, до самых южных границ Советской страны, кончая Абхазской и Узбекской карантинными зонами.

Почти в таком же объеме были испытаны и другие наши препараты, и, надо сказать, всюду с неизменным успехом. Теперь позвольте поставить вопрос: каковы же итоги всех наших усилий — моих лично и моих многочисленных сотрудников.

Товарищи! Хотя в собраниях, подобных настоящему, не полагается покидать мажорного тона доклада, но вопреки общему мнению считаю себя обязанным сказать в этом высоком собрании, что ответ получается весьма неутешительный, а именно: до настоящего времени ни один наш препарат не достиг таких масштабов применения, которые в какой-то мере можно было бы назвать государственными. Более того, не только наши препараты, но и фосфорорганические препараты, синтезированные и всесторонне изученные другими химиками нашей великой страны, находятся в таком же положении.

В результате можно ответственно заявить, что миллионы гектаров наших зерновых посевов, хлопковых полей, плодовых насаждений, особенно насаждений цитрусовых на побережье Черного моря, да и в других районах, страдают от множества самых разнообразных вредителей, что, конечно, вызывает значительное, местами сильное снижение урожая.

Но если так трудно совершается проникновение наших фосфорорганических препаратов в большую сельскохозяйственную практику, то представители ученых близких к химии дисциплин — физиологии, фармакологи, токсикологи, медики, ветеринары, энтомологи и многие другие проявляют исключительный интерес к ознакомлению, изучению и применению фосфорорганических препаратов. Достаточно здесь упомянуть, что только профессору Минского государственного медицинского института К. С. Шадурскому нами было предоставлено более ста различных фосфорорганических соединений, которые он подробно изучил лабораторными методами, а часть из них — и в клинических условиях.

Наш препарат "фосарбин" (химически чистый "пирос"), испытанный в офтальмологической клинике 1-го Московского медицинского института профессором В. Н. Архангельским и его учеником Устиненко в Киеве, дал замечательные результаты по излечению глаукомы.

Я не имею возможности более подробно вдаваться в обширную область применения фосфорорганических соединений в различных смежных с химией областях. Укажу только, что происходившая в Казани в 1955 году первая конференция "Химия и применение фосфорорганических соединений" привлекла широкий круг ученых, причем особо оживленно и интересно прошла работа в секции фармакологии, токсикологии и физиологии.

Товарищи!

В своем кратком выступлении я рассказал вам лишь малую долю достижений, как я сказал вначале, своего путешествия в страну органических производных фосфора и, совсем, можно сказать, не касался работ в этой области химии как советских, так иностранных химиков, между тем развитие химии фосфорорганических соедине-

ний за последние 10—15 лет прияло бурный характер, и что особенно ценно, фосфороганические соединения все больше и больше находят практическое применение в самых различных областях народного хозяйства.

Вот некоторые области, в которых органические производные фосфора уже нашли или в самом ближайшем будущем могут найти себе практическое применение: инсектициды для борьбы с самыми разнообразными вредителями сельскохозяйственных культур, лечебные препараты для лечения многих заболеваний человека, таких, как упомянутая мною тяжелая болезнь глаз — глаукома, таких распространенных болезней, как миастения, атония кишок, всевозможные парезы и т. п. Не могу не упомянуть здесь, что в течение нынешней и прошлой весны наши казанские ветеринары провели в широком масштабе с замечательными результатами опыты с дитиофосом по борьбе с так называемыми пастищными клещами — злейшими врагами скота и переносчиками человека таких ужасных болезней, как энцефалит, бруцеллез, туляремия, пироплазмоз, чума и другие. Начинают находить широкое применение фосфороганические растворители и пластификаторы, негорючие пластмассы, добавки к смазочным маслам при флотации руд и в других областях.

О том размахе, который приняла в последние годы химия фосфороганических соединений, можно судить по количеству теоретических и практических исследований в этом направлении; достаточно привести такие данные: мы подсчитали, что в известном американском реферативном журнале *Chemical abstracts* за 1954 г. по разделу фосфорные соединения имеются ссылки более чем на 2 тысячи работ и патентов.

Когда я, если быть точным, 55 лет тому назад начал интересоваться фосфороганическими соединениями, в ученом мире существовало лишь несколько лабораторий с несколькими десятками химиков, отдававших свои силы этому отделу химии.

В настоящее время существует несколько десятков, если не сотен, научных и научно-заводских лабораторий, нередко с сотнями сотрудников каждая из них, с огромной энергией и успехом развивающих химию фосфороганических соединений как в теоретическом, так и в прикладном направлениях.

Я целый ряд лет химию фосфороганических соединений разрабатывал единолично, но с течением времени у меня начали появляться ученики и сотрудники.

К настоящему моменту количество моих учеников, продолжателей того научного направления, которому я посвятил всю свою жизнь, исчисляется уже десятками, вероятно, многими десятками. И это является, конечно, наградой для ученого.

Если продолжить образное изображение моей научной деятельности, то мне сейчас уже трудно взбираться одному в гору (а развивать науку — это всегда значит идти в гору), и в этом трудном путешествии меня поддерживают и помогают мои ученики и сотрудники, а некоторые из них уже обогнали меня в этом путешествии.

И это последнее является не просто наградой, а высшей наградой, какая может выпасть на долю ученого.

Г. Х. Камай

А. Е. АРБУЗОВ*

Товарищи!

Сегодня мы собрались сюда, чтобы отметить 80-летие со дня рождения и 55-летие научно-педагогической деятельности Александра Ерминингельдовича Арбузова, выдающегося советского химика, действительного члена Академии наук СССР, почетного члена Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, дважды лауреата Государственной премии, депутата Верховного Совета СССР, Героя Социалистического Труда, члена Президиума Академии наук СССР и Председателя Президиума Казанского филиала АН СССР.

Александр Ерминингельдович является одним из старейших химиков нашей страны. Благодаря своим блестящим экспериментальным исследованиям в области органической химии он широко известен как у нас в Советском Союзе, так и далеко за его пределами.

По целеустремленности и характеру своих исследований А. Е. Арбузов является достойным продолжателем лучших научных традиций славной казанской школы химиков. В течение 45 лет он является главой этой школы.

Особо следует отметить, что Александр Ерминингельдович является первым академиком, избранным в Академию наук СССР непосредственно из нашего родного города Казани и третьим по счету академиком-химиком из числа казанских ученых, работавших в стенах Казанского университета, после корифеев отечественной химической науки Н. Н. Зинина и А. М. Бутлерова.

Пройдя большой путь крупнейшего ученого, А. Е. Арбузов все свои знания и силы отдает на благо любимой Родины и трудающихся. Однако только после Великого Октября интересы ученого-патриота совпали с интересами государства.

Александр Ерминингельдович родился 12 сентября 1877 года в селе Арбузов-Баран, б. Спасского уезда, Казанской губернии, ныне Билярского района ТАССР, недалеко от поместья А. М. Бутлерова.

Отец А. Е. Арбузова, Ерминингельд Владимирович, был мелкопоместным дворянином, по образованию народным учителем, владел татарским языком. По своим убеждениям он был демократом и пользовался любовью народа.

* Доклад на торжественном заседании, посвященном 80-летию со дня рождения и 55-летию научно-педагогической и общественной деятельности академика А. Е. Арбузова.

Мать, Надежда Александровна, по образованию народная учительница, весьма трудолюбивая женщина, знала и любила музыку, народные песни, была организатором, руководителем сельского самодеятельного хора, сумела передать эту любовь к музыке своему сыну.

Детство А. Е. Арбузова протекало в глухой деревушке, расположенной далеко не только от губернского, но и от уездного города.

Вот как описал сам Александр Ерминингельдович свою деревню в воспоминаниях «Детство». Деревушка Арбузов-Баран раскинулась на высоком берегу речки. Небольшие, беспорядочно разбросанные домики почти все покрыты соломой. Только одна улица заслуживала это название. С весны улицы и улочки деревушки были покрыты зеленою травой, как бархатным ковром; посредине вилась серая пыльная дорога. В некоторых улочках избушки были совсем маленькие, покосившиеся, с двумя окошками и огромными «соломенными» крышами. Улочки походили на сказочное царство берендеев».

Первоначальное образование А. Е. Арбузов получил в сельской школе.

Восьмилетнему Саше посчастливилось быть со своим отцом в гостях у Александра Михайловича Бутлерова, видеть гения русской науки, посмотреть замечательный его сад, пчельник и живописный пруд.

Девятилетним мальчиком он был привезен из своей деревни в город Казань и определен в приготовительный класс 1-й Казанской гимназии.

После окончания гимназии Александр Ерминингельдович в 1896 году поступил студентом в Казанский университет на естественное отделение физико-математического факультета. Казанский университет он блестяще окончил в 1900 году с дипломом 1-й степени и званием кандидата естественных наук.

В университете неорганическую химию читал в то время Ф. М. Флавицкий, органическую — А. М. Зайцев, оба — выдающиеся ученики А. М. Бутлерова.

Будучи еще студентом третьего и последнего, четвертого, курсов, А. Е. Арбузов в лаборатории А. М. Зайцева выполнил свою первую экспериментальную работу по органической химии на тему «Синтез аллилметилфенилкарбинола». Проводилась она под непосредственным руководством А. М. Зайцева и позднее была напечатана под заглавием «Об аллилметилфенилкарбиноле».

Работа интересна в том отношении, что синтез этого алкоголя был выполнен не только зайдевским методом, но также новейшим методом французского химика Гриньяра, независимо от самого Гриньера.

Таким образом А. Е. Арбузов был первым русским химиком, применившим в России впоследствии знаменитый в химии «реактив Гриньера».

После окончания Казанского университета А. Е. Арбузов, по представлению проф. А. М. Зайцева, был оставлен при кафедре органической химии профессорским стипендиатом, по современному — аспирантом. Однако в конце 1900 года Александр Ерминингельдович, не дождавшись утверждения профессорским стипендиатом, по рекомендации проф. Ф. М. Флавицкого занимает должность ассистента по кафедре органической химии и химического сельскохозяйственного анализа в Ново-Александрийском институте сельского хозяйства и лесоводства (г. Ново-Александрия, Люблинской губ., ныне польский город Пулawy).

На плечи молодого неопытного научного работника легла таинственная задача: вести хозяйство и фактически руководить практичес-

скими занятиями студентов большой и сложной по своей обстановке лаборатории. Надо прибавить, что А. Е. Арбузов был единственным ассистентом на кафедре. Лаборатория имела 80 студенческих мест и выполняла две функции — в осеннем семестре здесь под его руководством студенты проходили количественный анализ, а в весеннем — анализ почв и удобрений. Кроме того, на его же обязанности лежало ассистирование на лекциях по органической химии. И все же со всеми этими многочисленными обязанностями он не только успешноправлялся, но и находил время для теоретических и экспериментальных занятий по химии.

После ряда неудачных результатов по синтезу третично-бутилуксусной кислоты Александр Ерминингельдович начинает подготовку к испытаниям на степень магистра химии. Во время подготовки, изучая знаменитый курс великого учителя русских химиков Д. И. Менделеева «Основы химии», он заинтересовался вопросом строения фосфористой кислоты и ее органических производных и решил этот вопрос сделать темой своих самостоятельных научных исследований.

После преодоления некоторых трудностей работа в этом направлении пошла чрезвычайно быстро: уже в 1904 году А. Е. Арбузов сделал в заседании Общества естествоиспытателей при Варшавском университете свое первое научное сообщение «О соединениях полугалоидных солей меди с эфирами фосфористой кислоты».

Изучение вопроса строения фосфористой кислоты и ее органических производных шло далее с возрастающим успехом.

Здесь, быть может, своевременно отметить большие экспериментаторские способности А. Е. Арбузова и особенно его чрезвычайные успехи, а позднее и мастерство в стеклодувном искусстве. Хорошо известно всем химикам, что в стеклодувном искусстве он достиг необычайных успехов — все необходимые для своих разнообразных работ приборы и сложные аппараты делал и до сего времени делает собственноручно. Александр Ерминингельдович представляет редкий пример химика-экспериментатора, который не зависит от стеклодува-профессионала. Свой многолетний опыт в стеклодувном деле он обобщил и составил «Руководство к самостоятельному изучению стеклодувного искусства».

В 1905 году А. Е. Арбузов опубликовал свою магистерскую диссертацию «О строении фосфористой кислоты и ее производных. (Экспериментальное исследование)». В том же году после сдачи магистерских испытаний он блестяще защитил ее при Казанском университете.

В диссертации Александр Ерминингельдович установил химическое строение этой кислоты, над чем тщетно трудились многие иностранные ученые в течение 19 века, и открыл катализитическую реакцию перегруппировки средних эфиров той же кислоты, получившую наименование арбузовской перегруппировки или изомеризации и являющуюся одним из важнейших методов синтеза фосфорорганических соединений.

Магистерская диссертация Александра Ерминингельдовича в свое время была весьма заслуженно высоко оценена многими выдающимися русскими химиками — Г. Г. Густавсоном, Н. Я. Демьяновым, А. Е. Фаворским и др.

Гавриил Гаврилович Густавсон в открытие, датированной 24/XII 1905 года, писал: «Искренне благодарю Вас, Александр Ерминингельдович, за то удовольствие, которое я испытал при чтении Вашего вполне оригинального и мастерски выполненного труда».

За эту же работу А. Е. Арбузову Русским физико-химическим обществом была в 1906 году присуждена премия им. Зинина и Воскресенского.

сенского. Премия Зинина и Воскресенского присуждалась один раз в четыре года за лучшие работы по химии, выполненные молодыми русскими химиками в России.

Своей диссертацией "О строении фосфористой кислоты и ее производных" А. Е. Арбузов положил начало систематическому изучению некоторых отделов органических производных фосфора.

В 1906 году, после ухода в отставку Ф. Ф. Селиванова, Александр Ерминингельдович был избран по конкурсу советом Ново-Александрийского института адъюнкт-профессором на кафедру органической химии и химического сельскохозяйственного анализа.

До Ф. Ф. Селиванова эту кафедру занимали выдающиеся русские химики И. И. Бевад и Е. Е. Вагнер, оба — ученики А. М. Бутлерова.

После получения кафедры А. Е. Арбузов продолжает свои исследования в области органических производных фосфора. В дальнейшем эта область остается главной темой его многочисленных работ.

Одновременно его внимание начинают привлекать и другие классы органических соединений. В 1907 году он опубликовал интересное экспериментальное исследование о получении ацеталей по способу Клейзена. Далее его интересует строение и превращение эфиров сернистой кислоты и некоторых других производных серы.

Эти казалось бы столь разнородные группы соединений органической химии в исследованиях Александра Ерминингельдовича объединялись одной общей идеей, идеей большой устойчивости форм получаемых соединений, соответствующих высшим валентностям элементов фосфора и серы.

В 1910 году А. Е. Арбузов начал изучать двойные соединения одногалоидных солей меди с различными азотистыми основаниями, как, например, пиридин, хинолин и т. п. Среди соединений подобного рода А. Е. Арбузов получил очень нестойкие соединения фенилгидразина с одногалоидными солями меди. Чрезвычайно легкое термическое разложение этих производных фенилгидразина навело А. Е. Арбузова на мысль: не могут ли такие соли, как хлористый цинк и другие, играть роль катализатора в известной реакции Э. Фишера, открытой им в 1886 году — реакции получения замещенных индолов разложением фенил- или вообще арилгидразонов альдегидов и кетонов.

Мысль эта при дальнейших экспериментальных исследованиях, проведенных совместно с В. М. Тихвинским, блестяще подтвердилась. Было доказано, что реакция Э. Фишера — реакция каталитическая, и потому метод Э. Фишера был А. Е. Арбузовым рационально изменен. Вместо того, чтобы брать в реакцию пятикратное количество хлористого цинка, можно брать меньше — 0,05% хлористого цинка по сравнению с методом Э. Фишера. При термическом разложении в этих условиях фенилгидразонов альдегидов с длинными цепями, наряду с замещенными индолами, образуются в весьма чистом состоянии нитрилы.

Этот метод получения высокомолекулярных нитрилов жирного ряда является лучшим из всех существующих, а выход гомологов индола, как правило, выше, чем у Э. Фишера.

В 1911 году по всероссийскому конкурсу А. Е. Арбузов был избран физико-математическим факультетом и советом Казанского университета и. о. экстраординарного профессора на кафедру органической химии и, таким образом, занял после смерти А. М. Зайцева кафедру своего учителя. Химическая лаборатория Казанского университета в лице Александра Ерминингельдовича получила достойного руководителя и продолжателя славных традиций Казанской школы знаменитых русских химиков Н. Н. Зинина и А. М. Бутлерова.

В этой лаборатории А. Е. Арбузов полностью развернул свой богатый талант химика-экспериментатора.

Уже в 1913 году из его лаборатории выходит более 10 работ. Большинство работ выполнено им совместно с его новыми учениками А. А. Ивановым, А. В. Карташевым, А. П. Фриауфом и др.

Укажу также, что А. Е. Арбузов, верный традициям Казанской школы химиков, выполнял ряд работ единолично. Такова, например, работа "О соединениях эфира с бромом" и др.

Из работ этого года особо следует отметить работу, напечатанную под заглавием "Об изобутиловом эфире фосфористой кислоты", выполненную совместно с А. А. Ивановым.

В то же время А. Е. Арбузов, руководя работами лаборатории и ведя преподавание органической химии на двух факультетах — физико-математическом и медицинском, находит время для экспериментального окончания докторской диссертации, начатой еще в Ново-Александрии. В течение 1914 года он пишет и заканчивает печатание своей известной докторской диссертации под заглавием "О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора". Здесь я не имею возможности подробно остановиться на этом капитальном труде.

В докторской диссертации А. Е. Арбузов распространил свои представления на эфиры фенилфенинистых и других кислот, а также показал единство сил, ускоряющих каталитические процессы изомеризации с силами, влияющими на скорость обычных химических реакций. Этим выводом он опроверг энергетическую трактовку катализа, выдвинутую В. Оствальдом. Взгляды Арбузова подтверждены современной теорией гомогенного катализа.

В 1915 году Александр Ерминингельдович представляет докторскую диссертацию в совет Казанского университета и с успехом ее защищает. В этом же году его утвердили ординарным профессором Казанского университета.

Из работ, напечатанных в 1914 году, следует остановиться на работе, выполненной совместно с ассистентом А. А. Дунним под заглавием "О действии галоидзамещенных эфиров жирных кислот на эфиры фосфористой кислоты". В результате описанных в этой работе опытов были впервые синтезированы эфиры фосфонуксусной и других фосфонкарбоновых кислот. Более подробно эфиры фосфонкарбоновых кислот и сами фосфонкарбоновые кислоты были изучены А. Е. Арбузовым совместно с его учениками в советский период его деятельности.

В кратком сообщении нет возможности остановиться на работах нашего юбиляра, общее число которых около 250 (из них более 200 выполнено в советский период его деятельности). Но все же остановлюсь на некоторых из них. Весьма интересна группа работ, посвященная таутомерии диалкиловых эфиров фосфористой кислоты и реакциям их металлических производных. Исследуя эти соединения, А. Е. Арбузов, совместно с Б. А. Арбузовым, открыл новый способ получения свободных радикалов триарилметилового ряда. Этот способ применяется как демонстрационный опыт.

Исключительный интерес имеют исследования А. Е. Арбузова совместно с учениками в области изучения строения хлорангидрида Бойда, стереохимии некоторых фосфорорганических соединений, эфиров пирофосфористой, субфосфорной и пирофосфорной кислот, циклических хлорангидридов и смешанных циклических эфиров фосфористой кислоты.

Интересны также исследования в области синтеза новых соединений со связями Р—N, Р—P, P—As и P—Si.

Товарищи! В кратком докладе изложить всю научную деятельность А. Е. Арбузова в области органических соединений фосфора невозможно. Однако мы должны с гордостью отметить, что А. Е. Арбузовым и его учениками получен такой огромный материал, который по количеству синтезированных соединений занимает одно из первых мест среди работ всех химиков мира, когда-либо проводивших исследования в области соединений фосфора. Ведущую роль советского ученого-химика в исследованиях органических производных фосфора должны были признать и зарубежные химики.

Так, в вышедшей в Америке монографии по фосфорорганическим соединениям в предисловии автор Г. М. Косолапов был вынужден заявить, что если прошлое по фосфорорганическим соединениям принадлежало немецкому химику Михаэлису, то будущее будет принадлежать Арбузову и его школе.

«Я восхищён вашими выдающимися работами в области химии фосфора и рад выразить по этому поводу свое удовольствие», — писал профессор Кембриджского университета Александр Р. Тодд.

Исключительный интерес представляют работы Арбузовых отца и сына, — так подчеркнул в своем отзыве о работах советских химиков вице-президент Английского королевского общества профессор Роберт Робинсон.

В аналогичных выражениях отзовались также старейший химик Швеции проф. П. Нилен, проф. Румпф (Франция), проф. Михальский (Польша) и проф. Фодор (Венгрия).

Совершенно самостоятельную область, не связанную со всеми предыдущими работами, представляет исследование А. Е. Арбузова в области изучения состава живицы и скипидаров различных видов сосны, в особенности *Pinus Sylvestris*.

Подобно классикам русской химии, Александр Ерминингельдович много сил уделял исследованию отечественных источников органических соединений. Но если внимание его предшественников и современников было привлечено к нефти, то А. Е. Арбузов сосредоточил его на русских скипидарах и смолах хвойных. Он разработал новый метод подсочки хвойных, дающий возможность получать смолу хвойных растений в наименее изменённом виде. В широких исследованиях, проведенных в течение 1924—1926 гг. в Раифском лесничестве, им было открыто, что в системе смоляных ходов существует давление порядка 2—3 атм. Используя мощные дефлегмационные колонки собственной конструкции и физико-химические методы исследования Дармуа-Дюпона, А. Е. и Б. А. Арбузы исчернивающие выяснили состав и свойства русских скипидаров. Исследования А. Е. Арбузова в этой области являются образцовыми. Они несомненно способствовали развитию нашей лесохимической промышленности.

Довольно значительное число работ юбиляра относится к области физико-химических исследований, например работа по изучению атомной рефракции фосфора и дипольных моментов, паракоров и раман-спектров некоторых органических фосфорсодержащих соединений, на которых, к сожалению, я не смогу остановиться.

К числу аналогичных работ физико-химического характера относятся работы: о необратимой эндотермической реакции омыления ацеталей и о молекулярных объемах жидких тел при температурах их кипения. Последняя задача была разрешена А. Е. Арбузовым при помощи удачно сконструированного и целиком изготовленного им самим из стекла специального прибора. Главная и наиболее существенная часть прибора состоит из пикиметра оригинальной конструкции. Полученные результаты дали возможность не только подтвердить

лучшие из старых определений, но и исправить многие из них. Я не упоминаю здесь значительного числа работ по колориметрическим измерениям (термохимия).

Общеизвестно ныне, что химики постоянно пользуются методами Арбузова для получения гомологов индола, ацеталей, кетонов, алкоголятов и др.

Весьма ценные работы юбиляра по истории химии, показывающие вклад в науку, сделанный Н. Н. Зининым, А. М. Бутлеровым, В. В. Марковниковым, казанской школой в целом, М. В. Ломоносовым, Д. И. Менделеевым, С. В. Лебедевым и др. русскими химики. Наряду с этим Александр Ерминингельдович дал обстоятельное исследование по истории свободных радикалов, фосфорорганических соединений и катализа.

Переходу к краткому изложению важнейших трудов А. Е. Арбузова в области химической технологии органического синтеза.

Вскоре после начала первой империалистической войны в России, отрезанной от своих обычных иностранных источников лекарственных препаратов, возник острый недостаток многих важнейших медикаментов, особенно группы салициловых препаратов.

Указанное обстоятельство, усугубленное огромным ростом потребления лекарственных препаратов на военные цели, послужило для многих русских химиков повседневным импульсом к организации производства медикаментов.

Во многих больших городах России — Петербурге, Москве, Киеве и др. возникали химические производства лекарственных препаратов.

Молодой профессор Казанского университета А. Е. Арбузов заился более широкой целью, организовать в Казани опытный феноло-салициловый завод. Главной целью такого завода он считал не только приготовление фармацевтических препаратов, но и подготовку опытных кадров молодых технологов-химиков и техников, подготовку таких кадров, которые могли бы принять активное участие в создании отечественной промышленности фармацевтических препаратов. Однако осуществление этой важной задачи натолкнулось на первых порах на большие и неожиданные трудности.

По словам А. Е. Арбузова, ему потребовалось провести несколько десятков заседаний химиков, технологов и фармацевтов, чтобы преодолеть косность и господствующее мнение о невозможности в условиях русской действительности приготовить такие широко распространенные фармацевтические препараты, как салициловая кислота, салициловокислый натрий, аспирин, салол и др. Когда этот трудный этап был пройден и город в 1915 году ассигновал на постройку завода 15 тысяч рублей, дело быстро пошло вперед.

Опытный феноло-салициловый завод был организован при заводе бр. Крестовниковых (ныне им. Вахитова). В отличие от многих других предприятий подобного рода на Казанском феноло-салициловом заводе салициловые препараты впервые получались не из каменноугольного бензола, а из нефтяного бензола, получаемого как побочный продукт на Казанском газовом заводе, работающем на нефти. Все другие вещества, нужные для синтеза, как, например, углекислота, уксусный ангидрид и др., получались на самом заводе.

В период наибольшего подъема своей деятельности феноло-салициловый завод выпускал ежедневно до 16 килограммов аспирина, не уступающего, а превосходящего по своим химическим и фармацевтическим качествам знаменитый патентованный аспирин Байера. Можно к указанному прибавить, что планы ученого оправдались и что опыт, накопленный всем техническим персоналом завода, был

столь значительным, что А. Е. Арбузов позднее давал советы по конструкции и эксплуатации салициловых автоклавов большому заводу Земгора в Москве и указания по заводскому получению уксусного ангидрида Московскому химико-фармацевтическому заводу и др.

Химические заводы в царской России в большинстве находились в зависимости от иностранного капитала. Большая часть химического сырья, полуфабрикатов и химических товаров ввозилась из других стран, главным образом из Германии. Передовые ученые России не могли согласиться с этим положением. На собрании химиков в 1917 году в своей речи А. Е. Арбузов сказал: "По окончании войны нужно, чтобы не попасть в полное рабство к Германии, позаботиться о развитии нашей молодой химической промышленности, иначе наша свобода не будет полной" (газета "Волжско-Камская Речь", № 105 от 17 мая 1917 г.).

В годы гражданской войны в нашей стране возник острый недостаток сахара. Между тем физиологическая потребность в сахаре и сладком была столь велика, что у химиков возникла, естественно, новая задача: хотя бы отчасти удовлетворить потребность в сладком заменой сахара сахарином. В лаборатории органической химии Казанского университета под руководством А. Е. Арбузова было организовано в достаточно широких масштабах производство сахара, которым и снабжались некоторые учреждения города.

Кроме того, под его руководством был разработан метод получения креозота из бересковой смолы и усовершенствован совместно с фармацевтом А. Бренингом способ получения терпингидрата. Далее в лаборатории А. Е. Арбузова был разработан технический способ получения сальварсана. Все эти работы показывают, насколько его лаборатория ранее была связана с потребностями фармацевтической промышленности.

В 1926 году А. Е. Арбузов стал во главе группы химиков и инженеров с целью создания небольшого завода, вырабатывающего растворимый в воде нигрозин, в котором остро нуждалась местная кожевенная промышленность. После преодоления целого ряда затруднений с сырьем и технологических неполадок, получение нигрозина высокого качества было налажено. Между прочим, все исходные материалы—нитробензол, нитрофенол, анилин и др.—приготавливались на этом же заводе.

В 1934 году А. Е. Арбузов совместно с инженером Б. П. Луговкиным нашел и разработал очень оригинальный метод получения фурфурола из отходов сельского хозяйства — соломы, овсяной мякнины и т. п. По-видимому, это лучший из всех существующих методов получения фурфурола. Показательно, что американские химики также пытались применять в качестве катализатора фосфорную кислоту, но не получили определенных результатов.

Александр Ерминингельдович долгое время был постоянным консультантом Казанского мыловаренного завода им. М. Н. Вахитова и ряда других заводов. Рабочая общественность в знак признательности избрала его почетным рабочим.

После организации Казанского филиала АН СССР под руководством А. Е. Арбузова было синтезировано большое количество новых инсектицидов, т. е. высокоеффективных средств в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур.

Из этих соединений наиболее изученными и перспективными инсектицидами являются тетраэтилпирофосфат (ТЭПФ), тетраэтилмонатиопирофосфат (пирофос), тетраэтилдитиопирофосфат (дитиофос) и, наконец, октаметилтетраамидопирофосфат (октаметил). Выработаны

весьма простые и доступные методы получения перечисленных веществ. Некоторые из этих инсектицидов в настоящее время производятся в нашей стране.

Один из аналогичных препаратов — фосарбин — оказался прекрасным средством для лечения глаукомы. По своему действию препарат Арбузова — фосарбин превосходит заграничные препараты, в том числе и широко известный пилокарпин. Фосарбин в настоящее время принят Министерством здравоохранения СССР для внедрения.

Эти примеры активного участия А. Е. Арбузова в разработке вопросов практического характера можно было бы продолжать далее, но полагаю, что приведенного достаточно, чтобы судить о размахе деятельности юбиляра в этом направлении.

Он создал свою школу талантливых химиков-органиков. Из учених прежде всего можно назвать старейшего — П. С. Пищимуку — члена-корреспондента Академии наук Белорусской ССР, И. П. Лосева, А. А. Дунина, А. А. Иванова, А. В. Карташева, Л. Н. Парфентьева, В. В. Евлампиева и др. Из учеников позднего периода особо выделяются своими исследованиями академик Борис Александрович Арбузов, доктора Б. М. Михайлов, Ю. А. Арбузов, А. Н. Пудовик, Г. Х. Камай, кандидаты А. И. Разумов, В. С. Абрамов, И. А. Арбузова, К. В. Никоноров, Н. П. Гречкин, П. И. Алимов, Н. И. Ризположенский, В. М. Зороастрова, Ф. Г. Валитова и др.

После Великой Октябрьской социалистической революции под руководством Коммунистической партии советская наука как никогда окрепла. На место гениальных одиночек, работавших в тяжелых условиях царского режима, пришли большие коллективы научных школ, получающие широкую повседневную помощь нашего Советского правительства. Наглядным примером тому служит Арбузовская школа химиков-органиков.

Не менее обширна и плодотворна общественная деятельность А. Е. Арбузова, которая началась почти одновременно с его переездом в Ново-Александрию, где он был избран членом кружка любителей естествознания, сельского хозяйства и лесоводства. В Казани его общественная деятельность продолжала развиваться с возрастающей активностью. Он был активным членом общества естествоиспытателей при Казанском университете и выступал в нем с весьма интересными докладами.

После Великой Октябрьской социалистической революции А. Е. Арбузов принимает активное участие во многих важнейших общественных организациях. Он был членом президиума Доброхима, затем Особахима, Комитета химизации при Совнаркоме СССР и т. д.

В 1901 г. он был избран членом Русского физико-химического общества и, таким образом, является одним из старейших его членов; в 1947 г. избирается почетным членом ВХО им. Д. И. Менделеева; долгие годы является бессменным председателем Казанского отделения ВХО им. Менделеева.

В годы Великой Отечественной войны А. Е. Арбузов принимал деятельное участие в размещении эвакуированных в Казань научных и научно-учебных учреждений, прежде всего научных институтов Академии наук, а также в создании условий, обеспечивающих развертывание в них нормальной научной работы.

Сотрудники института органической химии писали Александру Ермилову по случаю отъезда из Казани: "...Не преувеличивая, можно сказать, что многими существенными успехами, достигнутыми Институтом в его деятельности в Казани за два военных года, направленными на помощь обороне Родины в это грозное время, Институт был обязан Вам.

Позвольте от имени Института органической химии привести Вам за это глубокую благодарность.

От имени Института директор А. Н. Несмиянов, секретарь парткома И. Эскин и председатель месткома Т. Я. Медведь.

Широко известны публичные лекции А. Е. Арбузова. Первую публичную лекцию о радио он читал еще 25 марта 1911 года. Он блестящий лектор и экспериментатор.

А. Е. Арбузов является членом-учредителем Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний, в продолжение 8 лет был председателем президиума Татарского краевого отделения этого общества, за активное участие в деле распространения политических и научных знаний награжден благодарственной грамотой общества. Академик А. Е. Арбузов в течение ряда лет был председателем комиссии по истории химии Академии наук СССР.

Александр Ерминингельдович является собирателем и ревностным хранителем материалов и реликвий по истории русской химии, всегда отстаивающим приоритет отечественной науки. Кабинет заведующего кафедрой органической химии Казанского государственного университета, в котором некогда творил Бутлеров, по сути дела стал музеем казанской школы химиков. В нем бережно хранятся препараты, собственно изготавленные Н. Н. Зининым и другими представителями казанской школы химиков, а также рукописи, фотографии, предметы лабораторного оборудования и многие другие реликвии этой школы.

За выдающиеся заслуги в области науки, техники и преподавательской деятельности А. Е. Арбузову присуждено звание заслуженного деятеля науки РСФСР, ТАССР. Он награжден четырьмя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и медалью "За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг."

За блестящие исследования в области фосфорорганических соединений ему дважды присвоено звание лауреата Государственной премии.

В 1942 году А. Е. Арбузов был избран в действительные члены Академии наук СССР. В связи с избранием было получено много телеграмм от различных научных учреждений и научных работников.

Акад. С. И. Вавилов 14/V-42 г. писал: "Глубокоуважаемый Александр Ерминингельдович! С большой радостью поздравляю Вас с избранием в действительные члены Академии. Академия давно была перед Вами в долгу..."

Будучи крупнейшим ученым и талантливым исследователем, Александр Ерминингельдович не замыкался в стенах лаборатории.

Ценя большие заслуги ученого перед Родиной, трудящиеся избирают его в органы государственной власти. С 1946 года А. Е. Арбузов является депутатом Верховного Совета СССР. Он один из старейших депутатов Казанского городского Совета депутатов труда.

Являясь передовым советским ученым, А. Е. Арбузов все свои силы и знания отдает делу укрепления могущества нашей великой Родины, делу расцвета мирного созидательного труда советского народа. В 1951 г. Александр Ерминингельдович был избран делегатом III Всесоюзной конференции Сторонников мира.

Недавно А. Е. Арбузов с большой группой советских ученых поставил свою подпись под предложением "Объединить усилия разных стран в целях борьбы за запрещение ядерного оружия и в частности за немедленное запрещение его испытаний".

В заключение своего далеко не полного доклада добавлю, что юбиляр является незаурядным музыкантом-любителем, тонко и глубоко понимающим музыку. В прошлом он один из деятельных участников концертов, устраиваемых научными работниками и студентами Казани.

В связи с восьмидесятилетием со дня рождения и отмечая его выдающиеся научные заслуги в области химии и многолетнюю педагогическую деятельность, Президиум Верховного Совета СССР присвоил академику А. Е. Арбузову звание Героя Социалистического Труда.

Таков вкратце жизненный путь советского ученого и гражданина А. Е. Арбузова.

Являясь достойным представителем славной бутлеровской школы русских химиков, Александр Ерминингельдович вырос в ученого с мировым именем в Казани, где крепко чтят заветы наших учителей-химиков, замечательных патриотов нашей Родины Зинина и Бутлерова. Знамя бутлеровской школы Александр Ерминингельдович несет высоко, отдавая все свои силы и знания служению нашей горячо любимой социалистической Родины во имя торжества коммунизма.

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Г. С. Воздвиженский

К ВОПРОСУ О НУЛЕВОМ ПЕРИОДЕ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА*

Вопрос о нулевом периоде системы химических элементов Д. И. Менделеева поставлен самим автором системы в последние годы его жизни [1]. Это было последнее из его гениальных предвидений, основанных на периодическом законе.

Развивая представления о нулевой группе, в дополнениях к 8-му изданию „Основ химии“ он писал: „можно разбираемые начала применить еще шире, чем раньше, и ждать элементов нулевого ряда с атомными весами гораздо меньшими, чем у водорода...“ [2]. В приложении к своей работе „Попытка химического понимания мирового эфира“ [1] он поместил вариант периодической системы, в котором помимо нулевой группы выделен также и нулевой ряд.

Конкретные представления Д. И. Менделеева об элементах, предшествующих водороду и могущих составлять нулевой период, определялись уровнем развития теоретической и экспериментальной науки того времени и имеют сейчас только историческое значение. В противоположность этому принципиальная постановка вопроса о нулевом периоде, лишний раз свидетельствующая о колоссальной научной интуиции творца периодического закона и периодической системы, не только сохраняет свое историческое значение, но является прямым и необходимым следствием современных теоретических представлений о структуре периодической системы.

За истекшие пятьдесят с лишним лет отношения к нулевому периоду системы химических элементов претерпели существенные изменения. Длительное время это было непонятное и совершенно незаслуженное невнимание к вполне обоснованному предвидению, отчетливо выраженное в том, что ни в одном распространенном варианте периодической системы нулевой период не был обозначен. Приведенный выше вариант Л. И. Менделеева был единственным

С 1934 года наступил существенный перелом, подготовленный важнейшими открытиями физики и химии того времени, начало которому положил А. М. Васильев докладом на заседании Казанского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева [3]. Он предложил считать,

что элементами нулевого периода являются нейтроны и нейтрино. В дальнейшем идея о включении нейтрона и др. элементарных частиц в периодическую систему была развита многими химиками [4] и даже возник вопрос о приоритете [5], хотя и не было никаких оснований сомневаться в приоритете А. М. Васильева. В то же время были и возражения по поводу включения в периодическую систему чего-либо, кроме конкретных химических элементов, так как считалось, что в этом нет никакого преимущества и что цель периодической системы состоит в том, чтобы показать взаимосвязи именно между химическими элементами [6].

Наиболее убедительные аргументы в пользу включения в периодическую систему нулевого периода даны в настоящее время А. Ф. Капустинским [7]. Им указан путь общего решения задачи о числе элементов в каждом периоде, а следовательно, и о числе самих периодов, вытекающий из самого существа системы Д. И. Менделеева, из ее внутренней структуры, которая отражает объективные закономерности природных явлений.

Основу этого пути составляет проблема „четности“ и „нечетности“. Еще Д. И. Менделеев делил элементы на четнорядные и нечетнорядные, объединяющиеся между собой близостью свойств. Позднее многие исследователи установили, что в пределах групп и подгрупп элементы обнаруживают сходство, если рассматривать их через один, т. е. либо в четных, либо в нечетных рядах.

Отсюда естественным является вывод, что проблема „четности“ и „нечетности“, тесно связанная с разнообразными проявлениями химизма, должна быть выражена и в системе элементов в целом, т. е. касаться не только групп и рядов, но и периодов периодической системы. В периодах также естественно ожидать проявления „периодичности“, заключающейся в том, что в известных отношениях четные периоды будут сходны между собой, а нечетные, в свою очередь, — между собой.

Этот вывод должен прежде всего относиться к одному из важнейших свойств периода, а именно к числу содержащихся в нем элементов. Если мы рассмотрим число элементов в нечетных периодах, то установим, что оно изменяется в следующем порядке: 2, 8, 18, 32. Следует, очевидно, ожидать, что и в четных периодах число элементов должно изменяться, что в действительности и имеет место, но начиная с 8: 8, 18, 32. Выпадает значение 2. Для его включения необходимо к имеющимся четным периодам 2, 4, 6 в начале добавить еще один, обозначаемый нулем.

Математически это может быть выражено уравнением, определяющим число элементов в каждом периоде:

$$S = 2(n_1 + n_2)^2,$$

где 2 — цифра, отвечающая двойственному характеру построения периодической системы в целом,

n_1 — номер по порядку, от начала системы Д. И. Менделеева, четного периода,

n_2 — то же для нечетного периода.

Ниже приводится составленная А. Ф. Капустинским таблица, из которой следует, что все периоды системы Д. И. Менделеева делятся на два типа и что приведенная формула действительно является общим выражением, закономерно и без исключений связывающим между собой номер периода и число элементов в нем (табл. 1).

* Из доклада на заседании Казанского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева, посвященном 50-летию со дня смерти Д. И. Менделеева, 13 февраля 1957 г.

Таблица 1

№ периода	Номер периода по порядку от начала системы		Число эле- ментов в периоде	$S = 2(n_1 + n_2)^2$
	четного	нечетного		
0	1	0	2	2
1	0	1	2	2
2	2	0	8	8
3	0	2	8	8
4	3	0	18	18
5	0	3	18	18
6	4	0	32	32
7	0	4	32	32

Таким образом, не подлежит сомнению, как справедливо говорит А. Ф. Капустинский, что в самом построении системы химических элементов отражена своеобразная вторичная периодичность, которую он называет "периодичностью периодов" системы Д. И. Менделеева.

Из уравнения и таблицы с несомненностью вытекает также, что принятое ныне начертание системы должно быть дополнено нулевым периодом. В системе должно быть (пока) четыре четных (0, 2, 4, 6) и четыре нечетных (1, 3, 5, 7) периода с закономерно изменяющимся в каждом из них числом элементов — 2, 8, 18, 32.

Какие же элементы заполняют или должны заполнять нулевой период? Этот вопрос находится сейчас в состоянии дискуссионного обсуждения и по нему необходимо высказать некоторые критические замечания и конструктивные предложения.

Наиболее обоснованным можно было считать включение в нулевой период электрона и нейтрона. Места их в этом периоде показаны на примере варианта периодической системы, предложенного А. Ф. Капустинским [8].

Первые два периода, нулевой и первый, объединены в первый цикл, который включает так называемыеprotoэлементы (электрон, нейtron, водород и гелий), т. е. те элементы, которые удовлетворяют двум критериям: способности к существованию в свободном состоянии (простое тело) и способности входить в состав атомов других элементов. Протоэлементы нулевого порядка (электрон и нейtron) занимают места нулевого периода. В этом смысле свойства обычных элементов ими еще не проявляются, хотя нейtron уже помещен автором в нулевую группу, и ему, следовательно, приданы уже определенные химические свойства. Такое размещение нейтрона поддерживается и другими авторами, в том числе и А. М. Васильевым, подчеркивающим его инертность.

Более правильным и закономерным является размещение электрона. Он занимает одну большую клетку, так как ему не могут быть приписаны химические свойства; отвечающие изменению валентности и выраженные нумерацией группы от 1 до 7. Еще точнее — электрон находится вне групп, и только затруднения чисто графического порядка в данном клеточном варианте системы не позволяют его обособить от элементов других периодов. В другом варианте, также предложенном А. Ф. Капустинским, это обособление выражено более отчетливо. Электрон и нейtron занимают обособленные места, и вопрос об их принадлежности к группе не возникает.

Здесь необходимо отметить противоречие, которое допускает автор этих вариантов периодической системы. Справедливо выделяя электрон как элементарную частицу и по форме сопоставляя с ним нейtron — тоже элементарную частицу, он, однако, и по существу и по форме приписывает нейtronу химические свойства. Нейtron определенно помещен в нулевую группу. Каких либо особых химических свойств у нейтрана, как элементарной частицы, конечно, нет. Нейtron и по существу, и по форме должен быть вне групп, т. е. занимать то же положение, что и электрон, что и отражено во втором варианте.

Протоэлементы первого периода являются переходными к типичным элементам. В них еще сохранена черта, свойственная элементам нулевого периода, как элементам одного (первого) цикла — способность входить в качестве строительных единиц в структуру других атомов, но уже появляются свойства обычных элементов — их место в системе определяется зарядом ядра. Гелий и здесь твердо относится к нулевой группе, а положение водорода также существенно обосновывается — он, как и электрон, занимает одну большую клетку, одновременно принадлежа и к 1-й, и к 7-й группам.

В общем нужно согласиться, что представленные варианты периодической системы являются углублением и развитием идей Д. И. Менделеева. Принятые до настоящего времени варианты действительно страдают некоторой неопределенностью в отношении начала и конца системы, хотя и было ясно, что периодическая система Д. И. Менделеева — это не мертвая схема с фиксированным началом и концом, с застывшими и не изменяющимися элементами. Это, несомненно, отображение вечно развивающейся и превращающейся материи. Это живая история вещества, слагающего нашу планету. Это путь или, по крайней мере, его существенные вехи, которыми отличалось развитие нашей природы [9].

Однако формальный аппарат, который должен быть адекватным действительности, в данном случае периодическая система, не отражал в должной мере этого пути развития. В рассмотренных же вариантах понятие "элемент" предстает перед нами уже не как некая неизменная догма, а в его диалектическом развитии: возникновении (protoэлементы), становлении (типичные элементы 2 и 3 периодов) и распаде (тяжелые и синтетические элементы). Это несомненное достоинство всех изложенных представлений, значение которого во всех отношениях трудно переоценить. Оно заслуживает широкой пропаганды и популяризации.

Но признать, что обсуждаемые варианты периодической системы, как полагает их автор, "полностью отвечают смыслу термина "системы" как гармонического целого, обладающего вполне определенным началом и концом" [8], т. е. признать, что периодическая система носит уже какой-то метафизический характер, конечно, нельзя. Периодическая система — это только временное отражение действительности, а не законченная "система". Она должна указывать направление развития вещества, а не начало и конец. Она должна систематизировать элементы согласно их внутренней природе, их внутренней связи, на основе того понимания, которое складывается о них в соответствующий исторический отрезок времени.

В связи с этим следует остановиться на некоторых конструктивных предложениях, рассматривая их как некоторое предварительное сообщение, требующее дальнейшего развития и обоснования.

В нулевом периоде должны находиться два химических элемента, которые полностью отвечают сложившимся сейчас представлениям

об этих структурных единицах вещества. Это, видимо, не могут быть элементарные частицы, так как, обладая некоторыми указанными выше свойствами химических элементов, они не обладают главными из них, определяющими их место среди других химических элементов, а следовательно, и место в периодической системе, — они не обладают свойствами, связанными с зарядом ядра и расположением электронов.

Единственными элементами, которые обладают необходимыми свойствами и в то же время характеризуются такой спецификой, что требуется их обособление в системе, являются изотопы водорода — протий и дейтерий. Поэтому представляется целесообразным и обоснованным заполнить места в нулевом периоде периодической системы этими двумя элементами, а в первом периоде на первом месте поместить третий изотоп водорода — тритий и на втором — гелий.

В пользу предлагаемого варианта можно высказать следующие соображения. Изотопы водорода настолько между собою различаются по физико-химическим свойствам, что только некоторая инерция мешает считать их различными элементами. Высказываний в этом направлении приводится достаточно [10], но принятого решения еще нет. Рассматриваемое здесь предложение может ускорить решение этого назревшего вопроса.

Протий, дейтерий и тритий, имеющие одинаковый порядковый номер и в то же время существенно различные физико-химические свойства, должны располагаться в периодической системе отдельно, в порядке повышающегося атомного веса. В данном случае со всей отчетливостью проявляется определяющее влияние менделеевского атомного веса на место элемента в системе. Если с возрастанием порядкового номера ему начинает принадлежать решающее влияние на место элемента в системе, а влияние атомного веса, благодаря относительно небольшим различиям в массовых числах изотопов, затушевывается, то при малых порядковых номерах все регулируется атомным весом.

При возрастании порядкового номера и увеличении числа электронов в атомах решающее значение приобретают так называемые периферические свойства, т. е. свойства, связанные с числом и распределением валентных электронов. С этого момента элементы должны уже располагаться по группам, в соответствии с валентностью. Протий, дейтерий и тритий находятся в существенно ином положении. При наличии одного электрона, близко расположенного к ядру, свойства этих элементов будут уже и периферические, и массовые. По этой причине все три указанных элемента должны находиться вне обычных клеток периодической системы. Для протия и дейтерия это проявляется совершенно четко. Тритий занимает несколько иное, переходное, положение. Наличие двух нейтронов в ядре существенно ослабляет связи с ним электрона и в какой-то мере обеспечивает усиление периферических свойств. При наличии двух электронов периферические свойства проявляются уже совершенно отчетливо, и гелий помещен в обычную клетку периодической системы. У трития идет борьба между периферическими и массовыми свойствами, между определяющими влияниями порядкового номера и атомного веса. Последний все же еще побеждает, и тритий находится вне обычных клеток.

Но комбинация элементарных частиц в ядре трития ($p + 2n$) малоустойчива, и тритий, как известно, сильно радиоактивен. Элемент атомного веса с ядром $p + 3n$ существовать не может, и, таким образом, мы естественно переходим к гелию, который уже в полной

мере проявляет периферические свойства химического элемента и помещается в нулевую группу.

Введение двух элементов в нулевой период требует изменения существующего порядка менделеевских чисел. Гелий уже, очевидно, будет не вторым, а четвертым элементом, литий не третьим, а пятым и т. д. Такое изменение не только ничему не противоречит, а, наоборот, оправдывает некоторые неясные до сего времени закономерности в периодической системе. Так, например, уже давно отмечено, что начиная с гелия и до скандия атомные веса элементов примерно в 2 раза больше порядкового номера. Водород выпадает из этой закономерности так же, как и элементы после скандия. В общих чертах это, конечно, связано с изотопным составом этих элементов. Но почему отношения изотопного состава не меняются периодически, остается неясным.

В предлагаемом варианте системы такая неясность устраняется. В первом цикле, в нулевом и первом периодах, атомный вес элементов совпадает с их порядковым номером, что определяется описанными выше причинами, связанными с определяющим влиянием атомного веса.

Ни гелий, ни водород, таким образом, не выпадают из закономерности, отвечающей построению периодической системы. Здесь идет закономерное нарастание массы ядра:

$$p, p+n, p+2n, 2p+2n.$$

Дальнейшее нарастание в таком порядке уже не дает стабильных ядер. Необходимо изменение закономерности, что осуществляется уже во втором цикле.

Во втором цикле, во втором и третьем периодах, атомный вес элементов примерно в два раза больше их порядкового номера. Атомный вес в какой-то мере еще проявляет себя, обеспечивая появление новой закономерности: наиболее стабильны ядра, состоящие преимущественно из пар протон—нейтрон.

В третьем и других циклах, в связи со специфическими изменениями строения атомов, атомный вес элементов уже значительно превосходит их удвоенный порядковый номер. С накоплением протонов их электростатическое взаимное отталкивание уменьшает стабильность ядра. Энергетически более выгодны ядра с уменьшенным числом протонов при заданном массовом числе.

Какие изменения должны произойти в оценке свойств водорода после перенесения его из первого периода в нулевой, и только в виде одного из изотопов — протия? Наличие таких изменений и их совпадение с имеющимися или возможными экспериментальными результатами должны служить проверкой правильности и целесообразности всего конструктивного предложения о переносе. Может быть, возможны здесь и некоторые предвидения в менделеевском духе.

Элемент, находящийся в нулевом периоде, должен обладать собственным электроном, более прочно связанным с ядром, чем элемент первого периода. Сверх того, этот элемент должен располагать более низкими уровнями для присоединения второго электрона. Следовательно, перенося водород в виде протия в нулевой период, мы подчеркиваем, прежде всего, что у него должны быть понижены восстановительные свойства и повышенны окислительные, другими словами, должны быть понижены металлические и повышенны металлоидные свойства, даже по сравнению с теми, какие отмечаются для водорода. Отвечает ли это фактическому материалу по соединениям водорода? Нам представляется, что отвечает,

Энергия ионизации водорода (в основном протия) очень велика; она несравнима с энергией ионизации щелочных металлов, к группе которых его пытаются отнести, и близка к энергии ионизации галоидов. Таким образом, ни о какой характерности металлической функции для свободного атома водорода не может быть и речи [11].

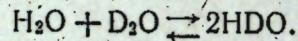
В то же время сродство к электрону (второму) у водорода достаточно велико для того, чтобы отчетливо проявить окислительную функцию, которая и реализуется, хотя бы в образовании гидридов. Водород образует стойкие в отсутствии воды солеобразные соединения со щелочными и щелочноземельными металлами. Эти гидриды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, по составу отвечающие соответственно формулам ЭН и ЭН₂ и образующиеся из элементов с довольно значительным выделением тепла.

Водород они содержат в виде отрицательного иона Н₁, по своей поляризационной характеристике близкого к ионам галоидов.

Сопоставляя приведенные характеристики металлических и металлоидных свойств водорода, необходимо, конечно, прийти к выводу, что это типичный металлоид и что он не может находиться в первом периоде, а должен быть действительно перенесен в нулевой. Элемент, находящийся в соответствующем месте первого периода, должен обладать большей «амфотерностью» [12].

Таким образом, изложенное конструктивное предложение является обоснованным и, главное, целесообразным, полностью оправдывающим введение в периодическую систему самого нулевого периода. Изложенное конструктивное предложение позволяет также сделать и некоторые предвидения в менделеевском духе о свойствах элементов в соответствии с их местом в системе.

В каком отношении протий должен находиться к дейтерию? В соответствии с периодическим законом, указывающим на определяющую роль атомного веса, дейтерий должен быть расположен за протием. Но собственный электрон дейтерия должен быть уже менее прочно связан с ядром и, следовательно, у него должны возрасти восстановительные свойства. Действительно, дейтерий склонен к образованию соответствующих соединений. Так, теплота горения D₂ больше теплоты горения H₂ на 1,45 Ккал. Из химических реакций тяжелой воды простейшей является обмен с обычной водой по схеме:



Константа равновесия этой реакции 3,3, следовательно, равновесие смещено в сторону образования HDO. В молекуле этого соединения дейтерий связан с кислородом прочнее, чем протий. Этим и обусловлено, по-видимому, накопление дейтерия в обычной воде при электролизе.

Рассмотрим реакцию:



Большая прочность связи дейтерия с кислородом переводит его в HDO с вытеснением из воды протия, как менее прочно связанного. Большая прочность связи дейтерия с кислородом проявляется также и в большей прочности дейтерийной связи O—D...O по сравнению с водородной O—H...O. А. Ф. Капустинский нашел [13], что тепловой эффект реакции 2CuCl + H₂ = 2Cu + 2HCl больше теплового эффекта реакции 2CuCl + D₂ = 2Cu + 2DCl (17,45 и 14,62 Ккал).

Сродство к электрону (второму) у протия должно быть больше, чем у дейтерия. Следовательно, его окислительная функция должна

быть выражена более отчетливо, и соответствующие соединения должны быть более прочные. Это заключение подтверждается имеющимися в литературе данными. Так известно, что термическая устойчивость UD₃ меньше, чем UH₃ [15].

Но имеются и другие суждения и другие результаты. Например, принимается, что сродство к электрону у протия (водорода) и у дейтерия одинаково [14]. Основанный на этом расчет энергии кристаллической решетки дейтерида лития LiD показывает, что она больше энергии кристаллической решетки гидрида лития LiH только на 0,5% (соответственно 220,8 Ккал и 219,2 Ккал) [16]. Хотя этот результат как будто бы и совпадает с результатами рентгенографических исследований, он все же явно занижен. Это тем более очевидно, что теплоты образования LiD и LiH различаются на 3,1%. Если принять, что сродство электрона к дейтерию меньше, чем к протию, то может быть найдена соответствующая поправка и на энергию кристаллической решетки, так как последняя вычисляется по уравнению, из которого следует, что чем меньше сродство к электрону, тем больше энергия решетки.

Могло бы показаться, что приведенные экспериментальные результаты находятся в противоречии с представлением о меньшем сродстве к электрону у дейтерия, чем у протия. К тому же из этих результатов делается прямой вывод [17], что замена водорода дейтерием увеличивает прочность связей в молекулах. В действительности же никакого противоречия нет.

Повышенная теплота горения D₂ несомненно связана с большей теплотой диссоциации молекулы D₂. Последняя же, в свою очередь, обязана меньшей нулевой энергией, так как в молекуле D₂ оба атома, как более тяжелые, колеблются с меньшей частотой, чем атомы в молекуле H₂, а все остальные энергетические различия обеих молекул, как предполагается, не имеют существенного значения. Увеличение межатомного расстояния Li—D по сравнению с Li—H обязано большей деформируемости D⁻-иона по сравнению с H⁻-ионом.

Таким образом, в определении свойств соединений дейтерия большую роль может играть нулевая энергия. И как указано выше, делается даже предположение, что при некоторых условиях она является единственной определяющей, а все остальные энергетические различия уже не имеют существенного значения. Другими словами, то, что можно отнести здесь к собственно химической природе изменения, теряет свое значение. И получается, что дейтерий как бы обладает большим сродством к электрону, раз он образует с ним более прочные соединения.

В действительности же в соединениях дейтерия и протия идет борьба за влияние на свойства между нулевой энергией и сродством к электрону. В соединениях, в которых протий и дейтерий проявляют восстановительные свойства, влияния нулевой энергии и сродства к собственному электрону складываются, и более прочная связь дейтерия с окислителями проявляется совершенно отчетливо. В соединениях, в которых протий и дейтерий проявляют окислительные свойства, влияния нулевой энергии и сродства к электрону (второму) уже противоположны, и в этих случаях нет необходимой четкости в результирующем эффекте. В одних случаях получаются более стойкие, а в других случаях — менее стойкие соединения. В ряде случаев стойкость их одного порядка.

Таким образом, в определении физико-химических свойств изотопов водорода большую роль играет не только нулевая энергия, но и энергетические уровни электрона, определяемые в свою очередь массой изотопа. С повышением атомного веса роль энергети-

ческих уровнях электрона повышается, а роль нулевой энергии уменьшается. И это соотношение удается установить только на основе представления об изотопах водорода как о самостоятельных элементах, занимающих свои места в периодической системе начиная с нулевого периода.

Изложенное выше позволяет высказать некоторые предвидения о химическом поведении трития. По положению в первом периоде он должен обладать более "амфотерными" свойствами. Хотя у него и должна существенно ослабнуть связь с собственным электроном и, следовательно, должны возрасти восстановительные свойства, однако они не будут в такой мере дополняться повышением нулевой энергии, как это имело место в дейтерии, так как роль ядра здесь уже снижается и более выступают периферические свойства. По тем же причинам не должны понижаться и окислительные свойства. Таким образом, хотя и восстановительные, и окислительные свойства трития абсолютно должны возрасти, но их относительные значения должны более сравняться.

К сожалению, по химии трития опубликовано еще очень мало данных, и нет возможности проверить высказанное положение. Будем надеяться, что экспериментальные результаты оправдают предвидение, сделанное в менделеевском духе на основе варианта периодической системы и отвечающее предвидению Дмитрия Ивановича Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. Вестник и библиотека самообразования. 1903. № 1, 2, 3 и 4; Д. И. Менделеев. Попытка химического понимания мирового эфира. 1905; D. Mendeleeff. An attempt towards a chemical conception of the ether. 1904; D. Mendeleeff. The Principles of Chemistry. Изд. Longmans Green and Co. 1905; Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. VIII. Гиз. 1927 г. 1. Стр. LIII.
2. Менделеев Д. И. Основы химии. Госхимтехиздат. Москва — Ленинград. 1934. II. Стр. 383.
3. Васильев А. М. Труды Каз. хим.-техн. ин-та. 1934, 2, 33. Доложено на заседании Отделения.
4. Meitnér L. Naturwissenschaften. 22, 733 (1934); Bedrige K. G. CR, 200, 1197 (1935); O. Ган. Усп. хим. 6, 1390 (1937); Ахумов Е. И. ЖОХ, 16, 961 (1946); Воздвиженский Г. С. ЖОХ, 19, 1653 (1949); Воздвиженский Г. С. Труды Каз. хим.-техн. ин-та. 1950. 15, 15; Капустинский А. Ф. ДАН. 80, 365 (1951); Капустинский А. Ф. ДАН, 80, 755 (1951); Капустинский А. Ф. ДАН, 81, 47 (1951); Шифрин Х. В. Труды Каз. хим.-техн. ин-та. 1956, 21, 37.
5. Хакала Р. Усп. хим., 22, 623 (1953); Шифрин Х. В. Труды Каз. хим.-техн. ин-та. 1956, 21, 37.
6. Капустинский А. Ф. Сборник статей „Д. И. Менделеев — великий русский химик“. Изд. Советская наука. Москва, 1949, стр. 59; Nakala R. J. Phys. Chem. 56, 178 (1952); Хакала Р. Усп. хим., 22, 623 (1953).
7. Капустинский А. Ф. ДАН, 80, 365 (1951); 80, 755 (1951).
8. Капустинский А. Ф. ДАН 81, 47 (1951).
9. Воздвиженский Г. С. ЖОХ, 19, 1653 (1949).
10. Кедров Б. М. Эволюция понятия элемента в химии. Изд. АПН. Москва, 1956.
11. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат. Москва — Ленинград. 1953 г., стр. 227.
12. Ахумов Е. И. ЖОХ, 16, 961 (1946).
13. Капустинский А. Ф. J. Am. Chem. Soc. 58, 460 (1936).
14. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат. Москва — Ленинград. 1953 г., стр. 900.
15. Starodubrovsky P. Z. Physik. 65, 806 (1930).
16. Капустинский А. Ф., Шамовский Л. М., Баюшкина К. С. ЖФХ, 10, 620 (1937).
17. Бродский А. И. Химия изотопов. Изд. АН СССР. Москва, 1952, стр. 173.

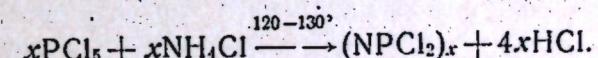
А. И. Турашев

К ВОПРОСУ О ФОСФОНИТРИЛГАЛОГЕНИДАХ И ИХ ПОЛИМЕРАХ

В последние годы большое внимание уделяется химии фосфонитрилгалогенидов и их производных. Повышенный интерес химиков к этому классу соединений обусловлен, главным образом, двумя причинами. Первой из них является способность фосфонитрилгалогенидов и их производных подвергаться полимеризации с образованием продуктов высокого молекулярного веса. Вторая, не менее важная причина, заключается в том, что фосфонитрилгалогениды и их производные, как и многие другие соединения фосфора, обладают токсическими свойствами. И есть все основания считать, что фосфонитрилгалогениды послужат основой приготовления большого количества токсических продуктов для животной и растительной жизни.

Простейший представитель этого класса соединений — тримерный фосфонитрилхлорид ($(\text{NPCl}_2)_3$) был получен в первой половине XIX в. Либихом [1, 2]. Эмпирический состав этого соединения был установлен Гергардтом [1, 3, 4] и Лораном [1, 5], а молекулярная формула определена Гледстоном и Холмсом [1, 6] и Вихельхаусом [1, 7].

Все методы приготовления фосфонитрилхлоридов сводятся к частичному аммонолизу пятихлористого фосфора [1, 8], причем лучшие результаты получаются при использовании хлористого амmonия в качестве источника аммиака:



Все методы дают смесь различных полигомологов фосфонитрилхлоридов, которые могут быть подвергнуты разделению и очистке с выделением индивидуальных веществ.

Низшими полигомологами, которые были выделены, являются тример ($(\text{NPCl}_2)_3$) и тетramer ($(\text{NPCl}_2)_4$), которые обладают циклической структурой [1, 9] и являются кристаллическими веществами.

В процессе получения образуется также маслянистый остаток, из которого Стокс изолировал фракции, которым он приписал формулы ($\text{NPCl}_2)_x$, где x равно 5, 6 и 7. Остаток представляется как ($\text{NPCl}_2)_{11}$.

Физические свойства фосфонитрилхлоридов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Удельный вес	Температура плавл., °С	Температура кипения, °С	
			при 13 мм	при 760 мм
(NPCl ₂) ₃	1,98	114	127	256
(NPCl ₂) ₄	2,18	123,5	188	328,5
(NPCl ₂) ₅	40,5–41	223–224,3	Полимеризуется	
(NPCl ₂) ₆	90–91	261–263	Полимеризуется	
(NPCl ₂) ₇	–18	289–294	Полимеризуется	

Маслянистые продукты являются неустойчивыми к нагреванию. Даже при комнатной температуре они постепенно превращаются в липкую резиноподобную массу. Стокс [1, 9] первый показал, что смесь фосфонитрилхлоридов при 250° медленно превращается в резиноподобный материал и этот процесс идет очень быстро при 350°.

Тример или тетramer при нагревании в течение 5 часов при 250° дают масло и воск; при 300–350° получается так называемый „неорганический каучук“. Шенк и Ремер [1, 10] описали „неорганический каучук“ как эластичный и гибкий материал наподобие каучука. Он бесцветен в чистом состоянии и нерастворим в обычных растворителях. Продукт набухает в бензole и в конечном счете растворяется, давая дисперсию, похожую на дисперсию желатины в воде. „Неорганический каучук“ устойчив по отношению к кислотам и щелочам, но разлагается при длительном кипячении с водой. По данным этих исследователей, „неорганический каучук“ устойчив на воздухе только в течение ограниченного времени, так как он теряет свою эластичность и распадается в хрупкую массу.

Выше 350° „неорганический каучук“ деполимеризуется, давая низшие гомологи, главным образом тример. При нагревании каучука в вакууме остатка не бывает. Медленное нагревание полимера при атмосферном давлении до красного каления приводит к образованию хрупкой массы, которая не изменяется при дальнейшем нагревании. Природа этого материала не определена.

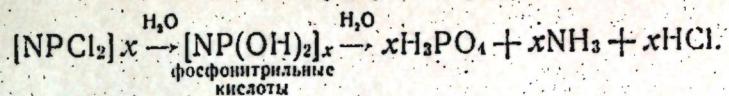
„Неорганический каучук“ не получил промышленного применения, что обусловлено химической реакционностью атомов хлора в его полимерной молекуле. Поэтому были сделаны многочисленные попытки замещения атомов хлора в фосфонитрилхлоридах другими группами с целью приготовления производных, которые затем могли бы быть подвергнуты полимеризации с образованием эластичных полимерных продуктов с большей гидролитической и термической устойчивостью.

Число циклических фосфонитрильных соединений, которые охарактеризованы вполне определенно, сейчас очень велико. К ним относятся продукты гидролиза фосфонитрилхлоридов, амиды, амины, аллокси- и арилоксифосфонитрилы, алкил- и арилфосфонитрилы, фосфонитрилфториды, фосфонитрилбромиды и ряд других соединений.

ПРОДУКТЫ ГИДРОЛИЗА ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДОВ

Фосфонитрилхлориды, являющиеся кислыми хлоридами, подвергаются реакциям гидролиза, давая частично или полностью замещенные гидроксилом продукты, причем последние известны как фосфонитрильные кислоты [11]. Более глубокий гидролиз приводит к

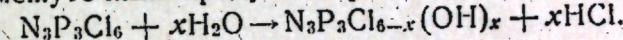
разрушению фосфонитрильного кольца с образованием H₃PO₄, HCl и NH₃ в качестве конечных продуктов [1]:



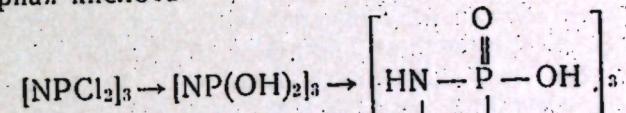
Гидролиз тримерного фосфонитрилхлорида

При энергичном смешении эфирного раствора тримерного фосфонитрилхлорида с водой получается три(фосфонитрил)дигидрокситетрахлорид P₃N₃Cl₄(OH)₂, тримерная фосфонитрильная кислота, P₃N₃(OH)₆, HCl и ряд промежуточных продуктов [1, 9, 12, 13, 14]. Водный раствор содержит как HCl, так и тримерные фосфонитрильные кислоты, в то время как эфирный слой удерживает в растворе неизменившийся хлорид и дигидрокситетрахлорид. Последние соединения разделяются экстракцией бензолом, в котором дигидрокситетрахлорид растворимо. Данных относительно расположения групп OH в цикле трифосфонитрила не имеется.

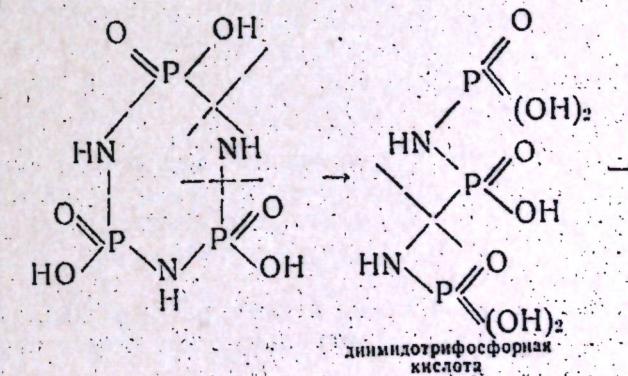
Три(фосфонитрил)дигидрокситетрахлорид является соединением довольно неустойчивым и должен рассматриваться как один из многих промежуточных продуктов реакции:



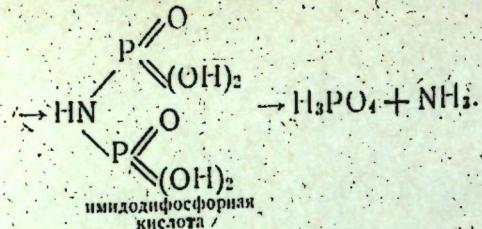
Тримерная фосфонитрильная кислота P₃N₃(OH)₆ тоже является неустойчивым соединением и больше известна в форме ее солей. Натриевая соль может быть легко получена встряхиванием эфирного раствора хлорида с водным раствором ацетата натрия. Реакция является медленной, но может быть достигнутое полное превращение в тринатриевую соль. За исключением тетранатриевой соли [1, 13] и гексасеребряной соли [1, 13, 15] все другие производные являются солями трехосновной кислоты. По этой причине Стокс [1, 13] считал, что структура кислоты может быть представлена как циклическая имидофосфорная кислота



При сильном подкислении водных растворов тримерной фосфонитрильной кислоты происходит ее разложение с образованием фосфорной кислоты и аммиака в качестве конечных продуктов [17]. При меньшем подкислении образуются димиidotрифосфорная и имидодифосфорная кислоты, которые могут быть выделены в форме их солей и должны рассматриваться как промежуточные продукты гидролиза [17]



АММОНОЛИЗ ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДОВ

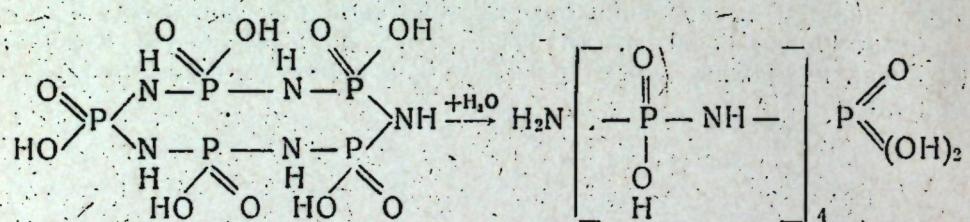


Гидролиз тетрамерного фосфонитрилхлорида

При действии воды на эфирный раствор тетрамерного фосфонитрилхлорида получается тетрамерная фосфонитрильная кислота $[\text{NP}(\text{OH})_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1, 9, 13], которая является исключительно устойчивым соединением. Тетрамерная фосфонитрильная кислота представляет бесцветные иглы, слабо растворимые в воде (0,64 г на 100 г воды при 20° С). Она довольно устойчива к действию кислот, хотя при их длительном действии также подвергается гидролизу до аммиака и фосфорной кислоты. Тетрамерная фосфонитрильная кислота образует 3 ряда солей, в которых замещены 2, 4 и 8 атомов водорода [1, 16, 17].

Шенк и Ремер [1, 10] обрабатывали растворы тримера и тетрамера в пиридине водой и получили продукты, не содержащие галоид и обнаруживающие пиридиновые соли фосфонитрильных кислот. Определение молекулярного веса было невозможным вследствие нерастворимости этих солей в различных растворителях. Эти продукты легко теряют пиридин в вакууме над серной кислотой или при нагревании под уменьшенным давлением, давая гигроскопические порошки, легко растворимые в воде с образованием кислых растворов. Эти кислоты коагулируют альбумин, что говорит о них высокомолекулярном строении. По свойствам эти кислоты совершенно отличны от кислот, приготовленных другими исследователями.

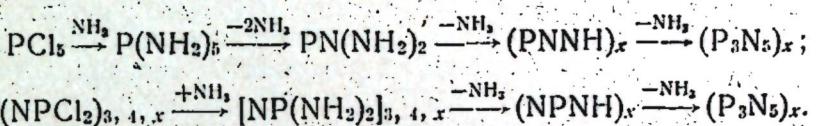
Высшие фосфонитрилхлориды довольно быстро подвергаются гидролизу при обработке их эфирных растворов каустической содой. Эти высшие фосфонитрильные кислоты исследовал только Стокс [1, 15, 18]. Он считал весьма вероятным, что пентамерные и гексамерные фосфонитрильные кислоты в щелочном растворе существуют как радикалы с открытой цепью, а в нейтральной и кислой среде — в лактамной форме. Так, в кислом растворе пентамерная фосфонитрильная кислота представлялась как



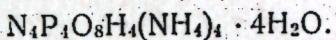
и как амидотетраамидопентафосфорная кислота в форме ее солей. Несмотря на то, что соли различных кислот выделены, их состав не определен. Интересно отметить, что растворы очень неустойчивых свободных кислот в воде могут быть получены разложением солей серебра сероводородом.

Гидролитическое разложение пентамерных фосфонитрильных кислот дает тетрамерную фосфонитрильную кислоту в качестве одного из продуктов [1, 15, 18].

Действие аммиака на фосфонитрилхлориды приводит к образованию частично или полностью аммонированных продуктов, причем последние известны как фосфонитриламиды. Фосфонитриламиды и продукты отщепления от них аммиака — фосфам и трифосфористый пентанитрид — были подвергнуты тщательному изучению в связи с полным аммонолизом PCl_5 :



Если продукт аммонолиза PCl_5 гидролизуется [1, 19], то получаются два вещества, одно из которых является гидратом тримерного фосфонитриламида $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в то время как другое является тетрааммонийной солью тримерной фосфонитрильной кислоты:



Аммонолиз тримерного фосфонитрилхлорида

Действие водного или газообразного аммиака на эфирный раствор или газообразного аммиака на бензольный раствор тримерного фосфонитрилхлорида дает частично аммонированный продукт — три-(фосфонитрил)диамидотетрахлорид $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_4$ [1, 9, 13, 19, 20, 21, 22]. Соединение растворимо в эфире, горячем бензоле и горячем четыреххлористом углероде; но незначительно растворимо в холодном бензоле, холодном четыреххлористом углероде и холодной воде. Оно может быть перекристаллизовано с некоторым разложением из горячей воды. Соединение дает отрицательную реакцию на хлор в водном растворе с AgNO_3 , при кипячении же осадок выпадает. Оно плавится с разложением при 162° С и начинает терять HCl в вакууме при 170° С. Даже при 600° С удаляются не все атомы хлора; при нагревании диамидотетрахлорида в токе аммиака при 800—825° С происходит, в конечном счете, образование P_3N_5 .

Полностью аммонированный тримерный фосфонитрилхлорид $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ получается при действии жидкого аммиака на тримерный фосфонитрилхлорид [1, 23]. Реакция сначала идет быстро, но вскоре замедляется вследствие накопления продукта. Только при длительном действии (от 1 месяца до 6 недель) в запаянной трубке, когда продукт постоянно обмывается жидким аммиаком, реакция заканчивается. Амид совершенно нерастворим в жидким аммиаке, хорошо растворим в воде, но может быть осажден в виде моногидрата $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19] действием спирта в водном растворе.

При нагревании в вакууме в течение нескольких дней при 220° С соединение теряет аммиак и остаток постепенно достигает состава фосфама $(\text{PNNH})_x$. Исследования показали [31], что этот процесс отщепления аммиака является необратимым. Потеря аммиака сопровождается процессом образования высокомолекулярного продукта.

Раствор $(\text{NPCl}_2)_3$ в горячем бензоле медленно реагирует с газообразным аммиаком, давая в конечном счете нерастворимую смесь $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ и NH_4Cl . Попытка экстрагировать NH_4Cl метиловым спиртом приводит к некоторой реакции с фосфонитриламидом. Считается, что при этом образуются два вещества $\text{NPNNH}_2 \cdot \text{OH}$ и $\text{NP}(\text{NH}_2)(\text{NHCH}_3)$ в отношении 3 моля к 10 молям [1, 22].

При пропускании газообразного аммиака над расплавленным $(NPCl_2)_3$ последний превращается в серовато-белый нерастворимый порошок, приближающийся к составу фосфама [1, 24]. Существенно то, что продукт даже при обработке в атмосфере аммиака при 450°С содержит от 2 до 3% хлора [1, 21].

Аммонолиз тетрамерного фосфонитрилхлорида

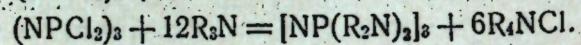
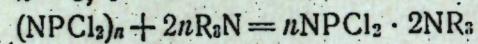
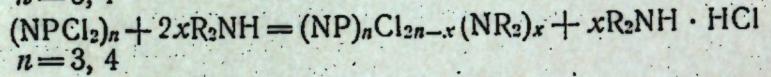
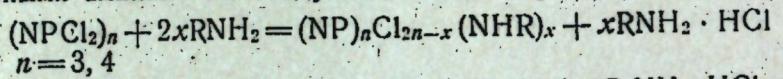
Действие аммиака на эфирный раствор $(NPCl_2)_4$ приводит к постепенному аммонолизу с образованием диамилогексахлорида [1, 25], тетраамидотетрахлорида [1, 25, 22] и, вероятно, тетрамерного фосфонитриламида [1, 25, 26]. Предполагается, что в качестве промежуточных продуктов также образуютсяmonoамидное и триамидное производные. Тетраамидное соединение $N_4P_4(NH_2)_4Cl_4$ [1, 22, 25] при нагревании разлагается сначала с выделением HCl, давая промежуточное соединение с формулой $N_4P_4(NH_2)_2(NH_2)_2Cl_2$ и, возможно, с образованием фосфама.

Как и в случае тримерного хлорида, реакция тетрамера с жидким аммиаком является медленной [1, 19]. Если реакция проводится при температуре кипения жидкого аммиака, то имеет место аммонолиз [1, 19]. Отщепление аммиака от продукта, который является, по-видимому, тетрамерным фосфонитриламидом, не указывает на образование промежуточных продуктов. Отщепление аммиака при 200°С сопровождается образованием продукта, который приближается к составу фосфама.

Различные амиды гидролизуются с образованием аммонийных солей тетramerной фосфонитрильной кислоты [1, 26].

АМИНОЛИЗ ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДОВ

Фосфонитрилхлориды реагируют с первичными, вторичными и третичными аминами по следующим схемам реакций:



Фосфонитрилхлориды взаимодействуют с такими аминами, как *n*-толуидин, *o*-толуидин, анилин, пиперидин, фенилгидразин, диметиламин, метиламин, диэтиламин, этидамин, циклогексиламин, дициклогексиламин, изобутиламин, бутиламин. Формулы полученных соединений и их температуры плавления приведены в табл. 2.

Определением молекулярного веса показано, что продукты, полученные из тримера, отличаются от продуктов, полученных из тетрамера.

Таблица 2

№	Формулы	Амин	T плавл., °С	Литература
1	$[NP(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_2]_3$	<i>n</i> -толуидин	243	1, 27
2	$[NP(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_2]_3$	<i>o</i> -толуидин	241–2	1, 24

№	Формулы	Амин	T плавл., °С	Литература
3	$[NP(NHC_6H_5)_2]_3$	анилин	268 (267)	1, 24, 27
4	$[NP(NC_6H_{10})_2]_3$	пиперидин	231	1, 24, 27
5	$[NP(NH \cdot NHC_6H_5)_2]_3$	фенилгидразин	200	1, 24
6	$[NP(NHC_6H_5)_2]_4$	анилин	244	1, 28
7	$[NP(NC_6H_5)]_3$	ацетанилид дифенилмочевина фенилмочевина диметилдифенилмочевина дигидротрифенилмочевина		8
8	$(NP)_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$	$HN(CH_3)_2$	102	29, 30
9	$(NP)_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$	$HN(CH_3)_2$	104	30
10	$[NP(N(CH_3)_2)_2]_3$	$HN(CH_3)_2$	104	30
11	$(NP)_3Cl_3[N(C_2H_5)_2]_2$	$HN(C_2H_5)_2$	170°/5 м.m.	30
12	$(NP)_3Cl_4[N(C_2H_5)_2]_2$	$HN(C_2H_5)_2$	134	30
13	$(NP)_3Cl_4[N(C_6H_{11})_2]_2$	$HN(C_6H_{11})_2$	200	30
14	$[NP(NHC_2H_5)_2]_3$	$H_2N(C_2H_5)$	119	30
15	$[NP(NHC_6H_{11})_2]_3$	$H_2N(C_6H_{11})$	116	30
16	$[NP(N(CH_3)_2)_2]_4$	$HN(CH_3)_2$	237	30
17	$(NP)_3Cl_4[NH(CH_3)]_2$	$(CH_3)_2NH$		29
18	$(NP)_3Cl_3[N(CH_3)_2]_3$	$(CH_3)_2NH$	107	29
19	$(NP)_3Cl_3(NH_2)_2N(CH_3)_2$	$(CH_3)_2NH$	87	29
20	$(NP)_3Cl_3[N(CH_3)_2]_2NH(CH_3)$	$(CH_3)_2NH; CH_3NH_2$	82	29

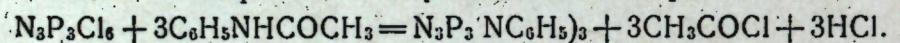
Продолжение

	Формулы	Амин	T плавл., °C	Литера- тура
21	(NP) ₃ Cl ₂ (NH ₂) ₂ (NHC ₆ H ₅) ₂	(CH ₃)NH ₂	140	29
22	NPCl ₂ ·2C ₆ H ₅ N	C ₆ H ₅ N		22
23	(NP) ₃ (NH ₂) ₂ (NHC ₆ H ₅) ₄	CH ₃ NH ₂	161,5	29
24	(NP) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ (NH ₂) ₄	NH ₃	275	29
25	(NP) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	(CH ₃) ₂ NH	120	29
26	(NP) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ [NH(CH ₃) ₂] ₄	CH ₃ NH ₂	174	29
27	(NP) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ (NH ₂) ₂ [NH(CH ₃) ₂] ₂	CH ₃ NH ₂	140	29
28	(NP) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ (NH ₂) ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	(CH ₃) ₂ NH	137	29

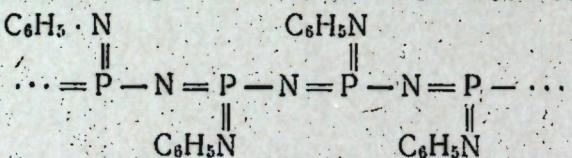
Следовательно, деполимеризация в этих реакциях не происходит. Также было найдено, что имеют место реакции между фосфонитрилхлоридом и дифениламином, этиланилином, диметиланилином, диамидом фталевой кислоты, метиленмочевиной, мочевиной, семикарбазидом, хинолином, бензиланилином и многими другими замещенными аминами, но индивидуальные соединения не выделены [8].

Однако установлено [8, 31], что реакция между фосфонитрилхлоридом и некоторыми замещенными анилидами, как ацетанилидом и дифенилмочевиной, дает продукты, которые могут быть выделены в индивидуальном виде. Исходя из этого была сделана попытка объяснения хода реакции.

При нагревании смеси фосфонитрилхлорида и ацетанилида при температуре 150–200° в течение нескольких минут образуется термопластичное смелообразное вещество красного цвета состава N₃P₃(NC₆H₅)₃. Одновременно выделяются газообразные продукты, состоящие из хлористого водорода и ацетилхлорида:



При дальнейшем нагревании главного продукта реакции N₃P₃(NC₆H₅)₃ или при нагревании исходных веществ в течение одного часа происходит полимеризация с образованием полимера структуры:

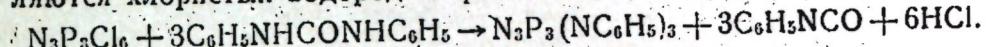


Полимер представляет собой красно-коричневое термопластичное твердое вещество с температурой размягчения 90–110°, частично растворимое в бензоле.

Реакция также происходит в кипящих растворах нитробензола, орто-дихлорбензола, *s*-тетрахлорэтана. Натриевое производное

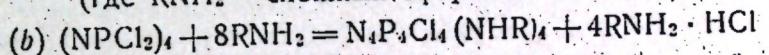
ацетанилида дает идентичный продукт с выделением NaCl вместо HCl. При использовании в качестве исходного вещества пропионанилида получается тот же самый продукт, но в качестве газообразных продуктов выделяются пропионилхлорид и HCl. Соединения структурных гомологов были получены из фосфонитрилхлоридов и α -ацетонафтиламида и из фосфонитрилхлорида и *n*-нитроацетанилида, но нитросоединение показало тенденцию к обугливанию и разложению.

Реакция между фосфонитрилхлоридом и дифенилмочевиной происходит во многих отношениях так же, как между фосфонитрилхлоридом и ацетанилидом. Каучукообразный продукт конденсации был, однако, желто-зелёного цвета. Качественное микроисследование продуктов реакции показало, что кроме основного продукта выделяются хлористый водород и фенилизоцианат по реакции:

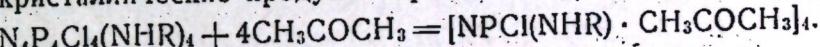


Фенилмочевина дает подобный же продукт, что обусловлено, вероятно, ее превращением при нагревании в дифенилмочевину. Такие же реакции происходят при нагревании диметилдифенилмочевины и диэтилдифенилмочевины с фосфонитрилхлоридом, давая тот же самый полимер и соответствующие летучие продукты. Каучукообразные продукты конденсации являются эластичными при нагревании и могут быть вытянуты в нити.

Как тример, так и тетramer реагируют со сложными эфирами аминокислот либо в хлороформе, либо в бензоле, давая продукты, в которых замещается только часть хлора [1]. В случае тримера (реакция *a*) замещаются только два из шести атомов хлора, в то время как в тетрамере (реакция *b*), по-видимому, взаимодействуют четыре атома хлора.



Индивидуальные продукты извлекаются из реакционной среды в виде масел. Обработка этих масел ацетоном (в случае тетрамера) дает кристаллические продукты присоединения ацетона



Эфиры гликоловой и аспаргиновой кислот, аланина и тирозина подвергаются реакциям (*a*) и (*b*).

Фосфонитрилхлориды, подобно другим кислотным галоидам, образуют комплексы с такими третичными аминами, как пиридин, хинолин и трибензиламин [1, 22]. Вследствие того, что соединения, полученные из тримера и тетрамера, обладают одинаковыми температурами плавления, Шеперкёттер [22] сделал предположение, что образование этих комплексов приводит к распаду до простых мономеров NPCl₂ · 2NR₃. Определение молекулярного веса в камфаре подтвердило это предположение. Полимеризация таких соединений происходит более быстро.

Однако тример и тетramer полностью растворимы в пиридине и такие растворы были использованы для приготовления соответствующих фосфонитрильных кислот в форме их пиридиновых солей, которые отличаются друг от друга. Так же действие спиртов на пиридиновые растворы галоидов дает соответствующие эфиры фосфонитрильных кислот.

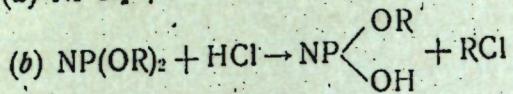
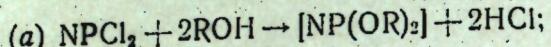
Пиридиновые растворы фосфонитрилхлоридов являются исключительно реакционноспособными. Прозрачные пиридиновые растворы

получаются только в отсутствие влаги, так как следы воды тотчас дают мутный осадок. Поэтому было предложено использовать фосфонитрилхлориды для целей осушки пиридина [1, 10].

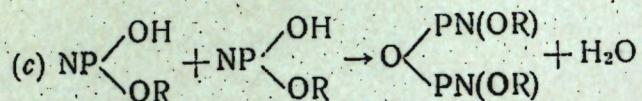
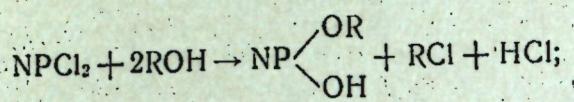
РЕАКЦИИ СО СПИРТАМИ И ФЕНОЛАМИ

Несмотря на то, что реакции фосфонитрилхлоридов со спиртами и фенолами были предметом многочисленных исследований, можно сказать, что сложные эфиры фосфонитрильных кислот изучены очень мало.

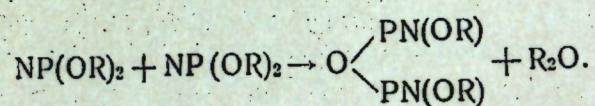
Виссеман [1, 32] исследовал реакцию спиртов с фосфонитрилхлоридами при их непосредственном взаимодействии или в присутствии пиридина. При этом происходит большое количество всевозможных реакций:



или

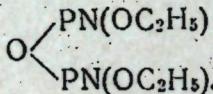


или

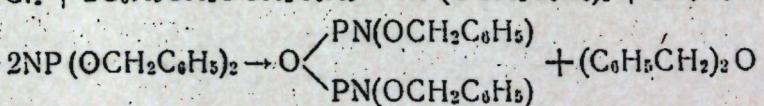
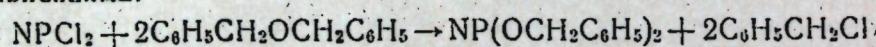


Так, непосредственная реакция $(\text{NPCl}_2)_3$ с абсолютным метиловым спиртом дает сначала заметные количества хлористого метила, затем смесь становится мутной, так как выделяются значительные количества HCl . Длительное нагревание приводит к выделению кристаллического вещества, которое после промывания метиловым спиртом и эфиром и после высушивания, как показано анализом, имеет эмпирический состав $[\text{NP}(\text{OH})(\text{OCH}_3)]$. Тетramer при тех же самых условиях дает продукт, состав которого является промежуточным между $[\text{NP}(\text{OH})(\text{OCH}_3)]$ и $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]$. Последняя смесь нерастворима в воде, в то время как вещество, полученное из тримера, легко растворимо.

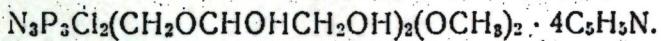
При взаимодействии этилового спирта либо с тримером, либо с тетрамером в конечном счете получается твердый продукт, который спекается между $222-225^\circ\text{C}$ и может быть представлен эмпирической формулой:



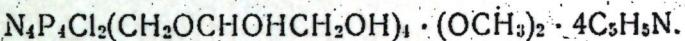
Непосредственное взаимодействие бензилового спирта дает большей частью хлористый бензил. С другой стороны, дibenзиловый эфир реагирует с тримером и тетрамером в соответствии со следующими уравнениями:



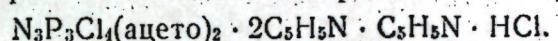
Взаимодействие глицерина и $(\text{NPCl}_2)_3$ в сухом пиридине происходит при нагревании раствора. Полученный таким образом осадок растворяется для очистки в метиловом спирте, давая продукт, состав которого соответствует формуле:



Тетramer менее реакционноспособен, но при тех же самых условиях дает соединение, состав которого может быть представлен формулой:



Взаимодействие $(\text{NPCl}_2)_3$ с ацетоуксусным эфиром в присутствии пиридина дает коричневый порошок, который растворим в органических растворителях. Соединение представляется формулой:



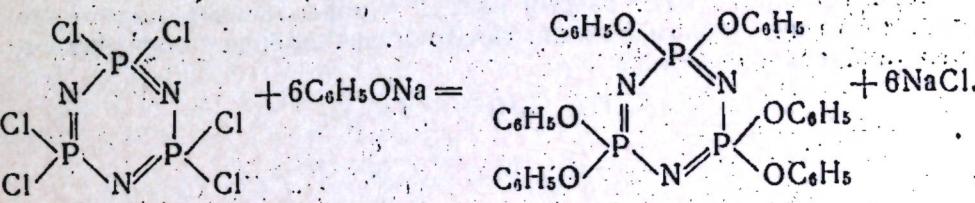
С тетramerом получается неопределенное соединение.

Гольдшмидт и Дишон [33] провели реакцию взаимодействия набухшего в толуоле или пиридине полифосфонитрилхлорида со спиртами (этанол, изоамиловый спирт, 2-этилгексанол). При этом происходит почти полное отщепление хлора с заменой его (на 60—80%) алcoxильными группами (часть хлора заменяется, по-видимому, гидроксилами). Полученные алcoxиспроизводные после кипячения в тетрахлорэтане приобретают способность растворяться в органических растворителях и давать прозрачные, исключительно липкие пленки.

В последнее время получены полихлорполифтораллоксифосфонитрилы общей формулы $[\text{NP}(\text{OCX}_2(\text{CF}_2)_m \cdot \text{Y})_2]_n$, где $\text{Y} = \text{H}, \text{F}$ или Cl , $\text{X} = \text{H}$ или Cl , m и n целые числа [34], и полифтораллоксифосфонитрилы общей формулы $[\text{NP}(\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_m \cdot \text{Y})_2]_n$, где $\text{Y} = \text{H}$ или F , а m, n — целые числа [35].

Полихлорполифтораллоксифосфонитрилы получаются хлорированием соответствующих полифтораллоксифосфонитрилов в четыреххлористом углероде при действии ультрафиолетового света. Полифтораллоксифосфонитрилы получаются реакцией фосфонитрилхлорида с солью щелочного металла полифторкарбинала при $80-150^\circ$ в толуоле. Формулы полученных соединений и их константы приведены в табл. 3.

Фосфонитрилхлориды взаимодействуют с фенолами. Так водный раствор фенолята натрия с сухим фосфонитрилхлоридом дает бесцветный маслянистый продукт [8]. Все указывает на то, что это вещество является фосфонитрилфенолом, вероятно с избытком фосфонитрилхлорида. Реакция протекает по уравнению:



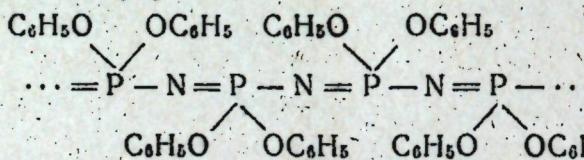
Попытки очистить продукт были безуспешными. Он не кипел ниже 320° при нескольких мк рт. ст. По-видимому, фосфонитрилфенол остается нераздельно связанным с небольшим количеством неизменившегося фосфонитрилхлорида. Длительное нагревание при 320° приводит к изменению физических свойств маслянистого вещества: вязкость увеличивается, окраска постепенно темнеет, рас-

творимость в ароматических растворителях уменьшается и при охлаждении вещество становится твердым. Аналитические данные указывают на то, что идет процесс полимеризации.

Таблица 3

№	Формула	$T_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}/\text{мм}$	Выход, %
1	[NP(OCCl ₂ · CF ₂ · CF ₂ · CF ₃) ₂] ₃	94		
2	[NP(OCCl ₂ · CF ₂ · CF ₃) ₂] ₃	147—148	176/0,5	100
3	[NP(OCCl ₂ · CF ₂ · CF ₃) ₂] ₄	129—132	234/0,3	40
4	[NP(OCCl ₂ · (CF ₂) ₂ Cl) ₂] ₄	145—150		99
5	[NP(OCH ₂ CF ₂ · CF ₃) ₂] ₃	16—18	136,5/6	86,4
6	[NP(OCH ₂ CF ₂ · CF ₂ · CF ₃) ₂] ₃		154/3	84
7	[NP(OCH ₂ CF ₂ · CF ₃) ₂] ₄		142—4/3	89
8	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₃	38	248/743	99,5
9	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₄	65	139—140/3	88,7
10	[NP(OCH ₂ · CF ₂ · CF ₂ · CF ₃) ₂] ₄	84—85	305/743	81
11	[NP(OCH ₂ · (CF ₂) ₆ · H) ₂] ₃	32—36	258—260/2	99,2
12	[NP(OCH ₂ · (CF ₂) ₆ · H) ₂] ₄	—	265/1	93
13	[NP(OCH ₂ · CF ₂) ₆ · H) ₂] ₃	102—105	312—320/0,1	90

Вероятно, происходит разрыв кольца с образованием полимерной цепи, аналогично полимеризации фосфонитрилхлорида с образованием "неорганического каучука".



Были также проведены опыты с использованием в качестве реагентов фосфонитрилхлорида и *n*-крезола, *o*-нитрофенола, *m*-нитрофенола и *p*-нитрофенола [8]. В каждом случае образуется маслянистый продукт, который полимеризуется при продолжительном нагревании до вязкой массы, затвердевающей при охлаждении до твердого термопластич-

ного каучука, эластичного в определенном интервале температур, но хрупкого при охлаждении.

Полимеризация с нитросоединениями происходит более легко, чем с незамещенными фенолами, но одновременно происходит некоторое разложение.

Были также испытаны другие фенолы, включая пирокатехин, резорцин, хиноль, фтороглюцин, салициловую кислоту и бензойную кислоту, но при тех же самых условиях реакция не происходит [8].

С α -нафтолом в присутствии пиридина получается вещество, которое при обработке метанолом дает продукт, состав которого может быть представлен эмпирической формулой [NP(OCH₂)(OC₁₀H₇)]. Наблюдается также реакция с пирогаллом, но состав продукта не определен [1].

Вязкие жидкости с относительно высокими температурами кипения, устойчивые по отношению к влаге и нагреванию, нерастворимые в воде, но растворимые в жирных маслах, минеральных маслах, бензине, бензоле и эфире, получаются при нагревании с обратным холодильником смешанных фосфонитрилгалоидов с металлическими соединениями спиртов, фенолов, тиофенолов или меркаптанов [1, 36].

АЛКИЛ- И АРИЛПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДОВ

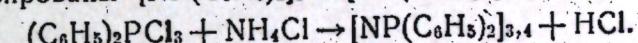
Замещение атомов хлора в фосфонитрилхлоридах на алкильные и арильные радикалы представляет значительный интерес, так как получающиеся вещества обладают высокой термической и химической устойчивостью.

Получены циклические [NP(CH₃)₂]₃ и [NP(CH₃)₂]₄, кипячением смеси (CH₃)₂PCl₃, (C₂H₅)₂N и NH₄Cl в CHCl₃ [37].

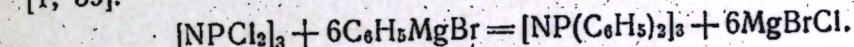


Полученные продукты не разлагаются при растворении в воде, при нагревании не полимеризуются; разлагаются при 350—400°.

Взаимодействием (C₆H₅)₂PCl₃ с NH₄Cl или с избытком жидкого NH₃ синтезированы [NP(C₆H₅)₂]₃ и [NP(C₆H₅)₂]₄ [38].



Гексафенилтрифосфонитрил получается также при взаимодействии тримерного фосфонитрилхлорида с фенилбромидом магния в безводном толуоле в атмосфере водорода при температуре 110—115° [1, 39].



Фосфонитрилхлориды могут также фенилироваться бензолом в присутствии хлорида алюминия [40, 41].

Попытки приготовить алкильные производные реакцией тримерного фосфонитрилхлорида с этилцинком были безуспешными [1, 9, 13, 24]. Реакция с бромбензолом и натрием также не дает определенного соединения [1, 9, 13].

ФОСФОНИТРИЛФТОРИДЫ

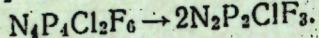
Фторирование (NPCl₂)₃ фтористым свинцом дает жидкую смесь из хлорсодержащих фосфонитрилфторидов и продуктов, свободных от хлора [42].

Из фракций, кипящих при 70—90° и 50°, могут быть выделены фракционным вымораживанием и растворением в петролейном эфире при —15° (NPF₂)₃ и (NPF₂)₄. Фосфонитрилфториды устойчивы до температуры 300°. Тримерный фосфонитрилфторид при нагревании в

течение 15 часов при 350° полимеризуется в резинообразное вещество.

При нагревании тримерного фосфонитрилхлорида с фтористым свинцом до 130 – 180° получается жидккая смесь. При перегонке она дает бесцветный дистиллят, кипящий при 106° [1] и имеющий специфический запах синильной кислоты. Как показано анализом и определением молекулярного веса, это соединение является тетрафосфонитрильдихлоргексафторидом $N_4P_4Cl_2F_6$.

В парообразном состоянии молекулярный вес уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует о процессе деполимеризации, возможно, по уравнению:

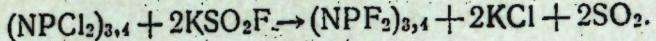


При нагревании полученного вещества в медной бомбе (в течение 17 часов) при 300° образуется бесцветная каучукоподобная масса. Этот эластомер менее устойчив, чем соответствующий эластомер, полученный из хлоридов.

Кроме вышеуказанного соединения, получается другой продукт, кипящий при $130,5^{\circ}$ и имеющий состав $N_4P_4Cl_4F_4$. Это вещество также диссоциирует на простые звенья, возможно $N_2P_2Cl_2F_2$, при нагревании в парообразном состоянии до температур 207 – 302° .

При нагревании вещества до 300° под давлением получается эластомер, который распадается при 400° на две жидкие фракции. Одна фракция кипит при 115 – 117° , другая — при 140 – 142° . Определение молекулярного веса и анализы показывают, что первая жидкость представляет соединение $N_3P_3Cl_2F_4$, а вторая — $N_3P_3Cl_4F_2$.

Измельченные тример или тетramer фосфонитрилхлорида реагируют с фторсульфинатом калия при 120 – 125° по уравнению [43]:



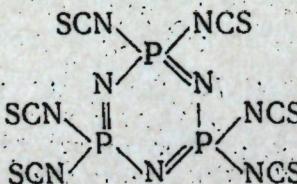
ФОСФОНИТРИЛБРОМИДЫ

Взаимодействием галогенидов фосфора с NH_4Br и NH_4Cl в растворе $C_2H_2Cl_4$ получены белые кристаллические вещества состава $N_3P_3Cl_5Br$ (т. пл. $122,5$ – $123,5^{\circ}$), $N_3P_3Cl_4Br_2$ (т. пл. $132,5$ – $135,0^{\circ}$) и $N_3P_3Cl_2Br_4$ (т. пл. $167,5$ – $169,9^{\circ}$) [44]. Для получения $N_3P_3Cl_5Br$ использована смесь $(PCl_5 + NH_4Br)$. Реакция $[PCl_5 + Br_2]$ (1:1) с NH_4Cl ведет к образованию только $(NPCl_2)_3$. Свободный бром не бромирует $(NPCl_2)_3$.

Соединение $N_3P_3Cl_4Br_2$ образуется при реакции $[PBr_3 + PCl_5]$ (3:2) с NH_4Cl . $N_3P_3Cl_2Br_4$ получается взаимодействием $[PCl_5 + Br_2]$ (1:1) с NH_4Br .

СМЕШАННЫЕ РЕАКЦИИ

Взаимодействие тиоцианата калия и трифосфонитрилхлорида в ацетоне приводит к быстрому количественному осаждению хлористого калия с образованием трифосфонитрилгексаизотиоцианата, который может быть извлечен из раствора как белый кристаллический продукт, плавящийся при 42° [45]. Аналитические данные подтверждают полное замещение атомов хлора тиоцианатными группами. Полученный продукт может быть представлен структурной формулой



Трифосфонитрильный гексаизотиоцианат подвергается полимеризации до эластичного продукта при нагревании 150° в вакууме. Он реагирует с большим числом соединений, которые содержат активный водород (такими как аммиак, амины, спирты, гидразины и замещенные гидразины), давая продукты конденсации, что является характерным для веществ, содержащих изотиоцианатную группу.

Действие натрия, амальгамы натрия [1, 24] и калия [1, 46] вызывает распад фосфонитрилхлоридов. Рено [1, 47] нашел, что реакция между трифосфонитрилхлоридом и натрием при 120° является очень энергичной. Образуется некоторое количество хлористого натрия, но остаточный продукт содержит еще значительные количества хлора.

Цинковая пыль реагирует с фосфонитрилхлоридами, растворенными в ледяной уксусной кислоте, давая некоторые фосфины [1, 9, 13].

Тримерный фосфонитрилхлорид также образует нестойкие молекулярные соединения с SO_3 и NO_2 [1, 48]. При 150° соединение с SO_3 разлагается, давая хлор, азот, сернистый газ, хлористый тионил и хлористый сульфурил вместе с растворимым стекловидным материалом.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Фосфонитрилгалогениды и их производные пока еще не нашли широкого практического применения. Это в значительной степени обусловлено тем, что сами фосфонитрилхлориды, являющиеся удобными исходными веществами для приготовления большинства других производных, до недавнего времени представляли лабораторную редкость.

В настоящее время тримерный и тетрамерный фосфонитрилхлориды могут производиться в промышленном масштабе.

Большинство предложенных применений фосфонитрилхлоридов относится к области приготовления смол, сопротивляющихся высоким температурам. Они улучшают высокотемпературные свойства фенольных смол [41] и могут быть использованы для приготовления поликерамических материалов [41]. Такие смолы могут быть использованы в производстве склеивающих элементов и как связывающие средства для абразивных кругов [41].

Полимерные фосфонитрилхлориды были использованы в смеси со стеклянными, асбестовыми и другими неорганическими волокнами для изготовления изолирующих материалов, которые являются гибкими при обычных температурах и сопротивляются высоким температурам [41].

В литературе описано приготовление эластичного электрического кабеля [49], обладающего хорошей гибкостью, невоспламеняемостью и устойчивостью к влаге. Для этого продукт частичной полимеризации фосфонитрилхлорида растворяют в бензоле и полученный раствор используют для насыщения изоляции эластичного кабеля, состоящей из минеральных нитей асбеста или стекла. Затем фосфонитрилхлорид подвергают полимеризации нагреванием в течение 30 минут при температуре 180 – 250° С, преимущественно при 230° .

Описано также применение фосфонитрилхлоридов для изготовления защитных покрытий керамических изделий и металлов [49].

Как показали исследования [49], полимеры фосфонитрилхлорида с высоким молекулярным весом могут быть использованы как добавки к смазочным маслам для улучшения их качества. Обычно к маслу добавляют 1–3% фосфонитрилхлорида, который полимери-

зуется непосредственно в масле при нагревании его до температуры 250–350° С.

Описано применение производных фосфонитрилхлорида для придания огнестойкости хлопчатобумажной ткани [49]. Пропитывание ткани 2, 3-дibромпропиловым эфиром фосфонитрила делает ее огнестойкой. Сам процесс приготовления такого эфира заключается в следующем. Одну часть фосфонитрилхлорида растворяют в 10 частях пиридина. Этот раствор смешивают с пятью частями 2, 3-дibромпропилового спирта, и полученную смесь оставляют при обычной температуре в течение 24 часов. Пропитанную этим раствором ткань подвергают сушке в течение четырех часов при обычной температуре или 30 минут при температуре 110°.

После промывки и сушки прибавление в весе ткани не превышает 17%. Затем изменяют механические свойства ткани, для чего кусок ткани подвергают кипячению в течение 30 минут в растворе 0,5% щелочи. В результате такой обработки ткань способна сопротивляться действию температуры 180° С.

Для придания тканям огнестойкости рекомендуются также полихлорполифтораллоксифосфонитрилы [34].

Нитроцеллюлоза, обработанная бутиловым эфиром фосфонитрила в растворе этилацетата, также приобретает свойство огнестойкости [49].

Присоединение фосфонитрилхлорида к полимеризующимся веществам позволяет улучшить жаростойкость этих веществ [49]. Для повышения их устойчивости к гидролизу необходимо атомы хлора заменить на другие группы.

Продукты реакции фосфонитрилхлоридов со спиртами, фенолами, нафтолами, меркаптанами или тиофенолами были предложены в качестве добавок к смазочным маслам как пластификаторы для смол, лаков и каучука и как жидкости для гидравлических прессов [41].

Фосфонитрильные эфиры, полученные действием спирта и пиридина на каучукоподобный высокополимер, могут быть использованы в качестве пластификаторов для целлюлозных полигидрофильных полимеров [41].

Полифтораллоксифосфонитрилы, являющиеся устойчивыми к гидролизу и окислению, могут быть использованы как высокотемпературные смазки, трансформаторные масла, огнестойкие пластификаторы, гидравлические жидкости и как теплопроводная среда [35].

Данных относительно применения фосфонитрилхлоридов как токсических средств в литературе очень мало. Есть указание о том, что дигубтоксиполифосфонитрил, в присутствии некоторых веществ обладает дезинфицирующими свойствами и может быть использован в качестве дезинфицирующего средства [49].

ЛИТЕРАТУРА

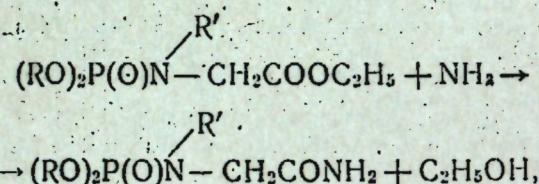
1. Audrieth L. F., Steinman R. and Toy A. D. F. Chem. Rev., 32, 109 (1943).
2. Liebig J. Ann., 11, 139 (1834).
3. Gerhardt C. Ann. chim. phys. (3) 18, 188 (1846).
4. Gerhardt C. Compt. rend., 22, 858 (1846).
5. Laurent A. Compt. rend., 31, 356 (1850).
6. Gladstone J. H. and Holmes J. D. J. Chem. Soc., 17, 225 (1864); Ann. chim. phys., (4) 3, 465 (1864); Bull. Soc. chim., (2) 3, 113 (1865)...
7. Wichelhaus H. Ber., 3, 163 (1870).
8. Brown C. J. J. Polymer Sci., 5, 465 (1950).
9. Stokes H. N. Amer. Chem. Journ., 17, 275 (1895); 19, 782 (1897).
10. Schenk R. and Römer G. Ber., 57 B, 1343 (1924).
11. Audrieth L. F., Steinman R. and Toy A. D. F. Chem. Rev., 32, 99 (1934).
12. Raab F. "Phosphonitrilchloride und Trimetaphosphinsäure". Dissertation, Friedrich-Alexanders Universität, Erlangen (1915).
13. Stokes H. N. Ber., 28, 437 (1895); Amer. Chem. Jorn., 18, 629 (1896).
14. Schiff H. Ann., 103, 168 (1857).
15. Stokes H. N. Amer. Chem. Jorn., 20, 740 (1898).
16. Stokes H. N. Amer. Chem. Jorn., 18, 780 (1896).
17. Ficquelmont A. M., Magat M. and Ochs L. Compt. rend., 208, 1900 (1939).
18. Stokes H. N. Z. anorg. Chem., 19, 36 (1899).
19. Mouren H. and Rocquet P. Bull. soc. chim., (5) 3, 821 (1936).
20. Ficquelmont A. M. Ann. Chim., 12, 169 (1939).
21. Mouren H. and Ficquelmont A. M. Compt. rend., 198, 1417 (1934).
22. Schäperkötter H. "Über die Einwirkung von Tertiären Aminen, Aminoäureestern und Ammoniak auf Phosphonitrilchloride". Dissertation, Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf., 1925.
23. Besson A. and Rosset G. Compt. rend., 146, 1149 (1908).
24. Couldridge W. Bull. Soc. chim., 50, 535 (1888); J. Chem. Soc., 53, 398 (1888).
25. Ficquelmont A. M. Compt. rend., 200, 1045 (1935).
26. Ficquelmont A. M. Compt. rend., 202, 423 (1936).
27. Hofman A. W. Ber., 17, 1909 (1884); Bull. Soc. Chim., 44, 374 (1885).
28. Schenk R. Ber., 60 B, 160 (1927).
29. Becke-Goehring und John K. Angew. Chem., № 21, 657 (1958).
30. Ray S. K. Shaw R. A. Chemistry and Industry, № 2, 53 (1959).
31. Jamada Fumiaki. Res. Repts. Kogakuin Univ., № 5, 48–50 (1958); РЖХим., 10581. 1959.
32. Wissemann F. "Umsetzungen der Phosphonitrilchloride mit Alkoholen, Phenolen, Acetessigester und Blausäure", Dissertation, Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf., 1926.
33. Goldschmidt F. and Dishon B. J. Polym. Sci., 3, 481 (1948).
34. Rudi F. W. Rätz and Christoph J. Grundmann. U. S. 2, 876, 248, Mar. 3, 1959 (C. A., 13055 g, 1959).
35. Rudi F. W. Rätz and Christoph J. Grundmann. U. S. 2, 876, 247, Mar. 3, 1959 (C. A. 13055 c, 1959).
36. Lipkin D. U. S. patent 2, 192, 921 (C. A., 34, 4836, 1940).
37. Searle H. T. Proc. Chem. Soc., 1959, Jan., 7–8.
38. Cornelius G. Fitzgerald, Charles P. Haber and Emil A. Watson. U. S. 2, 853, 517, Sept. 23, 1958; (C. A. 53, 4210 g, 1959).
39. Rosset H. Compt. rend., 180, 750 (1925); Bull. Soc. chim., (4) 37, 518 (1925).
40. Bode H. and Bach. Ber., 75B, 215 (1942).
41. Paddock N. L. Britisch Plastics, 31, 473 (1958).
42. Schmitz-Dumont O. and Walther Magda. Z. anorg. u. allgem. chem., 298, 193 (1958).
43. Seel F. Langer J. Angew. Chem., 68, 461 (1956).
44. Rice Rip G., Daasch L. W., Holden J. R., Kohn E. I. J. Inorg. and Nucl. Chem., 5, 190–200 (1958).
45. Otto R. J. A., Audrieth L. F. J. Amer. Chem. Soc., 80, 5894–5895 (1958).
46. Gladstone J. H. J. Chem. Soc., 3, 135 (1850); Ann., 76, 74 (1850).
47. Renjaud P. Ann. Chim., (11) 3, 443 (1935).
48. Besson A. and Rosset. Compt. rend., 143, 37 (1906).
49. Remond J. Revue des Produits Chimiques, 60, 195 (1957).

Таблица 1

П. И. Алиев и О. Н. Федорова

О ПОЛУЧЕНИИ АМИДОВ N-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее [1] мы сообщали о синтезе и свойствах некоторых эфиров N-fosфорсодержащих аминокарбоновых кислот. В продолжение этой работы нами были проведены исследования по получению N-замещенных аминоацетамидов, где заместителем водорода аминогруппы является остаток фосфорорганической кислоты. Соединения были получены по общему методу из соответствующих эфирных производных при действии на них водного раствора аммиака



где R' — алкил или водород.

Для амидирования N-карбэтоксиметил(алкил)амидов диалкильных фосфорных кислот применялся 25%-ный водный раствор аммиака. Брали его в 4—5 раз больше, чем требовалось по расчету. Продолжительность реакции в каждом отдельном случае различна: от 4 часов до 3 дней. Избыточный аммиак, вода и выделившийся в результате реакции этиловый спирт удалялись в вакууме сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Обычно кристаллизация остатка начиналась вскоре после удаления растворителя; в некоторых случаях для полной кристаллизации требовалось довольно продолжительное время. Для получения в чистом виде некоторые амиды перекристаллизовывались из органических растворителей; в большинстве случаев вещества получались в достаточно чистом виде после тщательного промывания их эфиrom, в котором они не растворяются. Выходы продуктов составляют от 20 до 87%.

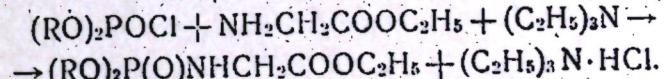
Реакция ди-N-замещенных амилофосфатов $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}'-\text{COOC}_2\text{H}_5$ с аммиаком протекает медленнее, чем с одним заместителем и не дает таких удовлетворительных результатов.

Описанным способом был получен ряд N-фосфорилированных аминоацетамидов, формулы которых приведены в табл. 1.

№ н/п	Формулы соединений	T. плавл., °C	Содержание P, %		Выход, %
			найдено	вы- числе- но	
1	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	112—113	17,40 17,32	17,03	20,46
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	128—129	14,90 15,01	14,90	38,63
3	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	73—76	14,86 14,91	14,76	86,0
4	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CONH}_2$ \backslash C_2H_5	104—105	12,83 12,94	13,02	46,8
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \nearrow \text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	62—65	14,96 14,90	14,83	78,94
6	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	68—73	13,30 12,91	13,02	80,9
7	$(\text{iзо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	91—94	13,25 13,30	13,02	87,6
8	$(\text{iзо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ \backslash CH_3	58—63	12,44 12,50	12,31	24,14
9	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	77—79	11,85 11,64	11,65	73,33
10	$(\text{iзо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$	93—95	11,70 11,80	11,65	74,0

Вещества, приведенные в табл. 1, хорошо растворимы в воде, спирте, хлороформе, четыреххлористом углероде и нерастворимы в эфире.

При выполнении работы нам потребовались некоторые исходные N-карбэтоксиметиламиды фосфорорганических кислот. Они были получены нами при действии соответствующих хлорангидридов кислот фосфора на этиловый эфир глицина.



В табл. 2 приведены формулы и константы полученных веществ.

Таблица 2

№ н/п	Формулы соединений	T. кип., °C (P. мм рт. ст.)	T. плавл. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	Содержание P, %		Выход, %
							найдено	вычислено	
1	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	55—56	—	—	—	14,92 14,88	14,69	48,07
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	41—44	—	—	—	12,93 12,98	13,08	31,1
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	141—142 (2)	—	1,4492	1,1293	56,62	56,62 13,33	13,02	74,37
4	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	141—142 (1)	—	1,4375	1,0926	64,08	63,66 11,89	11,61	73,12
5	$(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	129—130 (1)	—	1,4332	1,0856	63,94	63,66 11,88	11,90 11,61	60,29
6	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	160—160,5 (1)	—	1,4408	1,0660	73,05	72,9 10,67	10,57 10,50	77,81
7	$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	145—146 (1)	—	1,4375	1,0578	73,14	72,9 10,80	10,72 10,50	74,06

Все вещества, указанные в табл. 2, хорошо растворяются в наиболее употребляемых органических растворителях. Вещества № 1, 2 и 3 растворимы в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. N-аминкарбометиламид диметилфосфорной кислоты (табл. 1, № 1)

5 г эфироамида $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ растворялись в 5 мл 25%-ного водного аммиака и раствор оставлялся на 24 часа при комнатной температуре. Избыточный аммиак, вода и образовавшийся этиловый спирт удалялись в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, сначала при комнатной температуре, а затем при 100° (температура бани). Остаток закристаллизовался через 7 дней. После перекристаллизации из ацетона получено 0,88 г (20,46%) вещества с т. плавл. 112—113°.

Найдено %: Р 17,40; 17,32
 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{PN}_2$ вычислено %: Р 17,03.

Вещество хорошо растворяется в воде, хлороформе, четыреххлористом углероде, плохо в бензоле и нерастворимо в эфире.

2. N-аминкарбометиламид тетраметилдиамида фосфорной кислоты (табл. 1, № 2)

5 г амидофосфата $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ растворялись в 6,5 мл 25%-ного водного раствора аммиака и смесь оставлялась на 17 часов. После удаления растворителя остаток полностью закристаллизовался через 2 недели. Вещество перекристаллизовалось из бензола. Получено 1,7 г (38,63%) вещества с т. пл. 128—129°.

Найдено %: Р 14,90; 15,01
 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_4\text{P}$ вычислено %: Р 14,90.

Вещество хорошо растворяется в воде, хлороформе, спирте, четыреххлористом углероде, хуже в горячем бензоле и дихлорэтане, нерастворимо в эфире.

3. N-аминкарбометиламид диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 3)

4,3 г монозамещенного амида $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ растворялись в 4,5 мл 25%-ного водного аммиака. Через 4,5 часа растворитель был удален в вакууме. По охлаждении до комнатной температуры вещество начало кристаллизоваться и спустя некоторое время превратилось в плотную массу кристаллов. Вес кристаллического продукта 3,5 г (92%). Перекристаллизованный из бензола имеет вид мелких иголочек. Темп. плавл. 73—76° с разложением.

Найдено %: Р 14,86; 14,91
 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{PN}_2$ вычислено %: Р 14,76.

Вещество хорошо растворяется в хлороформе, в диоксане, трудно в кипящем бензоле, нерастворимо в серном и петролейном эфире.

4. N-аминкарбометил, этиламид диэтилфосфорной кислоты (табл. 1, № 4).

В реакцию взято 4,8 г амида $(C_2H_5O)_2P(O)N\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$

9 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Раствор стоял в течение 3 дней в колбочке, закрытой пробкой. После удаления растворителя в вакууме вещество тотчас закристаллизовалось. Кристаллы, имеющие вид белых мелких иголочек, промывались эфиrom. Вес 2 г (46,8%). Темп. плавл. 104—105°.

Найдено %: Р 12,83; 12,94

$C_8H_{10}O_4PN_2$ вычислено %: Р 13,02.

5. N-аминкарбометил, N-диметилдиамид этилфосфорной кислоты (табл. 1, № 5)

5 г эфироамида $C_2H_5O\begin{array}{c} >P(O)NHCH_2COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_3)_2N \end{array}$ растворялись в 6 мл

25%-ного водного аммиака. Через 4 часа легко кипящие вещества были удалены в вакууме при нагревании бани до 100°. Остаток после завершения кристаллизации промывался эфиrom. Темп. плавл. кристаллов 62—65°. Выход 3,6 г (79%).

Найдено %: Р 14,96; 14,90

$C_8H_{10}O_4PN_2$ вычислено %: Р 14,83.

Вещество хорошо растворяется в воде, хлороформе, спирте, трудно в ацетоне и нерастворимо в эфире.

6. N-аминкарбометиламида дипропилфосфорной кислоты (табл. 1, № 6)

Взято в реакцию: 5 г $(C_3H_7O)_2P(O)NHCH_2COOC_2H_5$ и 5 мл 25%-ного водного раствора аммиака. После 4-часового механического перемешивания реагентов при комнатной температуре и затем удаления растворителя вещество тотчас закристаллизовалось. Кристаллы промывались эфиrom. Выход 3,6 г (80,9%). Темп. плавл. 68—73° (с разложением).

Найдено %: Р 13,30; 12,91

$C_8H_{10}O_4PN_2$ вычислено %: Р 13,02.

Вещество в виде белых кристаллов; хорошо растворимо в воде, хлороформе, спирте, нерастворимо в эфире.

7. N-аминкарбометиламида диизопропилфосфорной кислоты (табл. 1, № 7)

Получен аналогично предыдущему из 5 г $(изо-C_3H_7O)_2P(O)NH-CH_2COOC_2H_5$ и 6 мл 25%-ного раствора аммиака. Выход кристаллического продукта 3,9 г (87,6%). Темп. плавл. 91—94°.

Найдено %: Р 13,25; 13,30

$C_8H_{10}O_4PN_2$ вычислено %: Р 13,02.

Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте, хлороформе, трудно в дихлорэтане.

8. N-метил, аминкарбометиламида диизопропилфосфорной кислоты (табл. 1, № 8)

1,1 г $(изо-C_3H_7O)_2P(O)N\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$ и 2 мл 25%-ного водного раствора аммиака перемешивались 6 часов. Остаток после удаления растворителя закристаллизовался через 2 месяца. Кристаллы промывались эфиrom. Темп. плавл. 58—63°. Выход 0,24 г (24,14%).

Найдено %: Р 12,44; 12,50

$C_9H_{21}O_4PN_2$ вычислено %: Р 12,31.

Вещество в виде белых кристаллов; хорошо растворимо в воде, хлороформе, нерастворимо в эфире.

9. N-аминкарбометиламида дигутилфосфорной кислоты (табл. 1, № 9)

5 г эфироамида $(C_4H_9O)_2P(O)NHCH_2COOC_2H_5$ и 7 мл 25%-ного водного раствора аммиака перемешивались 10 часов. Остаток после удаления растворителя полностью закристаллизовался. Выход кристаллического продукта, промытого эфиrom, — 3 г (73,3%). Темп. плавл. 77—79°.

Найдено %: Р 11,85; 11,64

$C_{10}H_{23}O_4PN_2$ вычислено %: Р 11,65.

10. N-аминкарбометиламида диизобутилфосфорной кислоты (табл. 1, № 10)

Получен аналогично предыдущему из 5,4 г $(изо-C_4H_9O)_2P(O)NH-CH_2COOC_2H_5$ и 7 мл 25%-ного раствора аммиака. Выход 3,5 г (74%). Темп. плавл. 93—95°.

Найдено %: Р 11,70; 11,80

$C_{10}H_{23}O_4PN_2$ вычислено %: Р 11,65.

Вещество растворимо в воде, хлороформе, спирте, нерастворимо в эфире.

Выводы

1. При действии водного раствора аммиака на некоторые N-этоксикарбометил(алкил)амиды фосфорорганических кислот $(RO)_2-P(O)N\begin{array}{c} R' \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$ получены соответствующие N-fosфорилированные аминоацетамиды $(RO)_2P(O)N\begin{array}{c} R' \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{array}$ и описаны их свойства.

2. Реакцией хлорангидридов фосфорорганических кислот с этиловым эфиrom глицина получен ряд N-этоксикарбометиламидов кислот фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

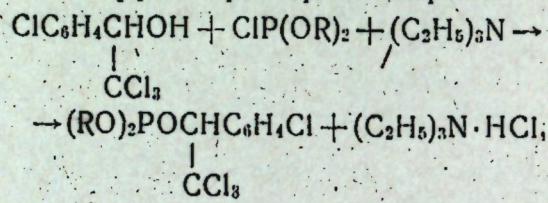
Алимов П. И., Федорова О. Н., Чепланова И. В. Известия Казанского филиала АН СССР, серия хим. наук, 1957, № 4, 49—57.

П. И. Алимов, И. В. Чепланова

СИНТЕЗЫ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ДИАЛКИЛ, *n*-ХЛОРФЕНИЛ- *β*-ТРИХЛОРЕТИЛФОСФИТОВ, -ТИОФОСФАТОВ и -ФОСФИНОВ

В настоящей работе приводятся данные по синтезу некоторых смешанных эфиров кислот фосфора, содержащих в качестве одного из радикалов эфирной группы *n*-хлорфенил- β -трихлорэтил $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHCCl}_3$. Так как этот радикал является составной частью молекул инсектицидного препарата ДДТ $\text{ClC}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, то

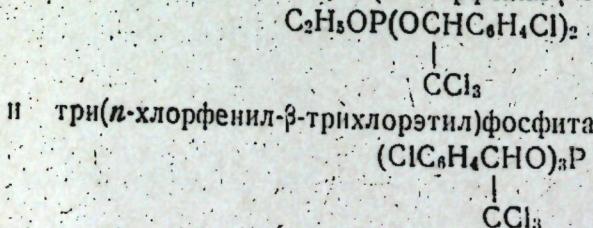
от фосфорорганических соединений, в состав которых он входит, можно также ожидать инсектицидных или акарицидных свойств.



где R — C₂H₅; C₃H₇; изо-C₃H₇; изо-C₄H₉.

Реакция проводилась в растворе бензола сначала при комнатной температуре, а затем при небольшом нагревании. Выходы фосфитов составляют 60–67% от теоретических. Вещества термически устойчивы. Не изменяются при нагревании до 200° и выше.

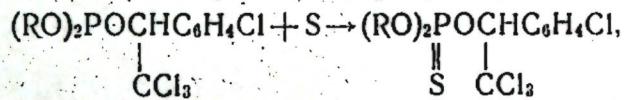
Для получения этил, ди(*n*-хлорфенил- β -трихлорэтил)fosфита



была проведена реакция дихлорангидрида этилфосфористой кислоты $C_2H_5OPCl_2$ и треххлористого фосфора с *n*-хлорфенилтрихлорметилкарбинолом соответственно. Продукты реакции представляли собой

очень густые жидкости, не кристаллизующиеся и после продолжительного стояния. В чистом виде вещества выделены не были.

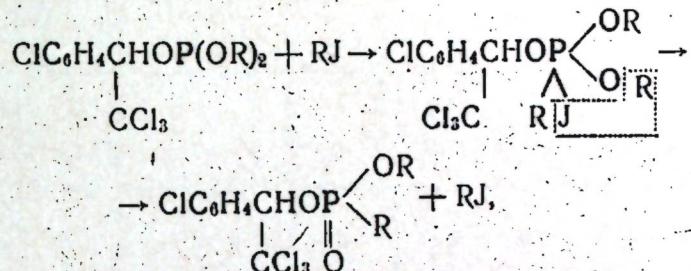
Диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфиты присоединяют серу с образованием соответствующих тиофосфатов



где R — C₂H₅; изо-C₃H₇; изо-C₄H₉.

Выходы тиофосфатов составляют 50—70% от теоретических.

Смешанные эфиры фосфористой кислоты изомеризуются в производные алкилфосфиновых кислот при действии галоидных алкилов



где $R = C_2H_5, C_3H_7$.

Изомеризация веществ протекает в обычных условиях, применяемых для триалкилфосфитов, и не осложняется побочными процессами. Выходы продуктов почти количественные.

В таблице приведены формулы и константы полученных смешанных эфиров кислот фосфора. Все приведенные в таблице вещества, за исключением № 6, являются густыми жидкостями, перегоняющимися в вакууме без разложения. Вещества растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Получение диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфитов

Исходный *n*-хлорфенилтрихлорметилкарбинол был получен по прописи Говарда [1] присоединением хлороформа к *n*-хлорбензальдегиду.

1) Диэтил,-*p*-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфит
(табл., № 1)

13.38 г (0.0515 мол) карбинола $\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ (темпер. кип. 161–162°)

CCl₃
при 10 мм) и 5,6 г (0,055 мол) триэтиламина растворялись в бензоле. К раствору при перемешивании постепенно прибавлялся при комнатной температуре хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты (C₂H₅O)₂PCl (темпер. кип. 74—75° при 63 мм) в количестве 8,06 г (0,0515 мол). После прибавления хлорангидрида реакционная масса перемешивалась 15 минут при комнатной температуре и 2 часа при нагревании (температура бани 50—60°). После удаления хлористоводородного триэтиламина 7 г (99%) и растворителя остаток в количестве 19,7 г (100%) был перегнан в вакууме. В результате двух перегонок из колбы Арбузова получено 13 г (66,8%) вещества с темп. кип. 131—132° при 0,1 мм; n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,3367; найдено MR 87,40 вычислено для C₁₃H₁₅O₂PCl₄ MR 86,55.

Найдено %: P 8,23; 7,98
 $C_{12}H_{15}O_3PCl_4$ вычислено %: P 8,1.

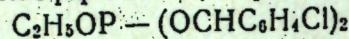
Таблица

№	Формулы соединений	T , кип., °С. (P , мм рт. ст.)	n_D^{20}	MR		Содержание Р, %		Выход, %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ CCl_3	131—132 (0,1)	1,5275 1,3367	87,40 86,55	86,55 7,98	8,23 8,1	8,1	66,8
2	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ CCl_3	144—146 (0,1)	1,5190 1,2863	96,25 95,79	95,79 7,77	7,93 7,6	7,6	60,0
3	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$ CCl_3	143—145 (0,5)	1,5173 1,2843	96,13 95,79	95,79 7,74	7,39 7,6	7,6	66,5
4	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-изо})_2$ CCl_3	157—159 (0,1)	1,5100 1,2362	105,4 105,02	105,02 7,18	7,16 7,50	7,11	60,0
5	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ CCl_3S	162—165 (1)	1,5415 1,3806	93,78 94,06	93,78 7,50	7,43 7,53	7,53	73,3
— 91 —								
Продолжение табл.								
№	Формулы соединений	T , кип., °С. (P , мм рт. ст.)	n_D^{20}	MR		Содержание Р, %		Выход, %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
6	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$ CCl_3S	т. плавл. 87°	—	—	—	7,11 7,17	7,05	70,0
7	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-изо})_2$ CCl_3S	185—187 (1)	1,5224 1,2753	112,0 112,52	112,0 6,51	6,57 6,8	6,8	50,0
8	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}\left(\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array}\right)_2$ CCl_3O	159—160 (0,1)	1,5299 1,3820	84,88 84,35	84,35 8,18	7,79 8,1	8,1	90,0
9	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHOP}\left(\begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array}\right)_2$ CCl_3O	177—180 (0,1)	1,5200 1,3097	94,64 93,59	94,64 7,87	7,69 7,6	7,6	90,0

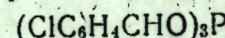
Вещество — бесцветная, малоподвижная жидкость со слабым запахом. Хорошо растворяется в эфире, спирте, бензole и др. органических растворителях. Не растворяется в воде.

В аналогичных условиях были получены и другие смешанные эфиры фосфористой кислоты, приведенные в таблице (№ 2, 3 и 4).

2. Этил, ди(*n*-хлорфенил- β -трихлорэтил)fosфит



три(*n*-хлорфенил- β -трихлорэтил)fosфит



а) К 6,75 г (0,026 мол) карбинала $\text{CIC}_6\text{H}_4\text{CHOH}$ (темпер. кип.



161—162° при 10 мм), 2,63 г (0,026 мол) триэтиламина в растворе бензола был прибавлен этилдихлорфосфит $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$ (темпер. кип. 115,5—117,5°) в количестве 1,9 г (0,013 мол). Условия проведения реакции как в опыте первом. Получено соли амина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ 3,5 г (98%). Продукт реакции после удаления растворителя имел вид очень густой жидкости желтого цвета. Жидкость не кристаллизовалась и после продолжительного стояния. Вещество анализировалось в техническом виде.

Найдено %: Р 5,14; 5,10

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PCl}_8$ вычислено %: Р 5,22.

б) Три(*n*-хлорфенил- β -трихлорэтил)fosфит был получен в техническом виде в описанных условиях из 6,235 г (0,024 мол) карбинала, 2,5 г (0,025 мол) триэтиламина и 1,0988 г (0,008 мол) треххлористого фосфора. Технический продукт в виде очень густой коричневой массы. Очистке не подвергался.

II. Присоединение серы к диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилfosфитам

1. Диэтил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилтиофосфат, № 5

6,87 г (0,0181 мол) смешанного эфира фосфористой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (темпер. кип. 131—132° при 0,1 мм) растворялись



в 10 мл бензола и к раствору было прибавлено 0,58 г (0,0181 г-атом) порошкообразной серы. Смесь нагревалась в течение часа при кипении бензола. После удаления растворителя и перегонки остатка получено 5,46 г (73,3%) вещества с темп. кип. 162—165° при 1 мм; n_D^{20} 1,5415; d_4^{20} 1,3806; найдено MR 93,78; вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{SPCl}_4$ MR 94,06.

Найдено %: Р 7,43; 7,50

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{SPCl}_4$ вычислено %: Р 7,53.

Вещество — бесцветная густая жидкость со слабым запахом сернистых соединений. Жидкость хорошо растворяется в органических растворителях и нерастворима в воде.

2. Диизопропил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилтиофосфат, № 6

Получен аналогично предыдущему из 5,63 г (0,0138 мол) фосфита (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POCHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (темпер. кип. 143—145° при 1 мм) и 0,44 г



(0,0138 г-атом) серы в растворе 10 мл бензола. После удаления растворителя продукт закристаллизовался. Перекристаллизованный из спирта имеет темп. плавления 87°; выход 4,25 г (70%).

Найдено %: Р 7,11; 7,17

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{SPCl}_4$ вычислено %: Р 7,05.

Вещество хорошо растворяется в эфире, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, горячем спирте и нерастворимо в воде.

3. Диизобутил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилтиофосфат, № 7

В реакцию взято: 4,7 г (0,0108 мол) фосфита (изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (темпер. кип. 157—159° при 1 мм), 3,46 г (0,0108 г-атом)



серы и в качестве растворителя 10 мл сухого ксилона. Реакционная смесь нагревалась в течение двух часов в бане, имеющей температуру 130°. После удаления непрореагировавшей серы и растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,5 г (50%) вещества с темп. кип. 185—187° при 1 мм; n_D^{20} 1,5224; d_4^{20} 1,2753; найдено MR 112,0; вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSCl}_4$ MR 112,52.

Найдено %: Р 6,57; 6,51

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSCl}_4$ вычислено %: Р 6,8.

Вещество хорошо растворяется в органических растворителях и нерастворимо в воде.

III. Изомеризация диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилfosфитов иодистыми алкилами

1. о-пропил, о-*n*-хлорфенил- β -трихлорэтил, пропилfosфин, № 9

6,1 г (0,015 мол) фосфита $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (темпер. кип. 144—



146° при 0,1 мм) и 1,5 мл иодистого пропила нагревались в запаянной стеклянной трубке при 140° в течение 4 часов. При перегонке выделена фракция в количестве 5,5 г (90%) с темп. кип. 177—180° при 0,1 мм; n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,3097; найдено MR 94,64; вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PCl}_4$ MR 93,59.

Найдено %: Р 7,69; 7,87

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PCl}_4$ вычислено %: Р 7,6.

Вещество — густая бесцветная жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях.

Аналогично было получено соединение № 8 (см. табл.).

Выводы

1. Для исследования возможных инсектицидных или акарицидных свойств реакцией диалкилхлорфосфитов $(RO)_2PCl$ с *n*-хлорфенилтрихлорметилкарбинолом ClC_6H_4CHON с выходами 60–67% были полу-

$\begin{array}{c} | \\ CCl_3 \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$
ченны смешанные эфиры фосфористой кислоты, диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфиты $(RO)_2POCHC_6H_4Cl$, где R = C_2H_5 ; C_3H_7 ; изо-

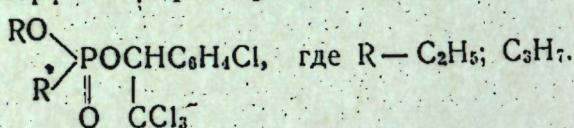
$\begin{array}{c} | \\ CCl_3 \end{array}$

C_3H_7 ; изо- C_4H_9 .

2. Присоединением серы к диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфитам с выходами 50–70% получены соответствующие тиофосфаты $(RO)_2POCHC_6H_4Cl$, где R = C_2H_5 ; изо- C_3H_7 ; изо- C_4H_9 .

$\begin{array}{c} || \\ S \\ \text{CCl}_3 \end{array}$

3. При действии иодистых алкилов на диалкил, *n*-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфиты образуются с количественными выходами о-алкил, *o*-*n*-хлорфенил- β -трихлорэтил, алкилфосфиды



ЛИТЕРАТУРА

1. Howard J. W. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2317.

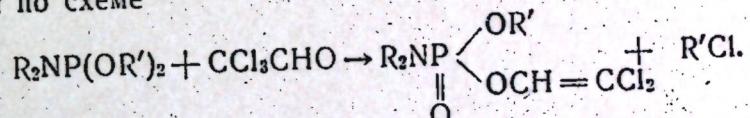
№ 6

П. И. Алимов и И. В. Чепланова

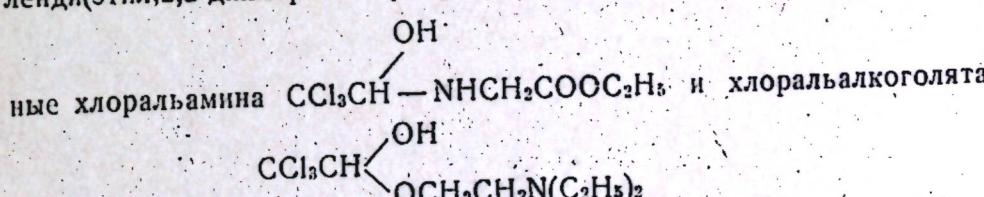
СИНТЕЗЫ НЕКОТОРЫХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА

Продукты конденсации хлораля с триалкил- или диалкилфосфитами представляют интерес ввиду их биологической активности и возможностей практического применения. Так, диэтил-, 2,2-дихлорвинилфосфат, полученный реакцией хлораля с триэтилфосфитом [1], обладает сильным инсектицидным действием [2]. Препарат 0,0-диметил- α -окси- β -трихлорэтилфосфин (хлорофос), образующийся в результате взаимодействия хлораля с диметилфосфористой кислотой, применяется для уничтожения домашних мух.

Ранее [3] мы сообщали о некоторых амидоэфирах фосфорной кислоты, содержащих дихлорвиниловую группу. Соединения были получены взаимодействием хлораля с амидоэфирами фосфористой кислоты по схеме



Для исследования инсектицидных свойств мы синтезировали некоторые ди-N-замещенные амидоалкил, дихлорвинилфосфаты, этиленди(этил, 2,2-дихлорвинилфосфат), фосфороганические производ-



N-диалкиламиды алкил, 2,2-дихлорвинилфосфорной кислоты были получены по схеме, указанной выше. В таблице приведены формулы соединений, их физические константы и выходы. Этиленди(этил, 2,2-дихлорвинилфосфат) был получен с незначительным выходом при действии хлораля на этиленди(диэтилфосфит)

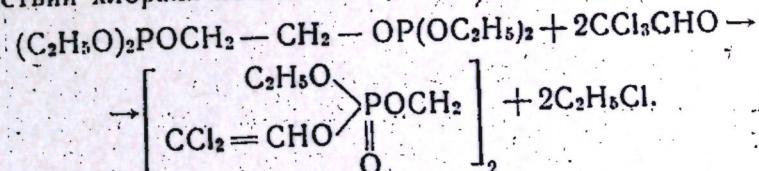
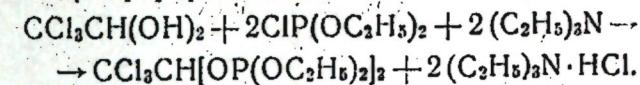


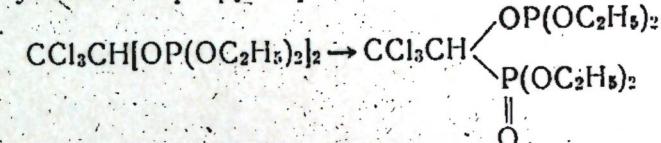
Таблица 1

№	Формулы соединений	Т. кип., °С (P, мм пр. ст.)	n_D^{20}	MR		Содержание Р, %		Выход, %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	98—98,3 (2)	1,4650	1,3352	48,43	48,74	13,07 13,11	13,25
2	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	90—91 (3)	1,4580	1,2801	52,84	53,36	12,68 12,61	12,50
3	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{O}—\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	77 (0,5)	1,4545	1,2237	58,01	57,98	12,03 11,92	11,8
4	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	99 (2)	1,4610	1,2044	62,86	62,6	11,62 11,39	11,24
5	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	88—89 (0,5)	1,4655	1,2518	57,89	57,98	11,98 12,06	11,83
6	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	85—87 (1)	1,4620	1,2132	62,52	62,60	11,55 11,52	11,23
7	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{POCH=CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	109—110 (1)	1,4605	1,1495	72,48	71,93	10,65 10,5	10,2

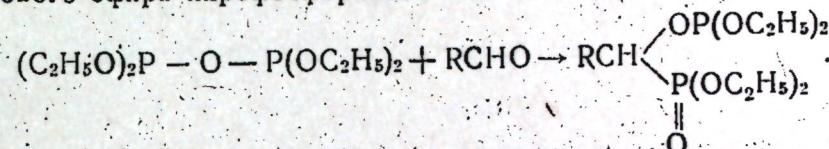
Взаимодействием диэтилхлорфосфита с хлоральгидратом мы ожидали получить фосфорорганический ацеталь следующего вида



Однако выделить такой продукт нам не удалось. Вместо него было получено фосфорорганическое производное с трёх- и пятивалентным атомами фосфора. Последнее вещество, по-видимому, образовалось в результате перегруппировки возникшего вначале ацетала

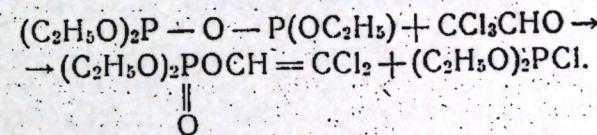


Подобные соединения были получены одним из нас [1] при действии этилового эфира пирофосфористой кислоты на альдегиды

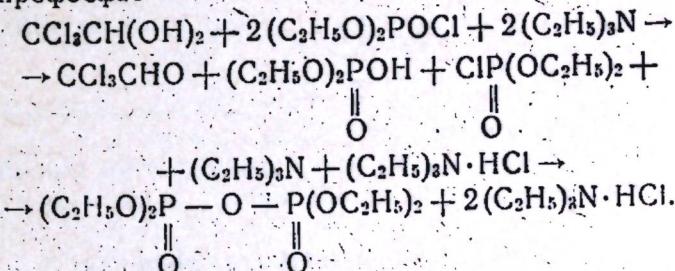


И в этом случае в результате реакции нужно было ожидать образования производных с двумя атомами трехвалентного фосфора.

Интересно отметить, что хлораль с эфиром пирофосфористой кислоты образует не продукт конденсации приведенного типа, а диэтил,2,2-дихлорвинилфосфат и хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты!

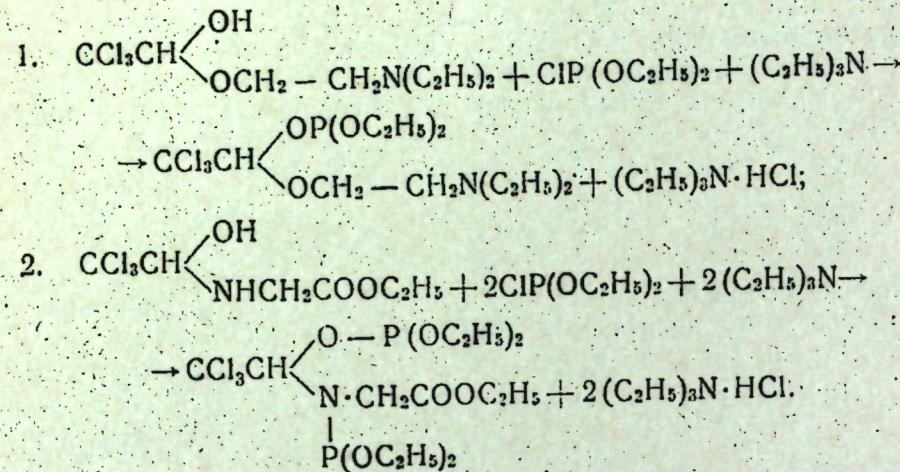


Для избежания перегруппировки фосфорорганического ацетала мы провели реакцию между хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты и хлоральгидратом. Но в этом случае результаты получились неожиданные. Вместо ацетала при перегонке был выделен один этиловый эфир пирофосфорной кислоты. Вероятно, его образование можно объяснить следующим образом. От хлоральгидрата при действии на него диэтилхлорфосфата отщепляется вода, которая с хлорангидридом дает диэтилфосфорную кислоту. Последняя со второй молекулой хлорангидрида в присутствии триэтиламина образует тетраэтилпирофосфат



В статье [1] продукту взаимодействия хлорала с этиловым эфиром пирофосфористой кислоты, а также с триэтилфосфитом ошибочно было присвоено строение $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCCl}_2\text{CHO}$ вместо $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCH=CCl}_2$.

При действии диэтилхлорфосфита на хлоральгалоголят (продукт конденсации хлораля с β -диэтиламиноэтиловым спиртом) и на хлораль-амин (продукт взаимодействия хлораля с этиловым эфиrom аминокислоты) были получены соответствующие фосфороганические производные.



Последнее вещество разлагалось при перегонке, поэтому в чистом виде выделено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение N-диметиламида метил,2,2-дихлорвинилфосфорной кислоты (табл. 1)

К N-диметиламиду диметилфосфористой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{OCH}_3)_2$ 11,23 г (0,082 мол; темп. кип. 60–62° при 72 мм) в растворе эфира постепенно прибавлялся хлораль CCl_3CHO 12,08 г (0,082 мол) при охлаждении колбы смесью льда с солью. После прибавления хлораля реакционная масса перемешивалась 15 минут при охлаждении, затем 30 минут при комнатной температуре и 1 час при нагревании (температура бани 60–65°). После удаления растворителя получено сырого продукта 18,9 г (98,5%).

Перегонка велась из колбы Арбузова при 2 мм

Фр. I, т. кип. 94–98°; 2,8 г

Фр. II, т. кип. 98–98,3°; 13,2 г

Остаток: . . . 1 г

Выход фр. II т. кип. 98–98,3° при 2 мм составляет 13,2 г или 68,8% от теоретич.; n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,3352; найдено MR 48,74; вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{PNCl}_2$ MR 48,43.

Найдено %: Р 13,07; 13,11;

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{PNCl}_2$ вычислено %: Р 13,25.

В аналогичных условиях были получены и другие амидоэфиры фосфорной кислоты, приведенные в таблице.

2. Получение этиленди(диэтилфосфита)

Диэтилхлорфосфит $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$ 15,6 г (0,1 мол) был прибавлен из капельной воронки к эфирному раствору гликоля $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ 3,1 г (0,05 мол) и триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 10,9 г (0,108 мол) при охлаждении колбы смесью льда с солью.

Получено 9,5 г (62,9%) продукта с т. кип. 107–111° при 2 мм.

Найдено %: Р 20,10; 20,13;
 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{P}_2$ вычислено %: Р 20,52.

3. Действие хлораля на этиленди(диэтилфосфит)

К 7,22 г (0,049 мол) хлораля был прибавлен фосфит $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCH}_2]_2$ 7,4 г (0,024 мол; т. кип. 107–111°/2 мм) при +5, +15°. При этом происходило выделение хлористого этила. После прибавления фосфита масса перемешивалась при комнатной температуре 10 мин. и затем в течение непродолжительного времени при 120°.

Продукт перегонялся при 2 мм

Фр. I, т. кип. 87–128°; 1,9 г

Фр. II, т. кип. 128–190°; 7,4 г

При перегонке фр. II получено 1,5 г (13%) вещества с т. кип. 190° при 1 мм; n_D^{20} 1,4715; d_4^{20} 1,4135; найдено MR 92,56; вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{P}_2\text{Cl}_4$ MR 90,89.

Найдено %: Р 13,32; 13,11;

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{P}_2\text{Cl}_4$ вычислено %: Р 13,25.

4. Действие диэтилхлорфосфита на хлоральгидрат

Диэтилхлорфосфит $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$ 12,5 г (0,08 мол) постепенно прибавлялся к эфирному раствору хлоральгидрата $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 6,6 г (0,04 мол). Реакция шла с разогреванием; колба охлаждалась льдом с солью. После прибавления хлорангирида (15–20 мин.) реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. Получено соли амина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 10,8 г (95,4%), сырого продукта 14,6 г (90%) в виде подвижной жидкости с эфирным запахом.

Перегонка продукта велась при 2 мм

Фр. I, т. кип. 46–140°; 2 г

Фр. II, т. кип. 140–150°; 9,8 г

При перегонке фр. II при 2 мм получены следующие:

Фр. I, т. кип. 45–133°; 1,7 г

Фр. II, т. кип. 133–137°; 1,9 г

Фр. III, т. кип. 137–139°; 4,9 г

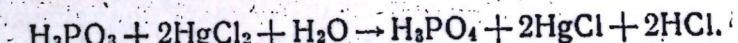
Выход фр. III т. кип. 137–139° при 2 мм составляет 4,9 г (26%); n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 1,3046; найдено MR 86,67; вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}_2\text{Cl}_3$ MR 86,4.

Найдено %: Р 15,38; 15,60;

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}_2\text{Cl}_3$ вычислено %: Р 15,29.

Определение валентности атомов фосфора в веществе с т. кип. 137–139° при 2 мм

0,5366 г вещества в 15 мл 10% соляной кислоты нагревались при кипении в течение 7 часов. По охлаждении к продуктам гидролиза был прибавлен водный раствор супемы HgCl_2 2 г (избыток 40%). Получено каломели HgCl 0,6665 г или 53% от теоретич. (для двух атомов трехвалентного фосфора по теории должно получиться 1,25 г каломели). Расчет велся по уравнению (4):



5. Действие хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на хлоральгидрат

К раствору хлоральгидрата $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 6,61 г (0,04 мол) и триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 8,8 г (0,087 мол) в эфире был прибавлен из капельной воронки хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$ 13,8 г (0,08 мол). После прибавления хлорангидрида реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре 30 мин. и 2 часа при нагревании (тепл. бани 60°). Получено соли амина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ 10 г (90%); сырого продукта 10,7 г (61%).

После двух перегонок выделено вещество с т. кип. 137—138° при 2 мм.

Найдено %: Р 21,16; 20,93;

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{P}_2\text{Cl}_3$ вычислено %: Р 14,17.

Для этилового эфира пирофосфорной кислоты

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_7\text{P}_2$ вычислено %: Р 21,37.

6. Действие хлораля на β -диэтиламиноэтиловый спирт

К аминоспирту $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 15,9 г (0,136 мол), находящемуся в растворе эфира, прибавлялся хлораль CCl_3CHO 20 г (0,136 мол) при 20—30°. После этого смесь нагревалась при слабом кипении растворителя в течение часа. Выделившиеся в небольшом количестве кристаллы были отфильтрованы, эфир отогнан. Получено



хлоральгалкоголята $\text{CCl}_3\text{CH}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 28,1 г (78%) с т. кип. 72—73° при 11 мм.

7. Действие диэтилхлорfosфита на хлоральгалкоголят



К раствору хлоральгалкоголята $\text{CCl}_3\text{CH}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 12,3 г и триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 5,2 г (избыток 0,5 г) в эфире постепенно прибавлялся хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$ 7,28 г. При этом происходило небольшое разогревание и выделение хлористоводородного триэтиламина. Охлаждение колбы производилось водой. После прибавления хлорангидрида реакционная масса перемешивалась некоторое время при комнатной температуре, затем один час при слабом кипении растворителя. После удаления соли амина и растворителя остаток перегонялся при 1 мм.

Фр. I, т. кип. 40—100° 2 г

Фр. II, т. кип. 100—127 9,6 г

При перегонке фр. II получено 3,6 г (20%) вещества с т. кип. 111—114° при 1 мм.

Найдено %: Р 8,45; 8,48;

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{PCl}_3\text{N}$ вычислено %: Р 8,06.

8. Действие диэтилхлорfosфита на продукт конденсации хлораля с этиловым эфиром аминоуксусной кислоты

К этиловому эфиру аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 4,63 г (0,045 мол) прибавлялся хлораль CCl_3CHO (0,045 мол) при температуре 20—30° с последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 1,5 часа. К продукту реакции был прибавлен эфир для растворения и триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 9,12 г (0,09 мол). При охлаждении колбы смесью льда с солью постепенно прибавлялся хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$ 14,1 г

(0,09 мол). При этом выделялся осадок зеленовато-серого цвета. Реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 1,5 часа. Получено хлористоводородного триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ 12,4 г (100%), сырого продукта в виде темно-красной жидкости 19,2 г (87%). Часть вещества в количестве 6,2 г перегонялась в вакууме при 2 мм. При температуре бани 170—180° давление в системе возросло до 20 мм и вещество полностью разжижилось.

Содержание фосфора определялось в техническом продукте.

Найдено %: Р 13,03; 13,1;

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{P}_2\text{Cl}_3\text{N}$ вычислено %: Р 12,64.

Выводы

1. Для исследования инсектицидных свойств синтезированы некоторые N-диалкиламиды алкил, 2-2-дихлорвинилфосфорной кислоты, этиленди(этил, 2-2-дихлорвинилфосфат), фосфорорганические производные продуктов конденсации хлораля с β -диэтиламиноэтиловым спиртом и с этиловым эфиром аминоуксусной кислоты.

2. Исследовано действие хлорангидридов диэтилфосфористой и диэтилфосфорной кислот на хлоральгидрат в присутствии триэтиламина.

ЛИТЕРАТУРА

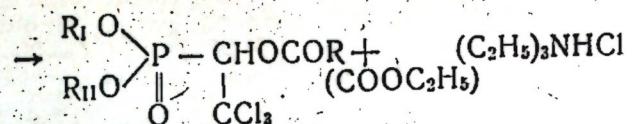
1. Арбузов А. Е., Алиев П. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 531—534.

2. Неклесова И. Д. Известия Казанского филиала АН СССР, серия хим. наук, 1957, 4, 31.

3. Алиев П. И., Чепланова И. В. Известия Казанского филиала АН СССР, серия хим. наук, 1957, № 4, 43—47.

4. Тредвелл Ф. Т. и Голл В. Т. Качественный анализ, Госхимиздат, 1946, 428.

СОВЕТ ПО РАЗВИТИЮ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



где R_1 и $R_{II} = CH_3$, C_2H_5 ; $R = CH_3$, CH_2Cl ; CCl_3 , C_2H_5 ; C_2H_7-N , $C_2H_7-NO_2$.

С₃Н₇-изо. Все вновь полученные соединения оказались высококипящими бесцветными жидкостями с уд. весом от 1,34 до 1,62. Выход их составляет от 36 до 80% от теоретического. Основные константы и данные анализа соединений приводятся в двух таблицах (см. табл. 1 и 2).

табл. 1 и 2). Токсикологическая лаборатория Химического института Казанского филиала Академии наук СССР изучила полученные соединения с точки зрения определения их инсектицидной активности. По предварительным данным оказалось, что все они обладают инсектицидными свойствами. Результаты исследования будут опубликованы особо. В заключение считаю долгом выразить свою признательность В. А. Никоненко и Г. Е. Ляпиной за участие и помощь в выполнении настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метилэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтил-фосфиновой кислоты

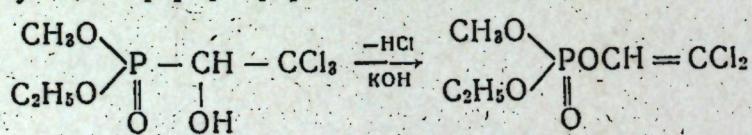
В четырехгорлую колбу помещалось 22,2 г (0,15 мол) хлорала и при перемешивании в течение 30 мин. вносились 17,1 г (0,13 мол) метилэтилфосфористой кислоты. Реакция протекает со слабым разогреванием, которое легко преодолевается периодическим охлаждением водой так, чтобы температура не поднималась выше 70°. До конца реакция доводилась перемешиванием реакционных продуктов в течение 4 часов при температуре 75—80°. Сырой продукт реакции представляет собой густой, глицериноподобный сироп (35,2), который, казалось бы, по аналогии с диметиловым и диэтиловым эфирами α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты должен закристаллизоваться. Однако многочисленные попытки сделать это ожидаемого результата не дали.

Молекулярно-пленочной разгонкой, а затем вакуумной перегонкой из колбы Арбузова выделено (от взятого в перегонку 17 г сырого продукта) 13,7 г чистого метилэтилового эфира α -окси- β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты.

исходное соединение — метилэтилфосфористую кислоту [3] удобно получать постепенным прибавлением метилового спирта через опущенную в охлажденный до -15° хлорангидрид Меншуткина ($C_2H_5OPCl_2$) капиллярную трубку и при отсасывании образующихся хлористого метила и хлористого водорода водоструйным насосом. Выход чистой метилэтилфосфористой кислоты составляет 75% от теоретического.

Получение метилэтилового эфира α -окси- β , β -дихлорвинил-фосфорной кислоты

В 660 мл воды при 40° было растворено 23 г метилэтилового эфира α -окси- β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты. К полученному раствору постепенно было прибавлено 90 мл 1 н. водного раствора едкого натра. При смешивании жидкостей наблюдалось быстро про-



В расширение наших предыдущих исследований [2] реакцией между метилэтиловым, диметиловым и диэтиловым эфирами α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты и хлорангидридами низших карбоновых и этилугольной кислот были получены соответствующие ацильные и этилугольные производные диалкокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты:

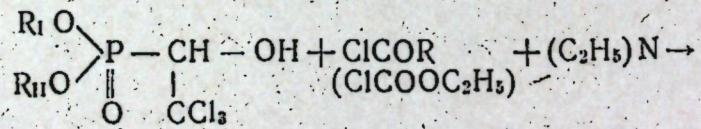


Таблица 1

Метилэтиловый эфир α -окси- β , β -трихлорэтрафосфиновой кислоты и некоторые ацильные производные

Формула	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ пр. ст.	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Анализы, %		
					найдено	вычислено	углерод найдено	водород найдено	фосфор найдено
1 $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{CHOH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	126—127 при 0,01	75,74	1,4841	1,4741	52,03	52,4	21,77 21,60	22,0	3,58 3,70
2 $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	63—64 при 0,01	71,3	1,4509	1,3674	46,26	47,06	25,29 25,40	25,53	3,89 3,90
3 $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{CHOCH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	94—96 при 0,04	65,8	1,4662	1,4221	61,08	61,64	26,69 26,29	26,7	3,83 3,84
4 $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{CHOCOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	100—101 при 0,05	60,5	1,4722	1,3969	65,67	66,26	28,93 28,94	29,31	4,28 4,30
5 $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{CHOCOC}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	111—112 при 0,06	70,0	1,4709	1,3566	70,35	70,88	30,70 30,55	31,55	4,93 4,95
6 $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{CHOCOC}_3\text{H}_7 \text{-изо} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} > \text{P} - \text{OCH} = \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	105—106 при 0,05	45,0	1,4670	1,3445	70,48	70,88	31,98 31,80	31,55	4,92 5,00

Таблица 2

Хлорацильные и этилугольные производные диметокси- и диглокси- α -окси- β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты

Формулы	π/μ	$\text{Br}_{\text{окс.}}^{\text{вн.}} \text{ в } \text{C}/\mu\text{m}$	δQ	MR	Анализы, %		
					углерод найдено	водород найдено	фосфор найдено
1 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \text{CHOCOOC}_2\text{H}_5$	99—100 при 0,01	39,7	1,4690	1,4620	63,64	63,29 25,88	25,88 25,5
2 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \text{CHOCOCH}_2\text{Cl}$	117—118 при 0,01	35,9	1,4880	1,4880	61,89	21,38 21,58	21,56 2,96
3 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \text{CHOCOCCl}_3$	111—112 при 0,01	40,9	1,4945	1,4945	72,66	71,63 18,38	18,45 17,91
4 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \text{CHOCOOC}_2\text{H}_5$	106—107 при 0,01	77,75	1,4620	1,3511	72,74	72,53 30,34	2,14 2,15
5 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \text{CHOCOCH}_2\text{Cl}$	120—121 при 0,01	80,1	1,0790	1,4350	71,55	71,13 26,93	26,99 26,51
6 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \text{CHOCOCCl}_3$	126—127 при 0,02	65,55	1,4901	1,5134	82,16	80,87 23,2	8,7 2,73

ходящее покраснение (в жидкость предварительно было внесено 1–2 капли фенолфталеина), а затем помутнение раствора. Через непродолжительное время образовалось два слоя. Органический слой был отделен, и остаток трижды обрабатывался хлороформом. После соединения органического слоя и хлороформенной вытяжки и высушивания их над сернокислым натрием хлороформ отгонялся, и вакуумной перегонкой был выделен метилэтиловый эфир α -окси- β , β -дихлорвинилфосфорной кислоты с т. кип. 63–64° (0,01 мм) в количестве 14,2 г в виде легкоподвижной, бесцветной, со слабым запахом жидкости.

Получение ацильных производных метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось рассчитанное количество метилэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 70–100 мл диэтилового эфира и, после непродолжительного перемешивания, триэтиламина. Затем в течение 15–20 мин. при охлаждении колбы на водяной бане посредством капельной воронки прибавлялся хлор- или бромангидрид соответствующей карбоновой кислоты. Реакция протекала довольно гладко и считалась оконченной после 4–6-часового перемешивания смеси при комнатной температуре. В ряде случаев колба оставлялась на ночь.

По окончании реакции выделившийся белоснежный солянокислый триэтиламин отфильтровывался, диэтиловый эфир удалялся отгонкой, и полученный остаток в виде окрашенной, от светло-желтого до коричневого цвета, жидкости выдерживался при 100° и вакууме 15–20 мм в течение часа для удаления легколетучих веществ. В результате одной или двух вакуум-перегонок выделялись чистые ацильные производные метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты.

1. *Ацетильное производное метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 13,5 г (0,05 мол) метилэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина, 6,2 г (0,05 мол) бромангидрида уксусной кислоты в 70 мл диэтилового эфира. Выделено 9,2 г бромистоводородной соли триэтиламина и 9 г сырого продукта.

После 2 вакуумных перегонок получено 6,1 г чистого ацетильного производного метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорфосфиновой кислоты в виде легкоподвижной, бесцветной, с очень слабым запахом жидкости с т. кип. 94–96° (0,04 мм).

2. *Пропионильное производное метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 13,5 г (0,05 мол) метилэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина и 4,6 г (0,05 мол) хлорангидрида пропионовой кислоты в 70 мл диэтилового эфира.

Выделено 6,5 г солянокислой соли триэтиламина и 15,3 г сырого продукта реакции в виде светло-желтой маслянистой жидкости. После 2 вакуумных перегонок из колбы Арбузова получено (из 8 г сырого продукта, взятого в разгонку) 5,1 г чистого пропионильного производного метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 100–101° (0,05 мм).

3. *Бутирильное производное метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 13,5 г (0,05 мол) метилэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,05 г

(0,05 мол) триэтиламина и 5,4 г (0,055 мол) хлорангидрида масляной кислоты в 100 мл диэтилового эфира. Получено 7 г солянокислого триэтиламина и 16,5 г сырого продукта реакции. После 2 вакуумных перегонок (из 10 г взятого в разгонку продукта) выделено 8 г чистого бутирильного производного метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 111–112° (0,06 мм).

4. *Изобутирильное производное метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 13,5 г (0,05 мол) метилэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,05 г (0,05 мол) триэтиламина и 5,4 г (0,055 мол) хлорангидрида изомасляной кислоты в 100 мл диэтилового эфира.

Выделено 6,2 г солянокислой соли триэтиламина и 16 г сырого продукта реакции. После вакуумной перегонки из колбы Арбузова (из 13 г продукта, взятого в разгонку) получено 6,1 г чистого изобутирильного производного метэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 105–106° (0,05 мм).

Получение этилугольных и ацильных производных диалкокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты

В 4-горлой круглодонной колбе растворялся в диэтиловом эфире (в некоторых случаях в диэтиловом эфире с небольшим количеством бензола) диметиловый или диэтиловый эфир α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, добавлялось эквимолекулярное количество триэтиламина и в течение 15–20 мин. при 20–30° при энергичном перемешивании прибавлялось рассчитанное количество хлорангидрида соответствующей кислоты. Затем перемешивание продолжалось при комнатной температуре в течение 6 часов, и колба оставлялась на ночь.

Образовавшаяся солянокислая соль триэтиламина отфильтровывалась, диэтиловый эфир и бензол отгонялись, и остаток нагревался при работающем водоструйном насосе в течение 1 часа на водяной бане. Полученный сырой продукт был подвергнут молекулярно-пленочной, а затем обычной вакуумной перегонке.

1. *Этилугольное производное диметокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 12,8 г (0,05 мол) диметилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина и 5,4 г (0,05 мол) этилового эфира хлоругольной кислоты в 100 мл диэтилового эфира и 5 мл бензола.

По окончании реакции было отфильтровано 7 г солянокислого триэтиламина. Получено 14,5 г сырого продукта реакции. После молекулярно-пленочной, а затем обычной вакуумной перегонки выделено 6,5 г чистого этилугольного производного диметокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 99–100° (0,01 мм).

2. *Хлорацетильное производное диметокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 16,1 г (0,06 мол) диметилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 6,4 г (0,06 мол) триэтиламина и 7,1 г (0,06 мол) хлорангидридаmonoхлоруксусной кислоты в 100 мл диэтилового эфира + 5 мл бензола.

Выделено 8,2 г солянокислого триэтиламина и 19,7 г сырого продукта реакции в виде темно-коричневой маслянистой жидкости. После молекулярно-пленочной перегонки, а затем перегонки в вакууме из колбы Арбузова получено (из 10 г, взятых в перегонку) 7,5 г хлорацетильного производного диметокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 117–118° (0,01 мм).

3. *Трихлорацетильное производное диметокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты* получено из 10 г (0,039 мол) диме-

тилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 4,0 г (0,039 мол) триэтиламина и 7,1 г (0,039 мол) хлорангидрида трихлоруксусной кислоты в 100 мл диэтилового эфира.

Выделено 5,5 г солянокислого триэтиламина и 13,7 г сырого продукта, реакции в виде густой, темно-коричневого цвета жидкости. После молекулярно-пленоочной, а затем обычной вакуумной перегонки получено 6,4 г чистого трихлорацетильного производного диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 121—122° (0,01 мм).

4. Этилугольное производное диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено 20 г (0,07 мол) диэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 7,2 (0,071 мол) триэтиламина и 7,6 г (0,07 мол) этилового эфира хлоругольной кислоты в 150 мл диэтилового эфира.

Выделено 10,2 г солянокислого триэтиламина и 23,7 г сырого продукта реакции. После перегонки в вакууме, вначале молекулярно-пленоочной, а затем из колбы Арбузова (из 19,9 г вещества, взятого в разгонку) получено 16,4 г чистого этилугольного производного диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 106—107° (0,01 мм).

5. Хлорацетильное производное диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 14,28 г (0,05 мол) диэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина и 5,6 г (0,05 мол) хлорангидрида хлоруксусной кислоты в 100 мл диэтилового эфира.

Выделено 16,4 г сырого продукта реакции в виде жидкости светло-коричневого цвета. После молекулярно-пленоочной и вакуумной перегонки из колбы Арбузова выделено 14,4 г чистого хлорацетильного производного диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 120—121° (0,01 мм).

6. Трихлорацетильное производное диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 14,25 г (0,05 мол) диэтилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина и 9,5 г (0,05 мол) хлорангидрида трихлоруксусной кислоты в 150 мл диэтилового эфира.

Выделено 7,4 г солянокислой соли триэтиламина и 20,1 г темно-коричневой жидкости — сырого продукта реакции. После 2 перегонок в вакууме (молекулярно-пленоочной и из колбы Арбузова) получено 14,1 г чистого трихлорацетильного производного диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 126—127° (0,02 мм).

Выводы

1. Реакцией взаимодействия диметилового, диэтилового и метил-этилового эфиров α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с некоторыми хлорангидридами карбоновой и угольной кислот синтезировано 12 новых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barthel W. F., Giang P. A., Hall S. A. J. Am. Chem. Soc., 76, 4186, (1954).
2. Никоноров К. В., Винокурова Г. М., Сперанская З. Г. Труды конференций по химии и применению фосфорорганических соединений, Москва, 223, 1956;
- Никоноров К. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 11, 1340.
3. U. S. 2, 559, 854, July 10, 1951; C. A. 8810 h, 1951.
- Landaier S. R. and Rydon H. N. J. Chem. Soc., 2224—34, (1953).

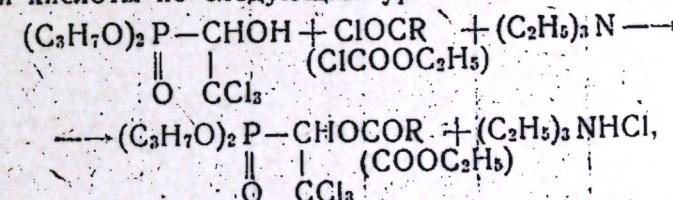
К. В. Никоноров и В. А. Никоненко

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЦИЛЬНЫХ И ЭТИЛУГОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПРОПОКСИ- α -ОКСИ- β , β , β -ТРИХЛОРЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В продолжение предыдущих работ по получению и изучению свойств эфиров α -диметил- и диэтилфосфон- β , β , β -трихлорэтилфосфорной кислоты, ацильных производных диметил- и диэтокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, ацильных и этилугольных производных диалкокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты [1] в настоящей статье описывается синтез некоторых ацильных и этилугольных производных дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты.

Синтез соединений данного типа имеет целью не только изыскать новые инсектицидные препараты, но и в дальнейшем, по мере накопления материала, попытаться сделать заключение о влиянии замещающих групп на изменение физиологической активности подобных фосфорорганических соединений.

Синтез ацильных, а также этилугольных производных дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты был осуществлен действием галоидангидридов соответствующих карбоновых и этилугольной кислот и дипропиловых эфиров α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты по следующим уравнениям:



где R = CH₃; CH₂Cl; C₂H₅; C₃H₇-н.; C₃H₇-изо.

Данные реакции проводились в эфирном растворе при перемешивании реагирующих компонентов в течение нескольких часов. Выход полученных соединений составляет 56—79% от теоретического. Как и следовало ожидать, ацильные и этилугольные производные дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты имеют более низкие температуры кипения, нежели соответствующие нормальные пропиловые аналоги. Все новые соединения являются маслянистыми, бесцветными, со слабым запахом жидкостями с удельным весом от 1,2 до 1,35.

Таблица 2

Ацильные, хлорацильные и этилугольные производные δ -изо-пропокси- β -, β -трихлорэтилфосфиновой кислоты

Формула	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Анализы	
					найдено	вычислено	фосфор	галоид
1 $(C_3H_7O)_2P - CHOCOCH_3$	111—112 при 0,009	70,9	1,46581,2856	76,56	75,5	8,50 8,54	8,71	29,93 29,65
2 $(C_3H_7O)_2P - CHOCOC_2H_5$	116—117 при 0,01	70,8	1,46311,2591	80,82	80,12	8,52 8,6	8,39	28,66 28,82
3 $(C_3H_7O)_2P - CHOCOC_3H_7$	117—119 при 0,009	67,1	1,46311,2356	85,48	84,74	7,96 7,99	8,08	27,31 27,28
4 $(C_3H_7O)_2P - CHOCOCH_2Cl$	132—133 при 0,03	55,77	1,47821,3482	80,99	80,37	7,74 7,70	7,95	36,14 36,40
5 $(C_3H_7O)_2P - CHOCOOCC_2H_5$	125—126 при 0,009	69,97	1,46011,2860	82,12	81,76	8,2 8,65	8,04	27,40 27,26
6 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_{\text{CHO}} P - CHOCOCH_3$	89—91 при 0,004	76,5	1,455901,2834	75,66	75,5	8,74 8,72	8,72	29,98 29,90
								29,04

Продолжение

Формула	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Анализы	
					найдено	вычислено	фосфор	галоид
7 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_{\text{CHO}} P - CHOCOC_2H_5$	103—104 при 0,009	77,8	1,45831,2526	79,32	80,12	8,94 8,91	8,39	—
8 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_{\text{CHO}} P - CH - OCOC_2H_5$	109—110 при 0,008	65,0	1,45901,2389	84,62	84,74	8,1 8,0	8,08	27,72 27,81
9 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_{\text{CHO}} P - CHOCOCH \begin{pmatrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{pmatrix}$	96—97 при 0,003	64,2	1,45621,2382	84,87	84,74	8,28 8,3	8,08	—
10 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_{\text{CHO}} P - CHOCOCH_2Cl$	121—123 при 0,009	66,16	1,47101,3478	80,88	80,37	8,26 8,21	7,95	36,04 36,00
11 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_{\text{CHO}} P - CHOCOOC_2H_5$	113—115 при 0,009	61,0	1,45801,2788	82,25	81,76	7,63 7,69	8,04	27,91 27,92

Исходные дипропиевые эфиры α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получены методом, описанным Бартелем, Гиангом, Холлом [2].

Основные константы, выходы и анализы синтезированных соединений приведены в таблице (см. таблицу).

Первичные испытания действия некоторых новых производных на насекомых (тля, амбарный долгоносик), проведенные в токсикологической лаборатории КФАН СССР, показали, что эти препараты могут быть отнесены к инсектицидным. Данные по этому вопросу будут сообщены позднее.

В заключение считаем своим долгом принести благодарность Г. Е. Ляпиной за выполнение микроанализов полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ацильных и этилугольных производных дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты

В 4-горлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, растворялся в диэтиловом эфире ди-н.- или -изопропиловый эфир α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, добавлялось эквимолекулярное количество триэтиламина и при перемешивании, с применением водяного охлаждения, прикашивался хлорангидрид соответствующей карбоновой кислоты или этиловый эфир хлоругольной кислоты. Затем перемешивание продолжалось еще 4 часа, и колба оставлялась на ночь.

После отделения солянокислой соли триэтиламина, отгонки диэтилового эфира остаток перегонялся один или два раза в вакууме из колбы Арбузова.

1. Ацетильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10,2 г (0,033 мол) ди-н.-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,7 г (0,037 мол) триэтиламина и 2,8 г (0,036 мол) хлористого ацетила в 100 мл диэтилового эфира.

По окончании реакции было отфильтровано 5,1 г солянокислого триэтиламина и выделено 10,4 г сырого продукта реакции. После разгонки в вакууме получено 8,2 г чистого ацетильного производного α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 111–112° (0,009 мм).

2. Пропионильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10 г (0,031 мол) ди-н.-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,3 г (0,003 мол) триэтиламина и 3,0 г (0,032 мол) хлорангидрида пропионовой кислоты в 100 мл сухого диэтилового эфира. По окончании реакции выделено 4,6 г солянокислого триэтиламина и 11,5 г сырого продукта реакции.

После разгонки в вакууме получено пропионильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 116–117° (0,01 мм) в количестве 8,3 г.

3. Бутирильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 11 г (0,035 мол) ди-н.-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,6 г (0,036 мол) триэтиламина и 3,9 г (0,036) хлорангидрида масляной кислоты в 100 мл диэтилового эфира. По окончании реакции было отфильтровано 5,0 г солянокислого триэтиламина и выделено 12,8 г сырого продукта реакции. После 2 вакуумных перегонок получено

бутирильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 117–119° (0,009 мм) в количестве 9 г.

4. Хлорацетильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10,1 г (0,032 мол) ди-н.-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,3 г (0,033 мол) триэтиламина и 3,7 г (0,033 мол) хлорангидридаmonoхлоруксусной кислоты в 100 мл диэтилового эфира. Выделено 4,4 г солянокислого триэтиламина и 10,6 г сырого продукта реакции в виде жидкости светло-коричневого цвета. После перегонки в вакууме получено чистое (7 г) хлорацетильное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 132–133° (0,03 мм).

5. Этилугольное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10 г (0,031 мол) ди-н.-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,3 г (0,033 мол) триэтиламина и 3,5 г (0,032 мол) этилового эфира хлоругольной кислоты в 120 мл диэтилового эфира. Выделено 4,2 г солянокислого триэтиламина и 11,1 сырого продукта реакции в виде светло-желтой маслянистой жидкости. После перегонки в вакууме получено чистое (8,6 г) этилугольное производное дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 125–126° (0,009 мм).

6. Ацетильное производное дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 15,6 г (0,05 мол) диизопропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина и 4,0 г (0,05 мол) хлористого ацетила в 120 мл диэтилового эфира. Выделено 6,8 солянокислого триэтиламина и 17,1 г сырого продукта реакции в виде маслянистой, светло-желтого цвета, жидкости. После 2 перегонок в вакууме из колбы Арбузова получено 13,5 г чистого ацетильного производного дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 89–91° (0,004 мм).

7. Пропионильное производное дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 15,6 г (0,05 мол) диизопропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 5,1 г (0,05 мол) триэтиламина и 4,65 г (0,05) хлорангидрида пропионовой кислоты в 150 мл диэтилового эфира. Выделено 6,5 г солянокислого триэтиламина и 17,5 г сырого продукта реакции. После 2 перегонок в вакууме получено чистое (14,3 г) пропионильное производное дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 103–104° (0,009 мм).

8. Бутирильное производное дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10 г (0,031 мол) диизопропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,25 г (0,032 мол) триэтиламина и 3,4 г (0,032 мол) хлорангидрида масляной кислоты в 100 мл диэтилового эфира. Выделено сырого продукта реакции 11,5 г и после его перегонки в вакууме 7,9 г чистого бутирильного производного дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 109–110° (0,008 мм).

9. Изобутирильное производное дизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10 г (0,0031 мол) дизопропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,25 г (0,032 мол) триэтиламина и 3,4 г (0,032 мол) хлорангидрида изомасляной кислоты в 100 мл диэтилового эфира. После перегонки в вакууме выделено 7,8 г чистого изобутирильного производного α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 96–97° (0,003 мм).

10. Хлорацетильное производное динизопропокси- α , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 9,6 г (0,03 мол) диизо-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,2 г (0,031 мол) триэтиламина и 3,5 г (0,032 мол) хлорангидридаmonoхлоруксусной кислоты в 120 мл диэтилового эфира.

Выделено 11,5 г сырого продукта реакции в виде темно-коричневой маслянистой жидкости. После вакуум-перегонки получено 8,3 г хлорацетильного производного динизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 121—123° (0,009 мм).

11. Этилугольное производное динизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты получено из 10 г (0,031 мол) диизо-пропилового эфира α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, 3,3 г (0,032 мол) триэтиламина и 3,5 г (0,031 мол) этилового эфира хлоругольной кислоты в 120 мл диэтилового эфира. Выделено 4,5 г солянокислого триэтиламина и 12,5 г сырого продукта реакции в виде прозрачной светло-желтого цвета жидкости. После 2 перегонок в вакууме из колбы Арбузова выделено чистое (7,5 г) этилугольное производное динизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 113—115° (0,009 мм).

Вывод

Осуществлен синтез 11 не описанных в литературе ацильных и этилугольных производных динизопропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова, З. Г. Сперанская. Труды конференции по химии и применению фосфороганических соединений, Изд. Москва, 223 (1956);
Никоноров К. В. Изв. АН СССР, ОХН, (1958), № 11, 1340.
2. Никоноров К. В. Изв. КФАН СССР, сер. хим. науки, вып. 6, (1960).
2. Barthel W. F., Giang R. A., Hall S. A., J. Am. Chem. Soc., 76, 4186, (1954).

Гильм Камай, Н. А. Чадаева

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАНГИДРИДА АЛЛИЛМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ

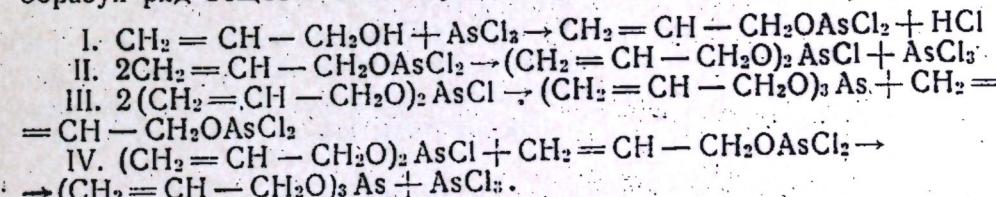
Ранее в нашей лаборатории были синтезированы некоторые алкильные и циклические хлорангидриды мышьяковистой кислоты [1]. Хлорангидриды мышьяковистой кислоты, содержащие непредельные радикалы, в литературе не описаны.

Целью настоящего небольшого исследования является синтез хлорангидрида аллилмышьяковистой кислоты.

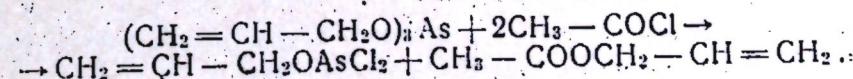
Изучая реакцию взаимодействия алифатических спиртов с треххлористым мышьяком Гильм Камай и З. Л. Хисамова [2] установили, что при взаимодействии равномолекулярных количеств этилового спирта и треххлористого мышьяка образуется с хорошим выходом хлорангидрид этилмышьяковистой кислоты. Однако при взаимодействии н-бутилового спирта с треххлористым мышьяком получается смесь хлорангидридовmono- и ди-н-бутилмышьяковистых кислот и три-н-бутиларсенит.

В результате взаимодействия равномолекулярных количеств аллилового спирта с треххлористым мышьяком при повышенной температуре нами была выделена смесь продуктов, из которой после многократной перегонки с дефлегматором получена фракция, соответствующая хлорангидриду monoаллилмышьяковистой кислоты.

Можно предположить, что данная реакция так же, как и в случае хлорангидридов н-бутилмышьяковистых кислот, протекает сложно, образуя ряд веществ по следующей схеме:



Хлорангидрид monoаллилмышьяковистой кислоты нам удалось получить в химически чистом виде лишь при действии хлористого ацетила на триаллиларсенит:



Хлорангидрид аллилмышьяковистой кислоты представляет собой подвижную прозрачную жидкость, быстро гидролизующуюся водой с выделением мышьяковистого ангидрида, аллилового спирта и хлористого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение хлорангидрида аллилмышьяковистой кислоты

В перегонную колбу с насадкой Видмера помещалось 83 г треххлористого мышьяка. К нему прибавлено по каплям 28 г безводного аллилового спирта, причем температура смеси поднималась от 19° до 40°. Реакция считалась законченной после 7-часового нагревания в токе углекислоты. При перегонке в вакууме были выделены следующие фракции:

- 1-я 48—93° при 760 мм,
- 2-я 62—90° при 84 мм,
- 3-я 90—99° при 84 мм в количестве 34,1 г и
- 4-я 99—112° при 84 мм.

После трехкратной перегонки с колонкой Видмера получена фракция с т. кип. 68—72° при 32 мм в количестве 9,3 г, т. е. около 10% теории.

Найдено %: As 37,52; 37,44;

$C_5H_9OAsCl_2$ Вычислено %: As 36,92.

Выделенное вещество, по-видимому, является немного загрязненным хлорангидридом аллилмышьяковистой кислоты: n_D^{20} 1,5500, d_4^{20} 1,4625. Других индивидуальных веществ выделить не удалось.

Взаимодействие аллилового эфира мышьяковистой кислоты с хлористым ацетилом

Исходное вещество — аллиловый эфир мышьяковистой кислоты был получен путем продолжительного нагревания трехокиси мышьяка и аллилового спирта в присутствии окиси кальция. Т. кип. 100—101° при 10 мм, n_D^{20} 1,4791, выход 70,5% теории. В перегонную колбу помещалось 13,2 г аллилового эфира мышьяковистой кислоты, и к нему из капельной воронки прибавлено 8,3 г хлористого ацетила. Причем температура смеси поднималась резко до 100°. Далее содержимое колбы нагревалось на масляной бане в течение 4 часов. В результате перегонки получены две фракции: 1-я 90—115° при 761 мм 8,3 г и 2-я 42—80° при 32 мм 9,7 г.

При вторичной перегонке из первой фракции выделено вещество с т. кип. 103—104° и n_D^{20} 1,4038 в количестве 4,9 г, что соответствовало аллиловому эфиру уксусной кислоты. По литературным данным аллиловый эфир уксусной кислоты имеет т. кип. 103—104°, n_D^{20} 1,4048, d_0^0 0,9380.

После двукратной перегонки из второй фракции выделено вещество с т. кип. 75—77 при 30 мм.

Найдено %: As — 36,8°, 36,71;

$C_5H_9OAsCl_2$ Вычислено %: 36,92.

Итак, по данным анализа на мышьяк вещество является чистым хлорангидридом аллилмышьяковистой кислоты.

Выводы

1. Установлено, что при взаимодействии равномолекулярных количеств аллилового спирта треххлористого мышьяка образуется смесь продуктов, содержащих в своем составе хлорангидрид аллилмышьяковистой кислоты.

2. Действием хлористого ацетила на триаллиларсенит впервые синтезирован в химически чистом виде хлорангидрид аллилмышьяковистой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильм Камай, Чадаева Н. А. Изв. АН СССР. ОХН 5, 908 (1952);
Гильм Камай, Хисамова З. Л. 26, 411 (1956).
2. Гильм Камай, Хисамова З. Л. 26, 121 (1956).

O. N. Гришина

НОРМАЛЬНЫЕ ПАРАФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ КЕРОСИНА БАВЛИНСКОЙ НЕФТИ

Парафиновые углеводороды являются составной частью почти всех нефтей, однако количественное содержание их в нефтях различных месторождений сильно колеблется. Особенно большие колебания в содержании парафиновых углеводородов наблюдаются для керосиновых фракций. Так, если керосины из парафинистой нефти содержат их около 60%, то в керосинах из нефтей нафтенового типа парафинов всего лишь 10—15% [1].

Из советских нефтей наиболее богаты парафинами грозненские нефти. Нефти Второго Баку, а следовательно, и нефти Татарии также характеризуются высоким содержанием парафиновых углеводородов. Керосины из нефтей Татарии содержат от 42 до 65% парафиновых углеводородов [2]. Но, несмотря на столь высокое содержание их в керосинах, число татарских нефтей, из которых были изолированы индивидуальные парафиновые углеводороды, невелико.

Объясняется это тем, что изо-парафины изолировать существующими в настоящее время методами не удается, а выделение индивидуальных парафиновых углеводородов нормального строения усложняется тем, что применяемый для этой цели метод комплексообразования с мочевиной позволяет выделять их недостаточно чистыми. Примесью н. парафинов являются изо-парафины в том случае, когда они представляют собой длинную алкильную цепь, присоединенную к разветвленному алкильному радикалу.

Способность мочевины образовывать твердые молекулярные соединения с разнообразными органическими соединениями, имеющими линейное строение, включая н. парафины, содержащие в молекуле более шести углеродных атомов, была впервые обнаружена Бендженом [3]. В дальнейшем эта реакция легла в основу многих исследовательских работ, в том числе работ, связанных с изучением природы парафиновых углеводородов, содержащихся в нефтях.

Впервые из керосиновых фракций советских нефтей н. парафины были выделены Розенберг [4], которая также уточнила и дополннила методику их выделения в присутствии растворителя — изооктана и активатора — метилового спирта. Применив этот метод, Топчиев с сотрудниками из лигроино-керосиновой фракции ромашкинской нефти выделил н. парафины от C_{10} до C_{18} , т. е. от декана до октадекана.

Настоящая работа посвящена изучению н. парафинов в керосине бавлинской нефти. Его константы: т. кип. 207—300°, d_4^{20} 0,8269; n_D^{20} 1,4610; т. заст. — 26°; S — 0,69%.

Объектами исследования служили фракции нафтено-парафиновых углеводородов, полученные путем разгонки керосина на колонке в 7 теоретических тарелок и хроматографического разделения на силикагеле марки ШСМ с размером зерен 50—80 меш. Выход их на фракции и коэффициент преломления даны в табл. 1.

Таблица 1

№ фр.	Т. кип., °C. 760 м.м. рт. ст.	n_D^{20}	Выход, % на фракцию
1	207—233	1,4344	79,5
2	233—250	1,4390	72,8
3	250—270	1,4414	71,9
4	270—300	1,4440	71,3

Для выделения н. парафинов эти фракции были обработаны мочевиной; первые две — по методике, описанной Розенберг [4], последние две — по методике, данной Россини [5], т. к. в литературе [6] имеются указания на то, что для более легкокипящих нефтяных фракций, содержащих парафины, более пригоден в качестве активатора метанол, а для более высококипящих — ацетон. В методике Россини ацетон служит и активатором и растворителем.

Первая и вторая фракции в количествах 589 г и 204,7 г были обработаны мочевиной. В качестве активатора применялся метанол, растворителем служил изооктан. Образовавшийся при этом кристаллический комплекс после фильтрования промывался изооктаном и сушился на воздухе. Углеводороды, выделенные в результате разложения осадка горячей водой, сушились и затем разгонялись на колонке.

Выделено соответственно н. парафинов 26 и 23,2%.

Две последние фракции в количестве 509 г и 452,8 г обрабатывались мочевиной в среде ацетона. Выпавший комплекс трехкратно промывался бензолом. Далее осадок обрабатывался как и в предыдущем случае. Выделено соответственно н. парафинов 34,8 и 40,2%.

Выделенные н. парафины подвергались фракционировке на вакуумной колонке в 37 теоретических тарелок. В результате однократной разгонки удалось получить узкие фракции, которые по температурам кипения соответствовали индивидуальным углеводородам. Константы лучших из выделенных фракций даны в табл. 2.

Таблица 2
Характеристика н. парафиновых углеводородов, выделенных из керосина
бавлинской нефти

Т. кип., °C. м.м. рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. заст.	Максимальная температура кипения	Литературные данные [7]						
					угле- водород	т. кип., °C. 760 м.м. рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. заст.	максим. темп. кипения	
92—93/11	0,7490	1,4218	—9,7	83,6	додекан	216,27	91,6/10	0,7487	1,4216	—9,6	83,7
106— 106,5/10	0,7567	1,4259	—5,5	86,6	тридекан	235,44	107/10	0,7564	1,4256	—5,4	87
121—122/11	0,7626	1,4294	5,7	89,5	тетра- декан	253,57	122/10	0,7628	1,4289	+5,8	89,5
135—136/11	0,7716	1,4330	8,4	92,0	пента- декан	270,63	136/10	0,7685	1,4319	9,9	92,0
113— 113,5/2,5	0,7749	1,4353	17,5	94,6	гекса- декан	286,79	149,2/10	0,7734	1,4345	18,2	95,0

Сопоставление констант выделенных углеводородов с литературными данными показывает, что в керосиновой фракции бавлинской нефти содержатся все возможные гомологи температуры кипения которых укладываются в интервал температур кипения керосина. Выделены: додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наметкин С. С. Собрание трудов, т. 3, стр. 145, Издательство АН СССР. Москва, 1955.
2. Робинзон Е. А. Нефти Татарской АССР. Тр. Казанского филиала АН СССР, хим. сер. Выпуск 1, стр. 111, 112, Изд. АН СССР.
3. Венгель F. Germ., pat. Application O. Z. 12438, 1940.
4. Розенберг Л. М., Генех И. С. ДАН, 84, № 3, 523 (1952).
5. Россини Ф. Д. Углеводороды нефти, стр. 157, 1957, Гостоптехиздат.
6. Freund M., Bathory J. Erdöl und Kohle Heftie 4, 237, (1956).
7. Rossini F. D., Pitzer K. S., Arnett R. L., Vaughn R. M., Rimep-
tel. G. C. Selected values of Physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons
and related compounds.

Л. А. Мухамедова, М. Х. Байбурова

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КЕРОСИНА МИННИБАЕВСКОЙ НЕФТИ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

В настоящее время изучению химического состава керосиновых фракций нефтей уделяется большое внимание ввиду использования их в качестве тяжелого топлива, а также в связи с вопросами рациональной переработки.

В нефтепродуктах, кипящих выше 150—200° С, определение индивидуальных углеводородов сильно затрудняется из-за огромного числа изомеров. Ценные характеристики продуктов любой степени сложности дает структурно-групповой анализ с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения, который позволяет определить ряд структурных групп [1—4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования структурно-группового анализаmonoциклических ароматических углеводородов в керосиновой фракции миннибаевской (девонской) нефти с помощью электронных спектров поглощения в ближней ультрафиолетовой области.

Для выделения узких ароматических фракций использовались методы хроматографической адсорбции, четкой ректификации и пикратный метод.

Керосиновая фракция 200—300° С многократно подвергалась хроматографической адсорбции на силикагеле. В результате адсорбции выделены ароматические углеводороды по коэффициенту рефракции (n_D^{20}) до 1,51; 1,51—1,53 и выше 1,53. Каждую фракцию соответственно обозначим A_1 , A_{II} , A_{III} .

Из каждой фракции были удалены сернистые соединения с помощью метода окисления перекисью водорода.

Далее ароматические углеводороды (A_1 , A_{II} и A_{III}) разгонялись на узкие фракции в вакууме на колонке в 37 теоретических тарелок.

Бициклические углеводороды концентрировались в основном в A_{III} , очень незначительно в A_{II} и совсем отсутствовали в A_1 . Для выделения их был использован пикратный метод. Выделенные бициклические углеводороды исследовались отдельно [1]. Так как пикратный метод не полностью извлекает конденсированные углеводороды, все фракции A_{II} и A_{III} подвергались хроматографической адсорбции на Al_2O_3 с целью отделения небольших примесей и следов углеводородов нафтилового ряда.

В табл. 1, 2 и 3 дана физико-химическая характеристика ароматических углеводородов A_1 , A_{II} и A_{III} , причем константы A_{II} и A_{III} приведены после выделения из них конденсированных ароматических углеводородов.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-4 в растворе изооктана.

В основу исследования положено следующее свойство, вытекающее из анализа литературных данных [2—14]: положение и интенсивность основных максимумов поглощения остаются практически неизменными для определенного типа замещения бензольного ядра, вне зависимости от числа углеродных атомов в боковых алкильных цепях.

Таблица 1

Константы ароматических фракций A_1 (n_D^{20} до 1,51)

№ пн	Т кипения в вакууме, °C/mm	Т кипения при атмосферном давл.	d_4^{20}	n_D^{20}	Удельная дисперсия
1	71—80/12	189—198	0,8561	1,4871	159,5
2	79,8—85/11,8	198—205	0,8736	1,4986	165,0
3	85/11,8—89/11	205—211	0,8796	1,5002	164,0
4	89,8/11,8—92,8/11	211—215	0,8797	1,5008	164,5
5	92,8—95,8/11	215—220	0,8793	1,5003	162,0
6	95,10,5—100/10	220—225	0,8834	1,5016	161,8
7	100—105/10	226—234	0,8887	1,5049	161,8
8	105/10—110,5/11	234—238	0,8881	1,5040	160,1
9	110,5—114,5/11	238—244	0,8917	1,5042	159,5
10	114,5/11—119/11,5	244—249	0,8907	1,5051	159,4
11	119/11,5—122/11	249—255	0,8947	1,5070	160,4
12	122—126/11	255—260	0,8939	1,5073	160,2
13	124—128/10	260—266	0,8894	1,5038	158,5
14	128—132/10	266—271	0,8927	1,5042	155,0
15	132—136,3/10,2	271—276	0,8963	1,5070	160,0
16	136,3—140,3/10,2	276—282	0,8938	1,5062	160,8
17	140,3/10,2—143/10	282—286	0,8919	1,5041	153,3
18	143/10—118/2	286—299	0,8956	1,5061	154,4
19	118,2—119,5/2,9	299—302	0,8946	1,5057	152,8

Таблица 2

Константы ароматических фракций A_{II}
($n_D^{20} = 1,51—1,53$)

№ пн	Т кипения при 9 мм рт. ст.	Т кипения при атмосферном давл.	d_4^{20}	n_D^{20}	Удельная дисперсия
1	55—69	173—194	0,8709	1,4988	168,5
2	69—80	194—205	0,8869	1,5083	173,8
3	80—90	205—219	0,8920	1,5101	168,3
4	90—100	219—229	0,8970	1,5099	164,6
5	100—110	229—215	0,9051	1,5120	163,8
6	110—120	245—257	0,9059	1,5140	163,8
7	120—130	257—272	0,9047	1,5128	163,9
8	130—140	272—286	0,9115	1,5163	163,8
9	140—150	286—295	0,9168	1,5200	166,2

Таблица 3
Константы ароматических фракций A_{III}
($n_D^{20} = \text{выше } 1,53$)

№ пн	Т кипения при 9 мм рт. ст.	Т кипения при атм. давл.	d_4^{20}	n_D^{20}	Удельная дисперсия
1	До 75	До 201	0,8808	1,5050	177,6
2	75—80	201—207	0,9006	1,5173	173,1
3	80—85	207—212	0,8953	1,5129	170,4
4	85—89	212—217	0,8984	1,5140	168,3
5	89—96	217—224	0,9049	1,5149	168,5
6	96—102	224—233	0,9110	1,5157	164,6
7	102—110	233—245	0,9137	1,5167	164,5
8	110—117	245—252	0,9150	1,5210	171,9
9	117—121	252—258	0,9174	1,5212	171,0
10	121—123	258—261	0,9071	1,5158	165,2
11	123—126	261—266	0,9153	1,5217	173,3
12	126—131	266—273	0,9340	1,5339	186,0
13	131—135	273—278	0,9397	1,5400	190,7
14	135—140	278—285	0,9175	1,5235	172,2
15	140—144	285—290	0,9355	1,5340	184,6
16	144—147	290—295	0,9469	1,5447	197,1
17	147—151	295—300	0,9444	1,5438	198,4

Для идентификации ароматических углеводородов спектры поглощения отдельных фракций сопоставлялись со спектрами индивидуальных алкилбензолов. При этом учитывалось не только положение максимумов поглощения, но и значение коэффициента поглощения, так как порядок возрастания поглощения алкилбензолов следующий: монозамещенные < орто-; мета-изомеров: 1, 2, 3-; 1, 3, 5-; 1, 2, 3, 4-; 1, 2, 3, 5-; пента- и гекса-замещенные < пара-; 1, 2, 4- и 1, 2, 4, 5-замещенных.

Ввиду того, что различие в спектрах поглощения ряда фракций лежало в пределах ошибок измерения, ряд спектров объединен, как указано в рисунках, и представлен одной кривой.

Спектры поглощения моноциклических ароматических углеводородов, кипящих в пределах 200—300° С, представляют собой полосу поглощения в интервале 2500—2800 Å с ясной колебательной структурой.

В большинстве спектров максимумы поглощения приходились на одни и те же длины волн: 2650, 2680, 2730, 2770 и 2780 Å (рис. 1—4). Однако детальное рассмотрение показывает, что имеются и некоторые различия.

Максимум в области 2650 Å во фракциях A_1 с повышением темп. кипения переходит сначала в плечо и затем совсем исчезает, а в

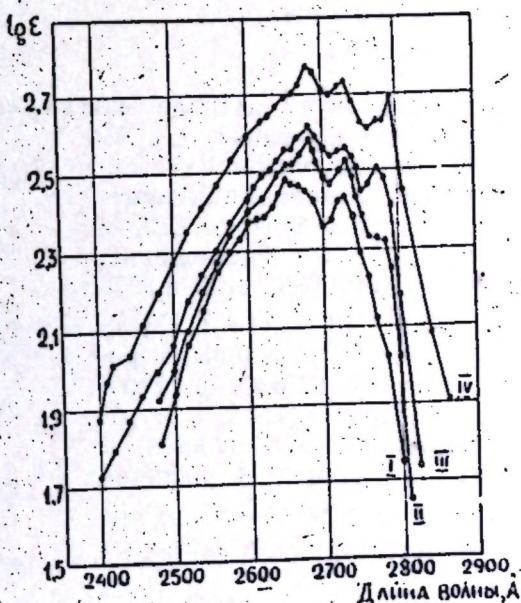


Рис. 1.
Спектры ароматических углеводородов A_1 :
I — фракции № 1, 2;
II — фракции № 3, 4;
III — фракции № 5, 6, 8, 9;
IV — фракция № 7.

области $2770-80 \text{ \AA}$, наоборот, появляется плечо, переходящее в максимум. В низших фракциях керосина имеется плечо в области 2600 \AA , которое с повышением температуры кипения исчезает (рис. 1).

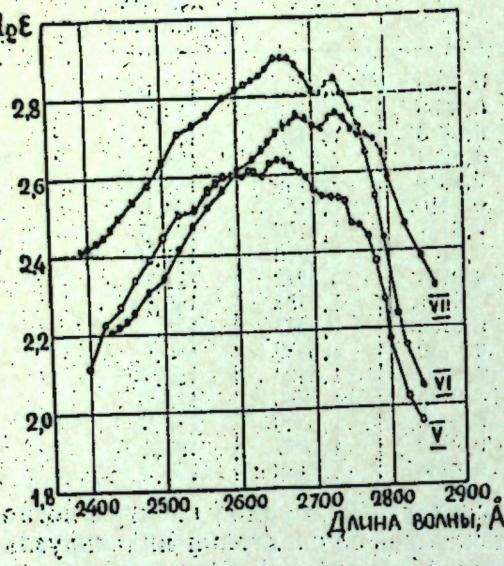


Рис. 2.

Спектры ароматических углеводородов A_{III} :

- V — фракция № 2;
- VI — фракция № 1;
- VII — фракции № 6—9.

свидетельствует наличие максимума 2620 \AA (рис. 2, V).

Во всех фракциях A_1 , A_{II} и A_{III} , за исключением указанных выше фракций, обнаружены тетраалкилбензолы 1, 2, 3, 5 и 1, 2, 3, 4-замещения. (Максимумы 2680, 2730 и 2770 \AA . Рис. 1, III; 2, VII; 3, IX, не все спектры приведены в рисунках.) Третий изомер тетраалкилбензола (1, 2, 4, 5-тетраалкилбензол) найден в седьмой фракции A_1 (наличие максимума 2790 \AA и более высокая интенсивность поглощения, рис. 1, IV).

Из фракции 75—80/9 мм и частично из первой фракции A_{III} при обработке пикриновой кислотой был выделен пикрат, который после ряда перекристаллизаций плавился при $90-91^\circ\text{C}$. В результате разложения пикрата выделен жидкий углеводород.

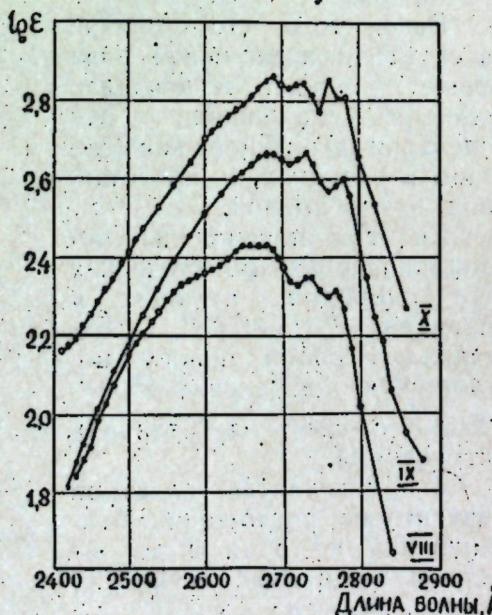


Рис. 3.

Спектры ароматических углеводородов A_{III} :

- VIII — фракция № 1;
- IX — фракции № 4, 5, 7—10;
- X — фракция № 6.

Для очистки от возможных примесей нафтилина углеводород был подвергнут хроматографической адсорбции на Al_2O_3 . Константы углеводорода следующие:

$n_D^{20} 1, 5216$, $d_4^{20} 0,9024$. Элементарный состав его отвечал формуле $C_{10} H_{14}$ (тетраметилбензолу):

$C_{10} H_{14}$ найдено %: С 89,45; 89,50; Н 10,60; 10,63;
вычислено %: С 89,49; Н 10,51.

Из литературы известно

[15], что из тетраметилбензолов только 1, 2, 3, 4-тетраметилбензол (пренитол) дает наиболее устойчивый пикрат. По своим константам, температуре плавления пикрата и спектру (рис. 4, XI) выделенный углеводород вполне соответствует пренитолу.

Из 1-й фракции A_{III} после выделения пикрата и хроматографической адсорбции на Al_2O_3 и разгонки выделена фракция со следующими константами:

$n_D^{20} 1,5129$, $d_4^{20} 0,8900$, которые близко подходят к константам 1, 2, 3, 5-тетраметилбензола. Элементарный состав фракции соответствовал тетраметилбензолу:

$C_{10} H_{14}$ найдено %: С 89,56; 89,60; Н 10,35; 10,38;
вычислено %: С 89,49; Н 10,51.

Спектр поглощения (рис. 4, XII) имеет максимумы 2680, 2730 и 2770 \AA . Спектры поглощения в ультрафиолетовой области пренитола и изодурола близки. Поэтому для дополнительного подтверждения предположения о наличии изодурола был снят спектр углеводорода в инфракрасной области¹. В инфракрасном спектре вещества имеется интенсивная полоса поглощения с максимумом 849 cm^{-1} , что соответствует по литературным данным изодуролу [16]. Два других изомера тетраметилбензола имеют сильные полосы поглощения в другой области [16, 17].

Выводы

По спектрам поглощения в ультрафиолетовой области исследован структурно-групповой составmonoциклических ароматических углеводородов керосина 200—300°С.

По ультрафиолетовым спектрам поглощения было установлено, что ароматические углеводороды миннибаевского керосина содержат:

1. Мета- и пара-диалкилбензолы в низших фракциях керосина. Орто-замещенные изомеры не обнаружены ни в одной из фракций.
2. Все изомеры трехзамещенных алкилбензолов (1, 2, 3-, 1, 3, 5-и 1, 2, 4-).

¹ Спектр в инфракрасной области снят Р. Г. Шагидуллиным.

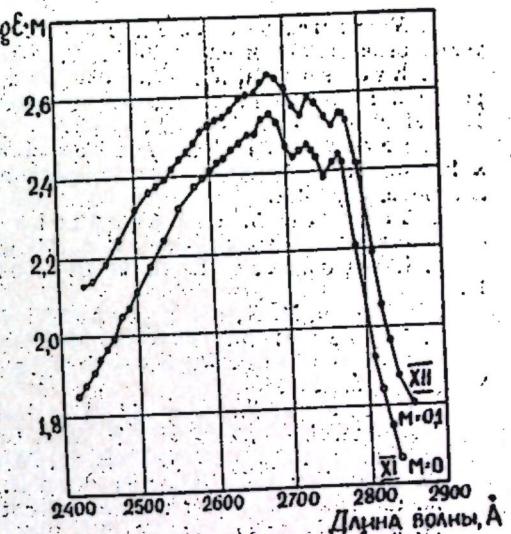


Рис. 4.

Спектры:

- XII — 1, 2, 3, 4-тетраметилбензола;
- XI — 1, 2, 3, 5-тетраметилбензола.

3. Преимущественно тетраалкилбензолы строения 1, 2, 3, 4- и 1, 2, 3, 5-. Тетразамещенные изомеры строения 1, 2, 4, 5- обнаружены только в одной фракции.
4. В индивидуальном виде выделены изодурол и пренитол. Дурол не обнаружен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухамедова Л. А., Робинзон Е. А., Байбурова М. Х. Химия и технология топлив и масел, № 9, 18, 1958.
2. Кусаков М. М., Нифонтова С. С., Покровская Е. С. и др. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии I, молекулярная спектроскопия. Изд. Львовского гос. ун-та, стр. 321.
3. Гальпери Г. Д., Кусаков М. М., Покровская Е. С. и др. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии I, мол. спектроскопия. Изд. Львовского гос. ун-та, стр. 334.
4. Топчиев А. В., Нифонтова С. С. и др. Состав и свойства нефти и бензино-керосиновых фракций. Изд. АН СССР. М., 1957, стр. 442.
5. Покровская Е. С. и Шиманко Н. А. ДАН СССР, 123, № 1, 109, 1958.
6. Norris M. S., Coggeshall N. D. Anal. Chem., 25, 183, 1953.
7. Pestemer M., Gübitz Monatsch., 64, 426, 1934.
8. Melpolder F. W., Woodbridge J. E., Headington C. E. J. Amer. Chem. Soc., 70, 935, 1948.
9. Gordon R. R., Powell H. J. Inst. Petr., 31, 263, 435, 1945.
10. Rothen A., Levene P. A. J. Chem. Phys., 7, 11, 981, 1939.
11. Stair R., J. Res. N. B. S., 42, № 6, 587, 1949.
12. Bradley T. F., Richardson D. Ind. Eng. Chem. Ind. Edit., 32, 963, 1940.
13. Conrad-Billroth, H. Zeitschrift phys. Chém., 29, 170, 1935.
14. Schmiedt O. Ber., 74, 987, 1943.
15. Birch S. F., Dean R. A., Filder F. A., Lewry R. A. J. Am. Chem. Soc., 71, 1362, 1949.
16. Thompson H. W. J. Chem. Soc., 1948, 328.
- Thompson H. W. и др. Trans. Faraday Soc., 41, 246, 268, 1945.
17. Launer P. J., Mc Caulay D. A. Anal. Chem., 23, 1875, 1951.

P. A. Виробянц, M. A. Нечаева и B. K. Гоник

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ БАВЛИНСКОЙ НЕФТИ

Ароматические углеводороды керосиновых фракций изучались и изучаются многими научными учреждениями и отдельными исследователями как у нас в Союзе, так и за рубежом. Они привлекают внимание исследователей тем, что в значительной мере определяют качество продукта как топлива для двигателей внутреннего сгорания и бытовых нужд.

Ароматические углеводороды являются наиболее реакционно-активной частью керосинов прямой гонки, и с этой точки зрения исследование их также представляет интерес.

Работы 30-х годов позволили установить содержание ароматических углеводородов в керосинах различных нефтей от 10 до 40%, для большинства нефтей около 20%, и составить общее представление об их строении. По данным этих работ ароматические углеводороды керосиновых фракций являются производными бензола и полициклической ароматики с боковыми цепями.

Применение пикратного метода выделения полиароматических углеводородов позволило установить присутствие нафталина и его производных в керосиновых фракциях многих нефтей.

Mabery и Hudson [2] нашли нафталин в калифорнийской нефти, Jones и Woottom [3] нафталин и метилнафталины в нефти Борнео, Birch и Norris [4] в персидском керосине, Tasaki и Yamamoto [5] в японской нефти, Cosciug [6] обнаружил нафталины, метилнафталины, диметилнафталины и триметилнафталины в румынской нефти.

С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцова [7] установили наличие нафталина и его гомологов в керосинах сурханская, майкопской и туимазинской нефтей, А. В. Топчиев, С. С. Нифонтова, Е. С. Покровская, Л. М. Розенберг, М. М. Кусаков и др. в керосинах ромашкинской и туимазинской нефти [16].

Mair и Streiff [8] изолировали нафталин, 1, 2, 3, 4-тетраметилбензол, тетралин, 1 и 2-метилтетралины, нафталин, 1 и 2-метилнафталины из керосиновой фракции 200—230° С нефти Понка-Сити.

Л. А. Мухамедова, М. Х. Байбурова и Е. А. Робинсон [9] установили наличие нафталина и его метилированных гомологов отmono- до тетраметилнафталинов в керосинах миннибаевской нефти, а О. Н. Гришина и Е. А. Робинсон [10] в керосинах бавлинской нефти.

Применение пикратного метода к исследованию керосиновых фракций позволило подтвердить и расширить существовавшее представление о составе керосиновой ароматики, однако по ряду причин метод не нашел широкого применения, несмотря на высокую селективность. Он требует много труда и времени, не давая существенных данных для практических целей.

Исключительно сложный состав ароматики тяжелых фракций нефтяного топлива, трудность разделения на индивидуальные компоненты, потребность в эффективных и быстрых методах исследования этих углеводородов для понимания реакций горения в двигателях или температурных превращений в печах содействовали развитию хроматографических методов разделения их на группы (по количеству циклов) и структурно-групповых методов анализа выделенных групп углеводородов.

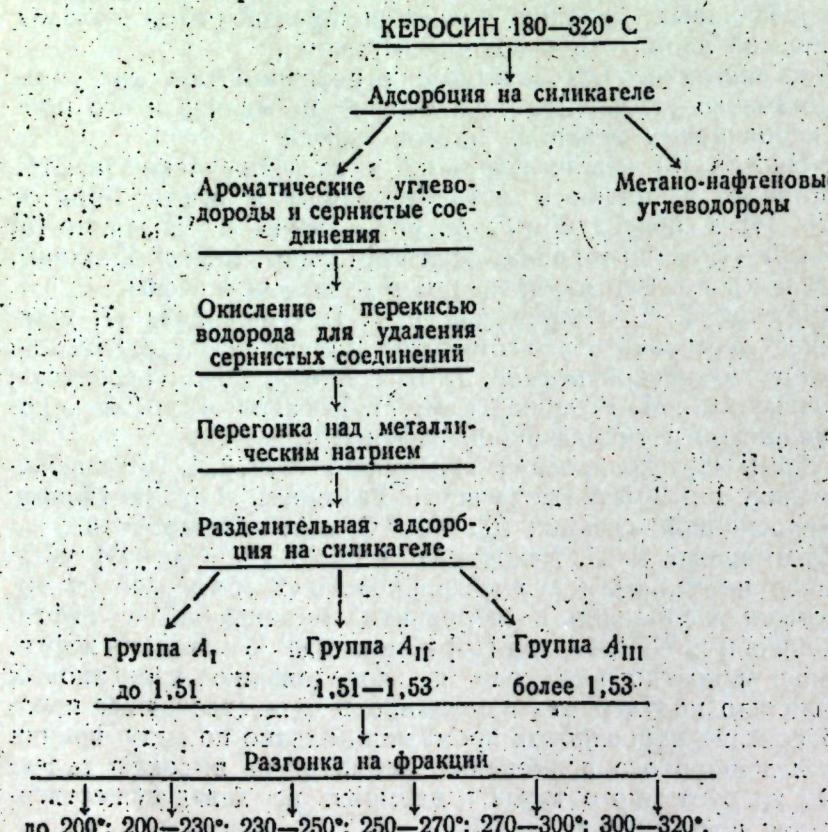
Таким путем можно составить представление о содержании в керосине моно- и бициклических ароматических углеводородов и вычислить распределение в них углерода между ароматическими и нафтеновыми кольцами и парафиновыми цепями.

Этот путь исследования был избран в настоящей работе для ароматических углеводородов керосиновых фракций 180–320° С двух нефти Бавлинского месторождения Татарии: нефть скважины № 15 из отложения девона и нефть скважины № 426 из отложений карбона.

Исследование ароматических углеводородов керосиновых фракций нефти Татарии осложняется значительным содержанием в них сернистых соединений, которые переходят в ароматический экстракт при хроматографическом разделении. Ароматические углеводороды, выделенные из керосина бавлинской нефти скв. 15, содержали 2,7% серы, а из керосина скв. 426 – 5,3%.

Для применения к таким ароматическим концентратам методов структурно-группового анализа необходимо удалить сернистые соединения, что было осуществлено окислением их в сульфоны перекисью водорода в кислой среде.

Из-за значительного содержания сернистых соединений, в настоящей работе была принята следующая схема исследования ароматики бавлинского керосина:



Для удаления сернистых соединений к 50 г полученных нами экстрактов ароматических углеводородов в колбе, оборудованной обратным холодильником и мешалкой, добавлялась ледяная уксусная кислота в количестве, необходимом для полного растворения углеводородов и образования гомогенной среды, а затем 9,7·A г – 30% перекиси водорода, что отвечает трехкратному избытку теоретического количества, потребного для окисления „A“ процентов серы, содержащейся в продукте.

Содержимое колбы нагревалось на водяной бане при непрерывном перемешивании в течение часа при температуре 80° С. После остывания все переносилось в делительную воронку, и для выделения углеводородов раствор разбавлялся большим количеством воды. Выделившиеся углеводороды отделялись от кислотного слоя, промывались водой, высушивались хлористым кальцием и перегонялись над металлическим натрием из колбы Арбузова. Подготовленные таким методом ароматические углеводороды были практически свободны от серы.

Разделение углеводородов, лишенных серы, на группы производилось хроматографией на силикагеле марки „ACM“ крупностью 100–200 меш. В колонку загружалось 150 г силикагеля и 25 г ароматических углеводородов. Десорбентом являлся этиловый спирт в количестве 50 мл и, наконец, вода.

Каждая группа углеводородов – A_I, A_{II}, A_{III} – была перегнана на фракции с температурными пределами отбора 180–200°, 200–230°, 230–250°, 250–270°, 270–300°, 300–320° С из колбы Арбузова. Всем фракциям были определены: удельный вес, коэффициент преломления и удельная дисперсия; по этим показателям рассчитан кольцевой состав и распределение углерода по структурам. Молекулярный вес фракций принят по таблице Mills, Kurz [12].

В табл. 1 и 2 кольцевой состав рассчитан методом дисперсии [13] и методом $n - d - M$ [11]. Мы решили сопоставить данные обоих методов, хотя авторы метода $n - d - M$ предупреждают, что „при изучении ароматических экстрактов предпочтение следует отдать методу дисперсии, как дающему более надежные результаты“. Не располагая данными для непосредственной проверки правильности того или иного метода, на основании общих соображений и сопоставления результатов двух методов предпочтение следует отдать методу дисперсии, как дающему более закономерные показатели в распределении кольцевых структур, нежели метод $n - d - M$. Содержание в ароматике парафиновых структур, определенное двумя методами, дает во многих случаях хорошо сходящиеся результаты.

Рассмотрение данных табл. 1 и 2 позволяет отметить относительно малый выход углеводородов после окисления сернистых соединений перекисью водорода. При окислении ароматических углеводородов из бавлинского керосина скв. 15 потери составляют 33%, а керосина скв. 426 – 66%. Потери составляют вдвое больше, нежели содержание сернистых соединений в этих фракциях, по-видимому, за счет окисления части ароматических углеводородов [14] и уноса их уксусокислым раствором.

Несмотря на большие потери при окислении экстракта керосина скв. 426, полученные углеводороды имеют меньший удельный вес – 0,9116 и более низкое значение коэффициента преломления – 1,5205 по сравнению с ароматикой керосина скв. 15, имеющей эти показатели – 0,9178 и 1,5255. Следовательно, ароматические углеводороды керосиновой фракции, выделенные из нефти девона, имеют более циклическую структуру в сравнении с аналогичными углеводородами, выделенными из нефти карбона.

Таблица 1

Ароматика из керосина бавлинской нефти скв. 15, 180—320°, выход 13,60%, $d_4^{20} = 0,9178$, $n_D^{20} = 1,5255$

Температурные пределы выкипания фракций	Выход фракции из аромат. мат. %	d_4^{20}	n_D^{20}	M	$\frac{n_F - n_C}{d} \times 10^4$	Кольцевой состав по удельной дисперсии						Кольцевой состав по методу $n - d - M$					
						K_O	K_A	K_H	% C_H	% C_A	% C_N	K_O	K_A	K_H	% C_A	% C_N	% C_H
1 238—250	12	0,8777	1,4985	182	1,13	1,09	0,04	48	1	51	1,34	0,66	0,68	22	29	49	
2 250—270	16,5	0,8874	1,5077	193	1,32	1,04	0,28	44	8	48	1,43	0,84	0,59	35	19	46	
3 270—300	43,6	0,9012	1,5107	212	1,57	1,08	0,49	41	12	47	1,66	0,9	0,76	34	22	44	
4 300—320	14,2	0,9046	1,5137	232	1,65	1,14	0,51	39	12	49	1,69	1,00	0,69	35	17	48	
5 320—321	13,7	0,9074	1,5155	247	1,82	1,15	0,67	37	15	48	1,74	1,06	0,68	34	16	50	
Группа A_I , выход 13%.						$d_4^{20} = 0,8949$	$n_D^{20} = 1,5078$	Группа A_{II} , выход 45,5%.						$d_4^{20} = 0,9104$	$n_D^{20} = 1,5215$		
1 204—230	21,16	0,8883	1,5082	158	1,26	1,03	0,23	53	8	39	1,34	0,84	0,50	44	20	36	
2 230—250	21,01	0,9022	1,5117	174	1,36	1,16	0,20	52	6	42	1,66	0,79	0,93	39	27	34	
3 250—270	26,3	0,9179	1,5262	186	1,63	1,21	0,42	50	12	38	1,67	1,07	0,60	46	16	33	

Таблица 2

Группа	Выход фракций из аромат. фракций, %	d_4^{20}	n_D^{20}	M	$\frac{n_F - n_C}{d} \times 10^4$	Кольцевой состав по удельной дисперсии				Кольцевой состав по методу $n - d - M$			
						K_O	K_A	K_H	$\%_0 C_n$	$\%_0 C_H$	K_O	K_A	K_H
Группа A ₁ , выход 23,4%/ d_4^{20} — 0,8953, n_D^{20} — 1,5085													
1	200—230	7,6	0,8685	1,4948	160	1,52	0,94	0,14	49	5	46	1,20	0,72
2	230—250	31,3	0,8904	1,5050	176	1,55	1,36	1,00	46	11	43	1,49	0,79
3	250—270	28,6	0,8981	1,5098	190	1,57	1,49	1,05	44	13	43	1,57	0,86
4	270—300	27,7	0,9054	1,5131	210	1,57	1,62	1,10	52	13	45	1,70	0,92
5	Остаток	4,8	0,9307	1,5251	225	159	2,05	1,16	91	40	38	2,12	1,01
Группа A _{II} , выход 52,2%/ d_4^{20} — 0,9124, n_D^{20} — 1,5220													
1	184—200	6,5	0,8825	1,5051	140	1,69	1,17	1,00	17	7	35	1,28	0,78
2	200—230	33,5	0,8952	1,5128	156	1,75	1,20	0,99	21	8	39	1,38	0,87
3	230—250	20,8	0,9103	1,5211	172	1,74	1,52	1,14	38	51	37	1,53	0,97
4	250—270	18,2	0,9217	1,5288	185	1,79	1,66	1,22	44	50	37	1,63	1,09
5	270—295	17,1	0,9326	1,5355	201	185	1,84	1,33	51	49	37	1,75	1,22

Группа $A_{\text{пп}}$, выход 24,1%		$d_4^{20} - 0,9363$, $m_D^{20} - 1,5331$					
1	180—200	14,1	0,8853	138	174	6	26
2	200—230	27,8	0,9058	154	180	33	32
3	230—250	16,6	0,9336	154	197	30	32
4	250—270	11,8	0,9548	15398	167	12	12
5	270—300	16,0	0,9684	1,5514	177	16	14
				207	1,42	27	26
				204	1,46	24	25
				193	1,46	21	20
				193	1,46	18	19
				193	1,46	17	19
				193	1,46	14	14
				193	1,46	13	13
				193	1,46	12	12
				193	1,46	11	11
				193	1,46	10	10
				193	1,46	9	9
				193	1,46	8	8
				193	1,46	7	7
				193	1,46	6	6
				193	1,46	5	5
				193	1,46	4	4
				193	1,46	3	3
				193	1,46	2	2
				193	1,46	1	1

Интересно также отметить, что это расхождение в составе ароматики, выделенной из керосинов разных горизонтов, нашло свое отражение и в фракциях после перегонки.

Высококипящие фракции ароматики 250—270° С и 270—300° С группы A_{III} нефти скв. 15 (девона), те, в которых преимущественно концентрируются производные нафталина, имеют больше углерода в ароматической части структуры и меньше в нафтеновой по сравнению с аналогичными фракциями из нефти 426 (карбона).

Состав более легких фракций ароматики из нефти карбона и девона тождествен.

При рассмотрении данных табл. 1 и 2 обращает внимание облегчение фракционного состава при переходе от группы A_I к группе A_{III} по температурным пределам кипения групп, хотя физические свойства — удельный вес и коэффициент преломления — повышают свои значения для тех же групп. В группах A_{III} содержится значительное количество фракций, кипящих до 200—230° С, причем эти фракции беднее парафиновыми структурами и имеют меньший молекулярный вес, нежели аналогичные фракции группы A_I.

Во всех группах A_I, A_{II} и A_{III} наблюдается повышение удельного веса, коэффициента преломления, уменьшение углерода в парафиновых структурах и увеличение цикличности при повышении температуры кипения фракций.

Если представить, и это в значительной мере вероятно, что ароматика керосиновых фракций состоит преимущественно из углеводородов трех типов, а именно: производных бензола C₆H₅R, нафтено-ароматических (C₁₀H₁₁R_I) и производных нафталина (C₁₀H₇R_{II}), то на основании данных кольцевого анализа можно рассчитать процентное содержание углеводородов таких типов. Процент производных нафто-ароматики C₁₀H₁₁R_I = K_H · 100, производных нафталина C₁₀H₇R_{II} = (K_A — 1,0) · 100 и, наконец, производных бензола C₆H₅R = (2 — K_O) · 100.

Эти формулы пригодны для ароматики, имеющей среднее число общих колец в молекуле не более 2,0. Значение K_O более 2,0 указывает на содержание во фракциях трициклических углеводородов, а значение K_O менее 1,0 — на присутствие во фракции нециклических углеводородов.

В табл. 3 приведен пример такого расчета для нескольких фракций ароматики из нефти скв. 15 и 426.

Таблица 3

№ п/п	№ скважины	Наименование фракций	Среднее число колец на молекулу	Содерж. углерода по структ., %			Содерж. углеводородов, % по типу колец					
				группа	T отбора	K _O	K _A	K _H	C _A	C _H	C _P	
1	15	A _I	250—270	1,32	1,04	0,28	44	8	48	68	28	4
2	15	A _{II}	250—270	1,63	1,21	0,42	50	12	38	37	42	21
3	15	A _{III}	250—270	1,91	1,54	0,37	62	11	27	9	37	54
4	426	A _I	250—270	1,49	1,05	0,44	44	13	43	51	44	5
5	426	A _{II}	250—270	1,66	1,22	0,44	50	13	37	34	44	22
6	426	A _{III}	250—270	1,90	1,42	0,48	58	16	26	10	48	42

Предлагаемый метод выражения состава ароматики по типу колец наглядно показывает содержание в бавлинских керосинах производных бензола и нафталина, а также относительно высокое содержание в нем гидроароматических углеводородов.

В табл. 4 для сравнения приведены литературные данные удельного веса и коэффициента преломления для ароматических углеводородов керосиновых фракций различных нефтей.

Таблица 4

Наимено- вание показат.	Бавлинск. скв. 426 (карбон)	Бавлинск. скв. 15 (девон)	Грозненск. бензопарафин. [1]	Грозненск. парафин. [1]	Майкоп- ская [1]	Кортемад- жоре [15] (итальян.)
d ₄ ²⁰	0,912	0,918	0,923	0,942	0,942	0,972
n _D ²⁰	1,5205	1,5255	1,5317	1,5456	1,5428	1,5669

Ароматические углеводороды бавлинских керосинов имеют наименьший удельный вес и наименьший показатель преломления, следовательно, средняя молекула этих углеводородов менее циклически и содержит больше парафиновых структур, нежели соответствующие углеводороды грозненских, майкопских и кортемаджоре-итальянских нефтей. Ароматика последних нефтей, по-видимому, богата бициклическими углеводородами.

Выводы

Ароматические углеводороды керосинов бавлинского месторождения Татарии состоят из производных бензола, нафталина и гидроароматических углеводородов.

Ароматические углеводороды из керосинов нефтей девона и карбона имеют весьма близкие физические свойства и кольцевой состав, однако для нефти карбона можно отметить несколько повышенное содержание гидроароматики и пониженную циклическость структур в тяжелых фракциях.

Количество углерода в парафиновых структурах ароматики бавлинского керосина по сравнению с количеством углерода, находящегося в ароматических и нафтеновых кольцах, составляет более одной трети, что служит некоторым доказательством малой циклическости углеводородов этих нефтей.

Ароматические углеводороды бавлинских керосинов менее циклически и содержат сравнительно больше парафиновых структур, нежели аналогичные углеводороды грозненских, майкопских и итальянских нефтей.

ЛИТЕРАТУРА

- Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. Труды ГРЭНИИ, ОНТИ, 1935.
- Mabery and Hudson. J. Soc. Ch. Ind. 19, 502 (1960).
- Jones and Woottom. J. Chem. Soc. 1907, 1149.
- Birch and Norris. Chem. Soc. 1926, 2545.
- Tasaki and Yamamoto. Chem. Zentr. 1931, 11 2541.
- Cosciug T. Petr. Z. 1935, № 4, 1938, Nos 16, 17, 20.
- Наметкин С. С., Покровская Е. С. и Степанова Т. Г. Труды института нефти АН СССР, т. 2, 10, 1952.
- Mair and Streiff. Res. Bureau Standar. 24, 395 (1940).

9. Мухамедова Л. А., Байбурова М. Х. и Робинсон Е. А. Исследование углеводородов ряда нафталина в керосиновой фракции ромашкинской нефти. Архив Казанского филиала АН СССР.
10. Робинсон Е. А. и Гришина О. Н. Ароматические углеводороды бавлинского керосина. Доклады АН СССР, т. 106, № 4, 1956.
11. К. Ван-Нес и Х. Ван-Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ. Москва, 1954.
12. Mills, Kurz. Ind. Eng. Chem., № 4, т. 38, 442, 1946.
13. Martin, Sankin. Analyt. Chem., 25, № 2—206, 1953.
14. Карапурова Е. Н., Гальперн Г. Д. Химия и технология топлив и масел, № 9, 1956.
15. Джинни Ф., Ненчини Д., Тарамассо М., Тезен Р. Аналитическое исследование итальянских нефтей. IV международный конгресс, т. VI, стр. 159. Госюргтехиздат, 1956.
16. Топчиев А. В., Нифонтова С. С., Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Кусаков М. М., Шишкова М. В., Степанцова Т. Г., Сучкова А. А. Исследование углеводородного состава лигроино-керосиновых фракций некоторых нефтей Советского Союза. Труды института нефти АН СССР, изд. АН СССР, Москва, 1957.

Р. А. Виробляц, Н. Г. Амирханова, А. А. Мартынов,
М. А. Нечаева и В. К. Гоник

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЕРОСИНОВ БАВЛИНСКОЙ НЕФТИ

Изучение химического состава керосиновых фракций приобрело в последнее время большое значение. Эти фракции являются ресурсами дизельных и реактивных топлив, а также сырьем промышленности нефтехимии. Исследованию химического состава керосинов посвящено за последнее время много работ как у нас в Советском Союзе, так и за рубежом [1—6].

В настоящей работе сочетанием ректификации, хроматографии и карбамидной депарафинизации определен химический состав керосиновой фракции бавлинской нефти из отложений карбона. Объектом исследования являлась керосиновая фракция, отобранная от нефти перегонкой в вакууме при 10—20 мм ртутного столба в пределах температур, отвечающих 180—320° С при нормальном давлении.

При разгонке по ГОСТу 2177-48 эта фракция имела следующую характеристику:

Нач. кип.	10%	30%	50%	70%	90%	Кон. кип.
179° С	197	221	249	270	298	323° С

Для хроматографического анализа служил силикагель марки АСМ или АСК — крупнопористый, активностью 13—15 по бензол-гептану, размером частиц — 100 + 200 меш, активированный прокаливанием при 150° С.

Деление производилось в стеклянных колонках диаметром 25 мм, высотой 1250 мм, с расширением в верхней части Ø 40 мм, высотой 750 мм. В колонну загружалось 750 г силикагеля с уплотнением как обычно.

Отношение фр. 180—320° С при анализе всегда равнялось $\frac{1}{5}$. Фракция разбавлялась петролейным эфиром 1:1. Как только фракция, разбавленная петролейным эфиром, поглощалась силикагелем, вводились элюенты в следующем количестве и порядке:

1. Петролейный эфир 3 объема
2. Четыреххlorистый углерод 3
3. Петролейный эфир 2

4. Бензол	3 объема
5. Петролейный эфир	2 "
6. Спирт этиловый	3 "

на каждый объем анализируемой фракции.

Скорость отбора составляла ~ 300 мл/час, и анализ занимал 2–3 дня. По окончании рабочего дня колонки перекрывали внизу. Из колонки отбирались порции, равные половине объема анализируемой фракции. Контроль за разделением осуществлялся определением коэффициента преломления. Растворитель отгонялся на водяной бане при 80°C под конец с применением вакуума до 55 м.м. остаточного давления ртутного столба.

Выделенные фракции объединялись по коэффициенту преломления в пять групп, хотя на хроматограммах рис. 1 и 2, показывающих зависимость "выход — n_D^{20} " и "выход — концентрация в граммах", четко видны только три группы ароматики.

Фракция ароматики объединялась по показателю n_D^{20} в следующие группы: моноциклические структуры — $n_D^{20} = 1,49 - 1,52$, смешанная ароматика — $n_D^{20} 1,52 - 1,55$; бициклические структуры $n_D^{20} 1,55 - 1,59$; фракции с пониженным значением n_D^{20} образовали концентрат сернистых соединений, и, наконец, вытесняемая спиртом, окрашенная часть дала смолистый остаток. На диаграммах (рис. 1 и 2) группа

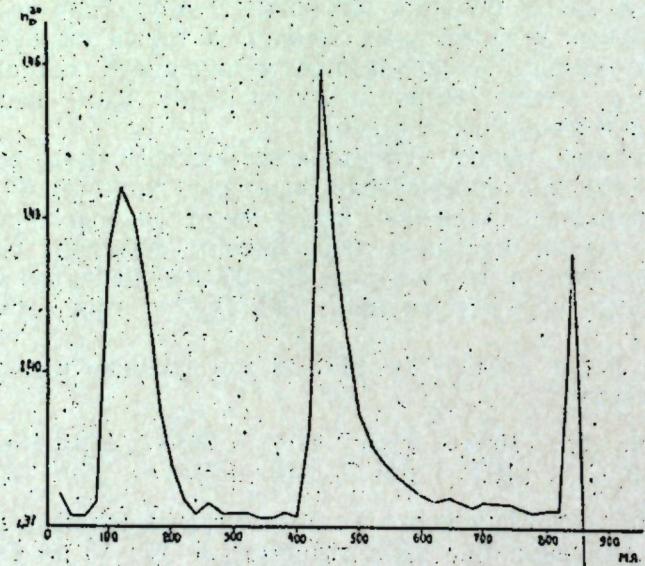


Рис. 1. Хроматограмма "выход—коэффициент преломления".

смешанной ароматики отвечает части промежуточных фракций между моно- и бициклическими структурами. Это было сделано для более четкого разделения ароматики моно- и бициклических структур. Дезароматизированная часть керосина служила для выделения нормальных углеводородов мочевиной из ацетонового раствора [7]. Из фильтратов, после отделения комплекса, были регенерированы нафтено-изопарафиновые углеводороды. Анализ бавлинского керосина, выполненный описанными методами, представлен на рис. 3. Группа (Г) нормальных парафиновых углеводородов для выделения индивидуумов была подвергнута четкой ректификации на колонне, имеющей 40 теоретических тарелок в вакууме при 5–20 м.м. остаточного давления ртутного столба. Результаты этой разгонки пока-

заны на рис. 4. Как и следовало ожидать, в керосине бавлинской нефти находятся все индивидуальные нормальные углеводороды от C_{10} до C_{17} включительно, которые могут быть в температурных пределах керосина $180 - 320^\circ\text{C}$. Наибольшее количество нормальных углеводородов приходится на долю C_{13} и C_{15} (по 1,6%), количество остальных близко к 1%, считая на исходный керосин. Почти половину ($\sim 7\%$) составляют промежуточные фракции, что является отчасти результатом недостаточно четкой ректификации, а отчасти значительной загрязненностью углеводородами иного строения. Последняя причина отмечается многими исследователями, изучавшими состав нормальных углеводородов, осаждаемых карбамидом.

По данным рис. 4 выделенные фракции нормальных углеводородов оказались недостаточно чистыми, поэтому они были перекристаллизованы из раствора метил-этил кетона. Выход перекристаллизованных нормальных углеводородов составлял около 60%. Показатели d_4^{20} и n_D^{20} , темп. застывания перекристаллизованных из растворов метил-этил кетона углеводородов (рис. 3) весьма близки к наиболее надежным литературным данным [8]. Чистота нормальных углеводородов была подтверждена также термическим методом анализа на приборе Курнакова. Группа нафтено-изопарафиновых углеводородов составляет по количеству половину бавлинского керосина ($\sim 50\%$). Для характеристики этой группы следует отметить низкую температуру застывания — 70°C и высокий процент углерода в метановых структурах — 63%. Эта группа состоит из 52% нафтенов и 48% изопарафинов, что согласуется с данными кольцевого анализа; хотя, на основании исследования химического состава бензинов и керосинов нефтей Татарской АССР, в керосине бавлинской нефти следовало бы ожидать преобладания изопарафиновых углеводородов. Содержание и характеристика ароматических структур, выделенных из бавлинского керосина, а также их кольцевой состав и распределение углерода Ca , Cn и Cp , рассчитанное по методу удельной дисперсии Мартина и Санкина [9], показано на рис. 3.

Обращает внимание для концентрата сернистых соединений (группа S_c) преобладание количества нафтеновых колец над ароматическими, говоря иначе, эта группа должна содержать наряду с нафтено-ароматическими структурами чисто нафтеновые. Такие результаты, как и правильность применения методов структурно-группового анализа к исследованию фракций или групп, в которых преобладают сернистые соединения, вызывают сомнения и нуждаются в проверке. Выделенные структурные группы ароматики бавлинского керосина были подвергнуты четкой ректификации в вакууме с отбором 5% фракций по объему, которым были определены показатели удельного веса, коэффициента преломления, удельной дисперсии и рассчитаны молекулярные веса по таблицам Mills, Kurz [10]. Результаты этих разгонок приведены в табл. 1, 2, 3 и 4, а на рис. 5, 6 и 7 представлены диаграммы, в которых сопоставлены для всех четырех групп (A_n , A_c , A_b и S_c) показатели выхода, удельного веса и удельной дисперсии в зависимости от температуры кипения фракций.

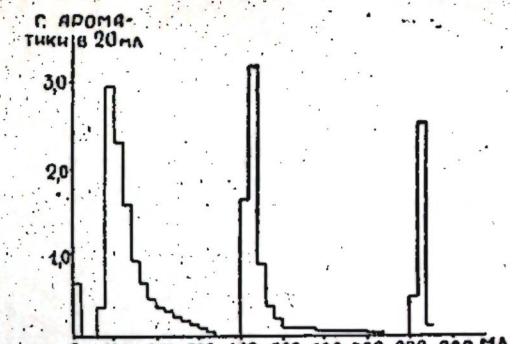


Рис. 2. Хроматограмма "выход—концентрация в граммах".

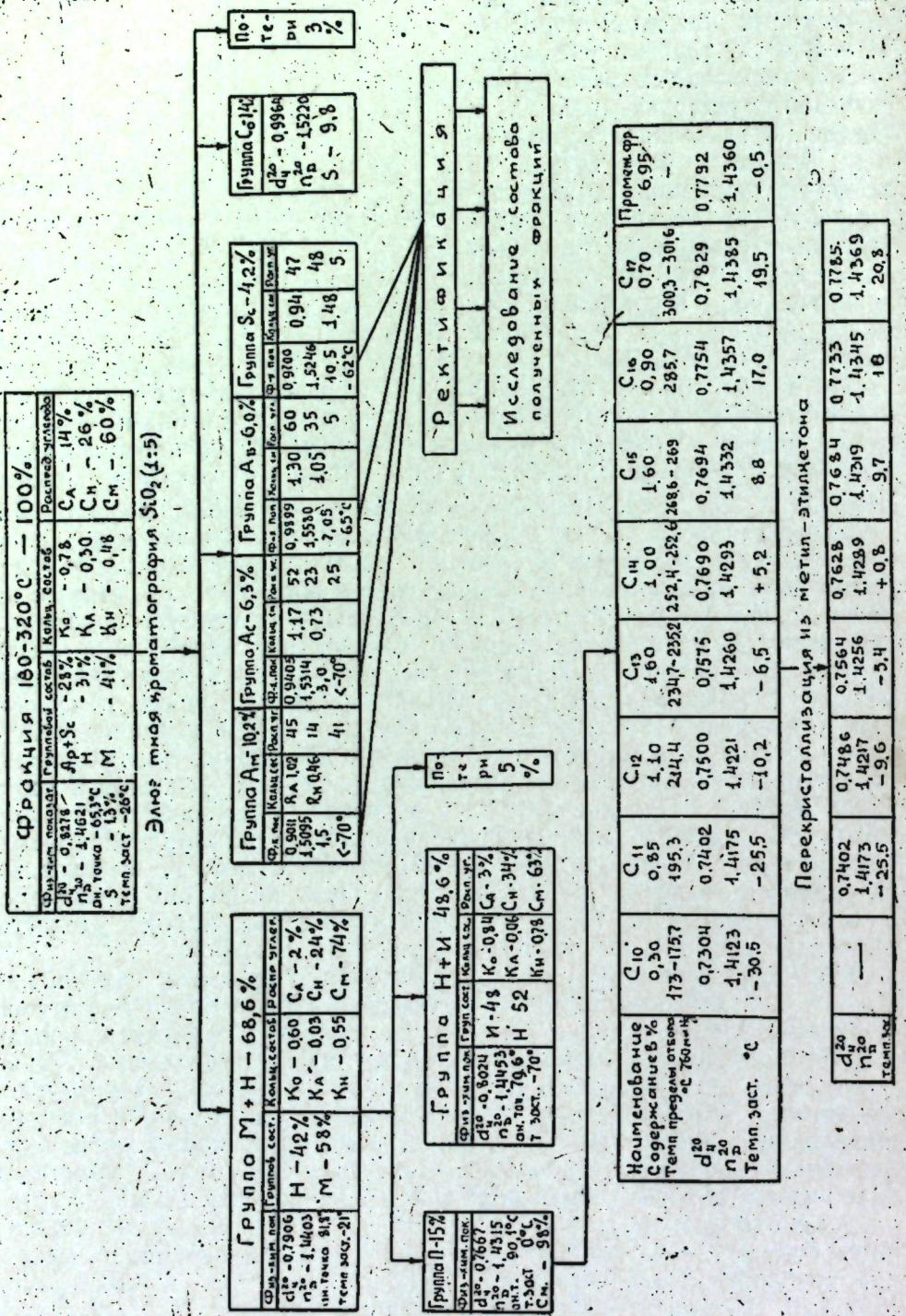


Рис. 3. Анализ бавлинского керосина.

На кривых разгонок (рис. 5) обращают внимание температурные разрывы. Для моноциклической ароматики такой разрыв имеется при 260–276°C, для ароматики смешанных структур 267–282°C. В пределах 260–280°C кипят ди- и триметилнафталины, которые

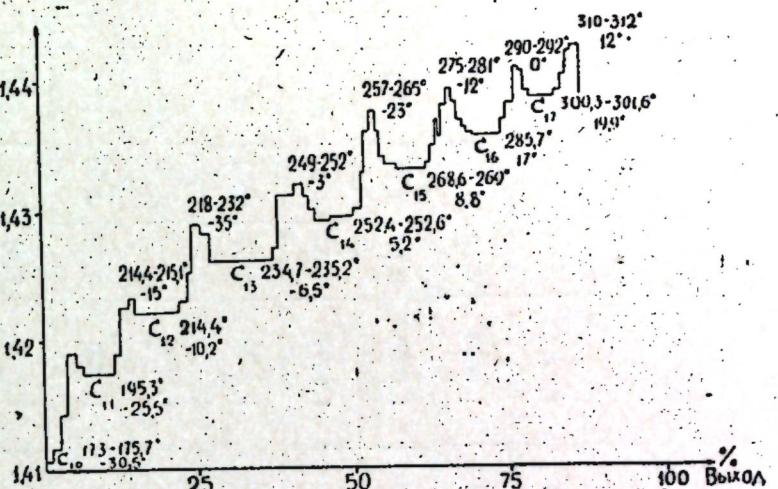


Таблица 1

Характеристика фракций, полученных при разгонке монодиэтил ароматики

Фракция	Температура кипения в вакууме	$\frac{\%}{\text{при атм. давлении}}$	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес	Удельная дисперсия η_{sp}/c	Удельная рефракция η_{D^2}/c	Интерцепт рефракции K_A	Кольцевой состав по Мартину и Сашкину			
									K_H	$\% C_A$	$\% C_H$	$\% C_P$
1	94—108 41	177—193	4,47	0,86861,4957	138	162,3	—	0,3361	1,0614	0,96	0,10	57,3
2	111—116 41	197—203	4,48	0,87831,5010	148	162,4	0,22	—	0,3354	1,0618	0,99	0,16
3	117—125 41	204—214	4,56	0,88051,5008	155	160,5	0,37	—	0,3345	1,0605	0,99	0,20
4	125—129 41	214—219	4,70	0,88611,5026	158	160,7	—	—	0,3334	1,0594	1,00	0,26
5	132—135 40	222—227	4,51	0,89281,5042	164	157,5	—	50,0	0,3318	1,0578	0,99	0,38
6	135—138 39	227—233	4,53	0,89451,5065	168	157,5	—	—	0,3324	1,0592	1,00	0,39
7	121—124 21	236—242	4,60	0,89851,5077	175	154,1	0,49	—	0,3314	1,0581	0,99	0,48
8	120—130 21	242—249	4,64	0,89591,5068	179	155,3	—	—	0,3321	1,0588	0,01	0,42
9	128—132 22	245—250	4,47	0,89621,5061	181	154,0	—	—	0,3316	1,0580	1,00	0,43
10	133—134 23	251—253	4,60	0,89181,5050	186	154,2	0,66	—	0,3326	1,0596	1,02	0,38
11	135—137 22	253—256	4,50	0,89701,5068	187	153,6	—	—	0,3317	1,0583	1,01	0,45
12	137—138 22	256—257	4,41	0,90561,5093	186	150,7	1,01	—	0,3299	1,0565	0,99	0,63
13	140—142 23	256—260	4,54	0,90521,5090	187	148,6	—	—	0,3299	1,0564	0,97	0,65
14	144—148 15	276—281	4,53	0,90301,5087	205	151,6	—	—	0,3305	1,0572	1,04	0,57
15	148 15	281	4,74	0,91291,5120	205	150,6	1,23	54,6	0,3287	1,0555	1,03	0,74
16	149—158 15	282—293	4,52	0,91101,5120	211	153,7	—	—	0,3294	1,0565	1,03	0,73
17	164—173 20	290—301	4,58	0,91501,5125	217	153,8	2,43	—	0,3282	1,0550	1,09	0,73
18	172—176 9	325—327	4,43	0,92291,5180	245	158,2	2,58	—	0,3283	1,0565	1,20	0,80
19	191 9,5	349	1,49	0,92091,5150	272	156,5	3,09	—	0,3275	1,0545	1,25	0,82
Потери	—	—	8,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Остаток	—	—	8,39	0,9429~1,52	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Характеристика фракций, полученных при разгонке смешанной ароматики

Температура кипения		d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес	Удельная дисперсия	Удельная рефракция	Интерцепт рефракции	Кольцевой состав по Мартицу и Санину			
в вакууме	при атм. давлении	Brix	Brix	η_{sp}/c	η_{sp}/c	K_A	K_H	% С _A	% С _H	% С _П	
1	<u>78,5—90</u> 30	173,5—187	4,26	0,8730	1,5015	133	170,6	—	0,3378	1,0650	0,99
2	<u>90—97,5</u> 30	187—196	4,52	0,8857	1,5081	139	170,6	—	0,3366	1,0652	1,01
3	<u>97,5—107</u> 30	196—208	4,08	0,8929	1,5120	146	171,1	0,12	0,3361	1,0655	1,04
4	<u>107—112</u> 30	208—214	4,42	0,8963	1,5125	152	169,9	—	0,3351	1,0643	1,05
5	<u>112—113</u> 30	214—215,5	4,30	0,8989	1,5120	155	165,4	0,32	—	0,3338	1,0625
6	<u>113—123</u> 30—33	215,5—223	4,28	0,8961	1,5125	159	168,1	—	0,3351	1,0644	1,05
7	<u>123—126</u> 33—29	223—232	4,28	0,9056	1,5140	164	163,9	—	0,3325	1,0612	1,04
8	<u>126—134</u> 29—31	232—239	4,48	0,9166	1,5200	168	170,6	—	0,3317	1,0557	1,10
9	<u>134—138,5</u> 31	239—244	4,12	0,9164	1,5189	172	160,3	—	0,3312	1,0607	1,03

10	<u>138,5—126,5</u> 31—16,5	244—252	4,60	0,9133	1,5185	178	160,2	—	—	0,3321	1,0618	1,05	0,60	47,3	18,3	34,4
11	<u>126—132</u> 15—14	255—264	4,58	0,9272	1,5281	183	175,6	1,85	—	0,3322	1,0645	1,19	0,58	50,0	17,1	32,9
12	<u>132—142</u> 14—19	264—267	4,24	0,9300	1,5285	188	177,7	—	—	0,3314	1,0635	1,22	0,59	49,5	17,0	33,5
13	<u>118—126,5</u> 4	282—293	4,52	0,9339	1,5330	204	180,3	—	—	0,3323	1,0660	1,30	0,61	47,8	16,2	36,0
14	<u>126,5—129</u> 4	293—296	4,60	0,9568	1,5433	204	189,5	3,95	—	0,3295	1,0649	1,38	0,82	49,8	21,7	28,5
15	<u>129—137</u> 4—5	296—300	4,34	0,9617	1,5502	205	198,9	4,61	—	0,3313	1,0693	1,47	0,75	51,1	19,4	29,5
16	<u>137—136</u> 5—3	300—312	4,62	0,9695	1,5537	210	201,3	—	—	0,3304	1,0689	1,51	0,84	51,6	21,6	26,8
17	<u>136—143</u> 3—3,5	312—317	4,72	0,9746	1,5555	216	204,3	5,75	—	0,3296	1,0682	1,57	0,88	50,7	21,6	27,7
18	<u>144—147,5</u> 4	314—320	4,32	0,9748	1,5555	218	201,9	—	—	0,3295	1,0681	1,55	0,94	50,6	23,2	26,2
19	<u>147,5</u> 4	320	2,16	0,9745	1,5555	220	201,2	—	—	0,3296	1,0682	1,56	0,93	50,4	22,8	26,8
Ostatok Poterii	—	—	8,52	0,9780	~1,5450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Характеристика фракций, полученных при разгонке бензинической ароматики

№ фракции	Температура кипения			Молекулярный вес n_D^{20}	Удельная дисперсия среды Möller 指数	Интенсив рефракции	Кольцевой состав по Мартину и Санкину							
	при вакууме	при атм. давле- нии	d_4^{20}				K_A	K_H	$\% C_A$	$\% C_H$	$\% C_{\Pi}$			
1	79—106 37—38	163—194 194—199	4,42 4,52	0,8805 1,5060	130 140	167,7 0,27	— —	0,3374 0,3351	1,0657 1,0647	0,96 1,03	0,19 0,29	60,6 59,0	7,9 12,1	31,5 28,9
2	106—106 38—35	194—199 199—206	4,44 4,44	0,9064 1,5190	144 144	174,0 0,16	— —	0,3349 —	1,0658 —	1,05 0,36	0,36 58,1	13,5 13,5	28,4 28,4	
3	106—113 35—36	199—206 206—215	4,51 4,51	0,9131 1,5250	148 148	163,9 185,4	— —	0,3356 0,3346	1,0684 1,0690	1,13 1,18	0,53 0,44	58,2 56,6	18,9 14,8	22,9 28,6
4	113—120 36	206—215 215—242	4,51 4,81	0,9260 1,5320	160 160	185,4 223,3	— —	0,3367 0,3365	1,0805 1,0805	1,48 1,48	0,44 0,44	64,5 64,5	14,3 14,3	21,2 21,2
5	120—105,5 36—9	242—249 242—249	4,77 4,77	0,9339 1,5625	164 164	223,3 204,9	— —	0,3337 0,3329	1,0717 1,0717	1,38 1,38	0,61 0,61	58,3 58,3	18,9 18,9	22,8 22,8
6	105,5—109 9—8	249—265 265—277	4,86 5,14	0,9585 1,5510	173 176	230,6 204,9	— —	0,3337 0,3337	1,0789 1,0789	1,60 1,60	0,62 0,62	63,6 63,6	18,8 18,8	17,6 17,6
7	109—114 8—6	265—277 277—282	4,86 4,92	0,9852 1,5715	176 177	239,1 239,1	— 6,27	0,3323 0,3323	1,0804 1,0804	1,67 1,67	0,80 0,80	65,1 65,1	24,0 24,0	10,9 10,9
8	114—118,5 6—5	277—282 277—282	4,92 4,92	1,0071 1,5840	177 177	239,1 239,1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
9	118,5—118 5—4	277—282 277—282	4,92 4,92	1,0071 1,5840	177 177	239,1 239,1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —

10	$\frac{118,5}{4} - \frac{122}{5}$	282	5,07	1,0014 1,5770	180	230,4	—	—	0,3309	1,0763	1,62	0,85	62,8	25,1	12,1
11	$\frac{122}{5} - \frac{123}{4}$	282—288	5,20	1,0046 1,5735	182	221,6	8,22	—	0,3282	1,0712	1,56	1,02	60,4	29,9	9,7
12	$\frac{123}{4} - \frac{128}{3}$	288—301	5,01	1,0186 1,5810	187	228,3	—	—	0,3272	1,0717	1,64	1,14	60,1	32,0	7,9
13	$\frac{128-129}{3}$	301—303	5,02	1,0165 1,5845	191	234,8	8,33	—	0,3295	1,0762	1,73	1,02	61,3	28,0	10,7
14	$\frac{129-132}{3}$	303—306	4,99	1,0085 1,5818	193	233,3	7,59	—	0,3308	1,0775	1,74	0,94	59,5	25,0	15,5
15	$\frac{132-137,5}{3}$	306—314	4,94	1,0033 1,5755	203	223,9	—	—	0,3296	1,0739	1,69	1,00	57,7	26,3	16,0
16	$\frac{137,5-142,5}{3}$	314—320	5,03	1,0032 1,5707	208	216,6	—	—	0,3274	1,0691	1,65	1,14	55,4	29,3	15,3
17	$\frac{142,5}{3} - \frac{148}{2,5}$	320—331	5,06	0,9978 1,5665	216	208,7	—	—	0,3266	1,0676	1,61	1,19	52,4	29,6	18,0
18	$\frac{148-156}{2,5}$	331—341	4,98	0,9980 1,5660	226	205,2	7,47	—	0,3269	1,0670	1,62	1,28	50,4	30,4	19,2
19	$\frac{156-160}{2,5}$	341—346	1,67	1,0004 1,5640	233	•200,9	—	—	0,3251	1,0638	1,61	1,42	48,7	32,8	18,5
	Остаток погр.	—	6,14 4,50	1,0257 1,5780	—	—	7,17	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 4

Характеристика фракций, полученных при разгонке концентрата сернистых соединений

№ фракции	Температура кипения		Выход, %	d_4^{20}	n_D^{20}	Удельная дисперсия	% серы	Интерцепт рефракции	Интерцепт рефракции
	в вакууме	при атм. давлении							
1	84,5 — 99,8 32 — 31	178—198	4,54	0,8907	1,4890	140,0	8,7	0,3240	1,0436
2	99,8 — 108,7 31 — 31	198—208	4,38	0,9025	1,4914	140,2	—	0,3211	1,0401
3	108,7 — 116 31 — 30	208—219	4,58	0,9067	1,4930	133,6	10,2	0,3205	1,0396
4	116 — 120,4 30 — 30	219—224	4,76	0,9196	1,4957	130,6	—	0,3219	1,0422
5	120,4 — 126,2 30 — 29	224—232,5	4,60	0,9303	1,5040	137,5	10,6	0,3162	1,0388
6	126,2 — 130,5 29 — 32	232,5—233	4,60	0,9368	1,5052	132,8	—	0,3167	1,0368
7	130,5 — 115 32 — 5,5	233—270	5,00	0,9507	1,5124	133,7	11,7	0,3158	1,0370
8	115 — 118,5 5,5 — 5,5	270—274	5,98	0,9570	1,5210	150,9	—	0,3179	1,0440
9	118,5 — 119 5,5 — 5,5	274—275	5,52	0,9594	1,5209	146,1	10,6	0,3173	1,0412
10	119 — 124 5,5 — 5	275—284	5,16	0,9649	1,5218	143,6	—	0,3093	1,0393
11	124 — 129,5 5 — 5	284—291	4,64	0,9690	1,5271	150,8	10,9	0,3171	1,0422
12	129,5 — 132 5 — 5	291—294	5,10	0,9702	1,5283	151,5	—	0,3175	1,0432
13	132 — 134,5 5 — 5	294—297	5,14	0,9698	1,5281	151,1	10,3	0,3176	1,0432
14	134,5 — 132,8 5 — 4	297—301	4,78	0,9653	1,5266	150,7	—	0,3183	1,0439
15	132,8 — 132 4 — 4	301—300	4,86	0,9729	1,5292	151,8	9,1	0,3171	1,0427
16	132 — 139 4 — 4	300—309	4,78	0,9765	1,5304	153,5	—	0,3165	1,0421
17	139 — 142 4 — 5	309—307	3,38	0,9798	1,5334	156,1	7,4	0,3166	1,0435
Остаток Потери	—	—	5,72 12,48	—	—	—	—	—	—

с повышением температуры кипения фракций. На кривой разгонки бициклических структур от 215° С до 242° С наблюдается резкий рост температуры при одновременном повышении значения удельной дисперсии, что также указывает на структурные изменения в составе фракций. На кривой разгонки сернистого концентрата аналогичный "скачок" температуры наблюдается при 233—270° С.

Кривые разгонок всех четырех групп ароматики довольно тесным пучком поднимаются до 20% отгона, отвечающего температуре ~ 215° С. По показателям удельного веса, дисперсии и по структурно-групповому анализу можно установить, что до 215° С во всех группах A_m , A_c и A_b отгоняется преимущественно моноциклическая ароматика. При температуре 215° С от общего пучка отклоняется кривая бициклических структур, при 233° С (27% отгона) к ней присоединяется кривая концентрата сернистых соединений, и, наконец, при 282° С (55% отгона) кривая ароматики смешанных структур и далее три кривых следуют общим пучком, обособленным от кривой моноциклических структур.

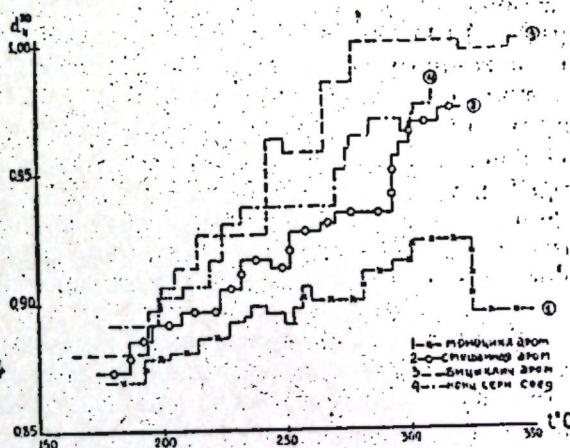


Рис. 6. Удельный вес — температура кипения для ароматики различных групп.

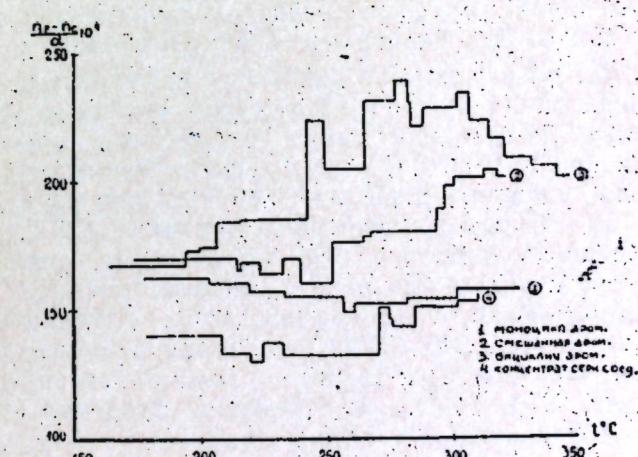


Рис. 7. Удельная дисперсия — температура кипения для ароматики различных групп.

Сопоставлением точек перехода на кривых разгонок с точками изменений d_4^{20} и удельной дисперсии при одинаковых температурах (рис. 5—6—7), а также данными таблиц (1, 2, 3 и 4) можно уточнить представления о группах ароматики, выделяемой в описанных условиях при хроматографическом делении на силикагеле.

Моноциклическая ароматика (A_m) полностью состоит из производных бензола и производных бензола с нафтеновыми кольцами. Средняя гипотетическая молекула содержит 1 ароматическое (бензольное) кольцо и от 0 до 0,7 нафтенового кольца. Количество углерода в метановых структурах составляет 30—45% и мало изменяется с повышением температуры кипения. Моноциклическая ароматика имеет d_4^{20} 0,870—0,915 и удельную дисперсию от 160 до 149. Содержание в ней сернистых соединений повышается

с повышением температуры кипения от 1 до 8%. В последних фракциях количество серы резко возрастает, достигая 30%.

Смешанная ароматика (A_c) содержит 43% моноциклической ароматики во фракциях, кипящих от 178 до 252° С с d_4^{20} — 0,873—0,913 и удельной дисперсией несколько большего значения 171—160, нежели в группе моноциклической ароматики (A_m), хотя число ароматических колец в средней гипотетической молекуле близко к 1 (0,99—1,04), число нафтеновых колец 0,3—0,6, количество углерода в метановых структурах составляет 30—35%. Содержание серы в этих фракциях такое же, как и во фракциях моноциклической ароматики — до 1%. 39% фракций смешанной ароматики с пределами кипения 255—320° С состоят из углеводородов, имеющих d_4^{20} — 0,927—0,975 и удельную дисперсию 183—220, рост которой с повышением температуры кипения позволяет предполагать, что эти фракции обогащаются бициклическими структурами и бициклическими сернистыми соединениями. Количество серы в этих фракциях достигает 6%.

Бициклическая ароматика (A_b) содержит около 22% моноциклических углеводородов с пределами кипения 163—242° С. Остальные 78% группы состоят из фракций, выкипающих при $t = 242—346^{\circ}\text{C}$, в которых преобладают соединения бициклических структур — d_4^{20} — 0,960—1,018, удельная дисперсия 240—200, имеющие в составе средней гипотетической молекулы по данным кольцевого анализа конденсированные ароматические и конденсированные нафтеновые кольца. Фракции бициклических структур содержат более 7—8% серы или 45% сернистых соединений, и, вероятно, применение методов кольцевого анализа Мартина и Санкина в таком случае не правильно.

Концентрат сернистых соединений содержит примерно до 60—65% сернистых соединений, которые несколько концентрируются во фракциях 200—290° С. Эти сернистые соединения отличны по физическим свойствам d_4^{20} , n_D^{20} и удельной дисперсии от сернистых соединений, сопутствующих бициклическим структурам группы A_b .

В концентрате сернистых соединений также наблюдается прерывность кривой разгонки при 233—270° С с изменением физических свойств фракций, особенно удельной дисперсии 140—130 для фракций, кипящих до 233° С и 150—153 для фракций, кипящих выше 270° С.

Таким образом, при делении керосина бавлинской нефти (карбона) можно установить три структурных ряда сернистых соединений, сопутствующих ароматическим углеводородам: с удельной дисперсией более 200 и темп. кип. 240—340° С, с удельной дисперсией 140—130 и темп. кип. 180—230° С, а также с удельной дисперсией 150—153 и темп. кип. 270—310° С, определение строения и свойств которых требует дополнительных исследований.

Выводы

1. Сочетанием хроматографии и карбамидной депарафинизации разработана схема анализа керосина бавлинской нефти делением его на семь групп:

- I. нормальные парафины
- II. нафто-изопарафины
- III. ароматика моноциклическая
- IV. ароматика смешанная
- V. ароматика бициклическая

VI. концентрат сернистых соединений

VII. смолистый остаток

2. Ректификацией группы нормальных парафинов выделены фракции индивидуальных углеводородов с числом углеродных атомов от C_{10} до C_{17} и дана их характеристика.

3. Ректификацией группы ароматики (A_m , A_c , A_b , S_c) получены фракции, кольцевой анализ которых методом дисперсии позволил дать общую аналитическую характеристику десорбируемых с силикагеля углеводородов и сернистых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наметкин С. С., Покровская Е. С. и Степанцова Т. Г. Труды Института нефти АН СССР, т. 2, 10, 1952.
2. Топчиев А. В., Ницентова С. С., Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Кусаков М. М., Шишкина М. В., Степанцова Т. Г., Сучкова А. С. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. Сборник работ, изд-во АН СССР, М., 1957.
3. Николаева В. Т., Зверева Е. В. Там же.
4. Румянцева З. А., Валиуллина Ф. М., Чайко В. П. Там же.
5. Бекаури Н. Г., Шуйкин Н. И., Егоров Ю. П. и Шакарашвили Т. С. Изв. АН СССР, ОХН № 11, 1958.
6. Beveridge L. Mair, William L. Marenlaitis and F. D. Rossini. Separation of the C_{18} to C_{25} Fraction of Petroleum. Analys. Chem. № 1, Lan, 1957, p. 92.
7. Россини Ф. Д., Мейр Б. Дж., Стрейф А. Дж. Углеводороды нефти. Гостоптехиздат, Л. 1957.
8. Frederick D. Rossini. Selected values of Physico and thermodynamic of Hydrocarbone and Related Compounds, APL. Cornedgie Press, Pittsburg, 1953.
9. Martin, Sankin. Anal. Chem. № 2, v. 25, p. 206, 1, 1953.
10. Mills, Kurz. Ind. Eng. Chem. № 4, v. 38, p. 442, 1946.
11. Робинсон Е. А. и Гришина О. Н. Докл. АН СССР, т. 106, № 4, 1956.
12. Мухамедова Л. А., Байбурова М. Х., Робинсон Е. А. Химия и технология топлив и масел № 9, 1958.

Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов

СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ РАСТВОРОВ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ
В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ ТАТАРСКОЙ АССР

Ранее нами было показано, что ароматические углеводороды, и в особенности нафталиновые, вступая в реакции комплексообразования с пикриновой кислотой, дают закономерное смещение края полосы поглощения пикриновой кислоты в видимой части спектра [1].

В настоящей работе дана попытка использовать полученные результаты для исследования углеводородов, содержащихся в ароматической части керосиновых фракций нефти Татарской АССР. Исследовались два образца керосинов из месторождений Б-15 и Б-426 с пределами кипения 180—320°¹.

Из обоих керосинов адсорбцией на силикагеле были выделены ароматические части A. После обессеривания путем обработки перекисью водорода [2], они пропускались через хроматографические колонны с силикагелем. При этом выделен ряд фракций (I, II, III), границы отбора которых охарактеризованы величинами показателей преломления: A_I — до 1,51, A_{II} — 1,51—1,53, A_{III} — более 1,53. Каждая из этих фракций была подвергнута дальнейшему разделению путем перегонки (в вакууме, с последующим приведением температуры кипения к нормальному давлению), причем получены фракции с температурными пределами отбора 180—200, 200—230, 230—250, 250—270, 270—300 и 300—320°. Все фракции охарактеризованы величинами плотности, показателя преломления и среднего молекулярного веса, определенного расчетным способом [5].

Для спектральных исследований отвещивались на микроаналитических весах потребные для приготовления 0,1 н. раствора количества углеводородных фракций, исходя из величины среднего их молекулярного веса, и к ним прибавлялся в соответствующем количестве титрованный 0,1 н. раствор пикриновой кислоты в дихлорэтане. (Приготовление растворов проводилось в колбочках с притертymi пробками. Хранились они в экскаторных сосудах, на дне которых был налит чистый растворитель.)

¹ Вся описываемая здесь препаративная работа была выполнена Р. А. Виробянцем, М. А. Нечаевой и В. К. Гоник в Лаборатории химии нефти КФАН СССР в целях структурно-группового анализа углеводородов [4]. Выделенные и охарактеризованные фракции были переданы нам, за что приносим названным исследователям глубокую благодарность.

Спектры поглощения снимались на приборе СФ-4 в стеклянных кюветах с толщиной слоя 10 мм, в пределах длин волн от 410 до 600—650 мк и оптических плотностей не выше 2.

Характерные результаты для одной из хроматографической фракций (A_{III}) керосина Б-15 показаны на рис. 1. Аналогичный характер имеют и кривые, полученные для других фракций обоих исследованных керосинов, нами здесь не приводимые.

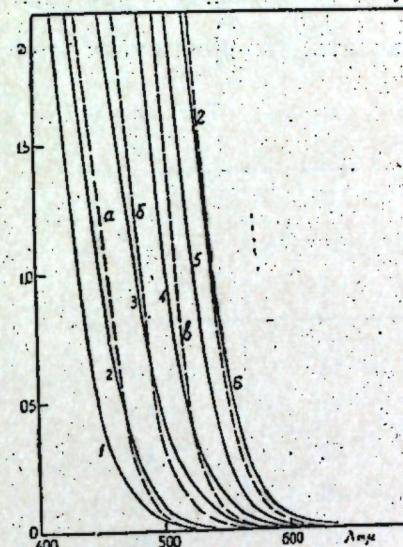


Рис. 1. Края полосы поглощения 0,1 н. пикриновой кислоты в дихлорэтане в присутствии эквивалентных (по среднему молекулярному весу) количеств погонов из хроматографической фракции A_{III} ароматики керосина Б-15: 1 — 180—200, 2 — 200—230, 3 — 230—250, 4 — 250—270, 5 — 270—300, 6 — 300—320°. Пунктиром показаны кривые для индивидуальных нафталинового ряда: а — 2,6-диметилнафталина ($t_{\text{кип.}} = 264^\circ$), б — 2,3,6-три-метилнафталина ($t_{\text{кип.}} = 285^\circ$).

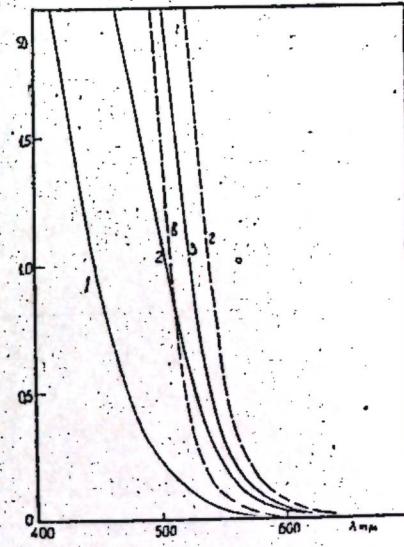


Рис. 2. Края полосы поглощения 0,1 н. пикриновой кислоты в дихлорэтане в присутствии эквивалентных (по среднему молекулярному весу) количеств ароматики с пределами кипения 270—300° из различных хроматографических фракций керосина Б-15: 1 — A_I, 2 — A_{II}, 3 — A_{III}. Пунктиром показаны кривые для индивидуальных углеводородов нафталинового ряда: а — 2,6-диметилнафталина ($t_{\text{кип.}} = 264^\circ$), б — 2,3,6-три-метилнафталина ($t_{\text{кип.}} = 285^\circ$).

Растворы, кривые поглощения которых представлены на рис. 1, содержат углеводородные смеси, одинаковые по адсорбируемости (одной хроматографической фракции), но различные по температурам кипения. На рис. 2 приведены, напротив, кривые для углеводородов различных хроматографических фракций, но кипящих приблизительно в одинаковых пределах (270—300°).

Как видно, кривые можно охарактеризовать двумя показателями: 1) величиной отклонения от кривой для чистой пикриновой кислоты, $\Delta\lambda$, например, при оптической плотности $D=1$ (как это сделано в предыдущей работе [1] для индивидуальных углеводородов) и 2) величиной наклона кривой, точнее тангенсом угла наклона касательной к кривой в соответствующей точке (при $D=1$ или иной условно взятой для всех растворов величине оптической плотности) $\frac{dD}{d\lambda} = A$.

В ряде случаев оказалось предпочтительнее откладывать по оси ординат не величину оптической плотности, как на рис. 1, а ее логарифм.

Таблица 2

Керосин Б-426

Фракции ароматики	Температура кипения фракций, °C	$\lambda_{D=1} \text{ m}\mu$	$\Delta\lambda^* \text{ при } D=1$	$-\frac{dD}{d\lambda} = A$ при $D=1$
$A_I - 2$	200—230	425	13	9,25
$A_I - 3$	230—250	429	17	8,33
$A_I - 4$	250—270	436	24	6,25
$A_I - 5$	270—300	456	44	4,00
$A_{II} - 1$	184—200	428	16	9,53
$A_{II} - 2$	200—230	438	26	7,14
$A_{II} - 3$	230—250	456	44	4,88
$A_{II} - 4$	250—270	473	61	5,00
$A_{II} - 5$	270—295	509	97	4,10
$A_{III} - 1$	180—200	430	18	8,33
$A_{III} - 2$	200—230	446	34	6,44
$A_{III} - 3$	230—250	472	60	5,55
$A_{III} - 4$	250—270	493	81	5,88
$A_{III} - 5$	270—300	510	98	6,25

Таблица 1

Керосин Б-15

Фракции ароматики	Температура кипения фракции, °C	$\lambda_{D=1} \text{ m}\mu$	$\Delta\lambda^* \text{ при } D=1$	$-\frac{dD}{d\lambda} = A$ при $D=1$
$A_I - 3$	238—250	430	18	8,70
$A_I - 5$	270—300	448	37	4,65
$A_I - 6$	300—320	464	52	3,84
$A_I - 6$	320—321	464	52	4,17
$A_{II} - 2$	204—230	433	21	8,70
$A_{II} - 3$	230—250	449	37	5,56
$A_{II} - 4$	250—270	476	64	4,88
$A_{II} - 5$	270—300	503	91	5,56
$A_{II} - 6$	300—322	519	107	5,13
$A_{III} - 1$	180—200	433	21	8,70
$A_{III} - 2$	200—230	449	37	7,14
$A_{III} - 3$	230—250	447	65	6,45
$A_{III} - 4$	250—270	503	91	7,14
$A_{III} - 5$	270—300	523	111	8,00
$A_{III} - 6$	300—322	538	126	7,69

ниых D соответствующие данные не будут сильно отличаться от приводимых в таблице. Можно отметить следующие закономерности.

В пределах определенной хроматографической фракции величина отклонения края полосы поглощения возрастает с температурой кипения углеводородов (рис. 3). Величина наклона кривой при этом изменяется также закономерно, однако зависимость эта, как явствует из рис. 4, не является простой.

При переходе от одной хроматографической фракции к другой, по мере возрастания адсорбируемости фракций, угол наклона (крутизна) кривых поглощения увеличивается. При этом величина отклонений края полосы поглощения изменяется неодинаково для низкокипящих и высококипящих фракций.

* Смещение по отношению к кривой поглощения чистого 0,1 н. раствора пикриновой кислоты ($\lambda_{D=1} = 412 \text{ m}\mu$).

Смещение края полосы поглощения ставится нами в связь с содержанием в керосиновых фракциях компонентов, образующих комплексы с пикриновой кислотой. Во фракциях, кипящих в пределах 200—300°, естественно предполагать наличие нафталина и его гомологов. Последние обладают высокой адсорбируемостью и большими, по сравнению с моноциклическими соединениями, значениями $\Delta\lambda$.

Если сопоставить полученные результаты с соответствующими данными для гомологов нафталина, то возрастание величины $\Delta\lambda$ с увеличением температур кипения можно объяснить содержанием в этих фракциях производных нафталина с возрастающим числом алкильных групп. При этом характерно, что фракции, более слабо удерживаемые адсорбентом, показывают меньшую величину $\Delta\lambda$ по сравнению с более сильно адсорбируемыми фракциями. По-видимому, эти фракции содержат наименьшее количество нафталиновых углеводородов. И напротив, судя по величинам $\Delta\lambda$, можно заключить, что фракции $A_{III} - 3$, $A_{III} - 4$ состоят преимущественно из нафталиновых углеводородов.

Крутизна падения края полосы поглощения, характеризуемая величиной A , должна зависеть от степени однородности фракций. В самом деле, допустим, что в данной фракции, наряду с основным компонентом, содержатся примеси, поглащающие в области более длинных волн. В этом случае смесь будет обладать повышенной оптической плотностью и влияние примеси будет сказываться тем сильнее, чем меньше собственное поглощение основного компонента.

* См. примечание к табл. 1.

Вследствие этого кривая поглощения смеси должна проходить выше, и с увеличением длины волны все более отходить от кривой для основного компонента, показывая заметное поглощение также в области, где последний практически прозрачен. Иначе говоря, кривая рассматриваемой смеси должна проходить более полого, т. е. иметь меньшее значение A .

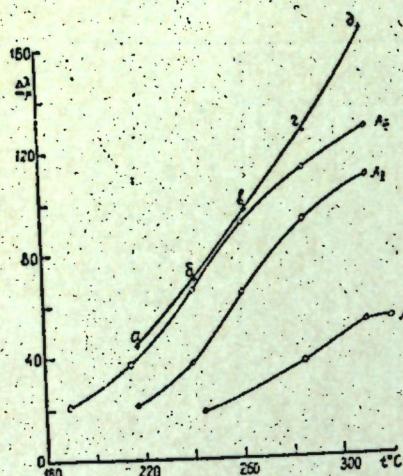


Рис. 3. Величины смещения края полосы поглощения пикриновой кислоты при значениях оптической плотности $D=1$ в присутствии пикратов из различных хроматографических фракций ароматики керосина Б-15 в зависимости от их средней температуры кипения. Крестиками обозначены индивидуальные нафталины

(a) и его гомологи:
б—а., в—2,6-ди-, г—2,3,6-три-
и д—1,2,3,6-тетраметилнафталины.

величину $\Delta\lambda$, равную уже $50,5 \text{ мкм}$. И даже раствор, содержащий всего смещение, равное $17,5 \text{ мкм}$. Характерно при этом, что при больших оптических плотностях значения $\Delta\lambda$ уменьшаются, и кривая для 1% раствора при значениях $D>1$ практически совпадает с кривой для чистого нафталина.

Рассуждениями, подобными приведенным выше, можно показать, что примесь, поглощению которой лежит в более коротковолновой части, чем поглощению основного компонента, сдвигает край полосы поглощения последнего в сторону более коротких волн, однако в незначительной степени (главным образом в той мере, в какой она разбавляет раствор в отношении основного компонента). Вследствие этого в координатах $\lg D - \lambda$ наклон кривой такой смеси почти не

для проверки справедливости вышеприведенных рассуждений мы провели исследования смесей нафталина с метилинафталином (рис. 5). Оказалось, что относительно малая примесь метилинафталина значительно увеличивает светопоглощение растворов. На рис. 5 показаны значения оптической плотности D для двух различных длин волн, 480 и 500 мкм. В соответствии с этим находятся и величины смещения края полосы поглощения $\Delta\lambda$. На том же рисунке показана величина этого смещения по отношению к чистому пикрату нафталина при двух значениях оптической плотности, $D=1$ и $D=0,1$. В последнем случае $\Delta\lambda$ больше, что и соответствует тому факту, что кривые для растворов проходят более полого, нежели для чистых компонентов.

Еще более показательные результаты получены нами для смесей, содержащих нафталин и 2, 3, 6-триметилнафталины. Чистые компоненты различаются величиной $\Delta\lambda_0 = 93 \text{ мкм}$ при $D=0,1$. Оказывается, примесь лишь 10% триметилнафталина дает 1 мкм , т. е. выше 50% от величины $\Delta\lambda$.

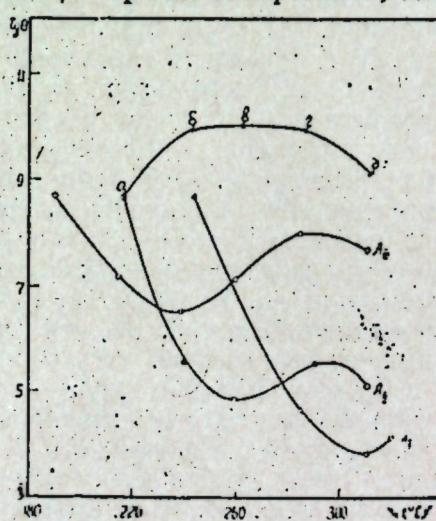


Рис. 4. Величина тангенса угла наклона кривых поглощения пикриновой кислоты при $D=1$ тех же растворов, что и на рис. 3.

должен отличаться от наклона кривой для чистого компонента. В координатах же $D - \lambda$ соответствующая линия будет проходить более полого, чем для чистого компонента. Эти выводы подтверждаются наблюдениями для растворов 2, 3, 6-триметилнафталина, содержащих примесь нафталина, составляющую мольную долю 0,1.

Таким образом, во всех случаях наибольшей крутизной спада кривой поглощения обладают пикраты чистых индивидуальных углеводородов.

Из всего вышесказанного вытекает существенный вывод о том, что крутизна падения края полосы поглощения может служить критерием индивидуальности исследуемой фракции или чистоты индивидуального углеводорода.

Интересно сопоставить между собою результаты спектрофотометрического исследования обоих образцов керосинов: Б-15, выделенного из нефти девона, и Б-426 — из нефти карбона — на примере хроматографических фракций A_{III} , которые содержат основную массу нафталина и его гомологов.

На рис. 6 показаны кривые поглощения, полученные в случае углеводородов керосина Б-426. Из сравнения данных на рис. 6 и 1 видно, что края полос поглощения пикриновой кислоты в присутствии фракций керосина Б-15 сдвинуты в длинноволновую часть спектра больше, чем в присутствии соответствующих по температуре фракций керосина Б-426. Кривые поглощения для пикратов фракций A_{III} последнего керосина проходят более полого, нежели для керосина Б-15. Из этого можно заключить, что фракции керосина Б-15 содержат нафталиновых углеводородов больше и что они более однородны по составу, чем соответствующие фракции керосина Б-426.

Такое заключение согласуется с данными кольцевого анализа этих нефтей [3, 4].

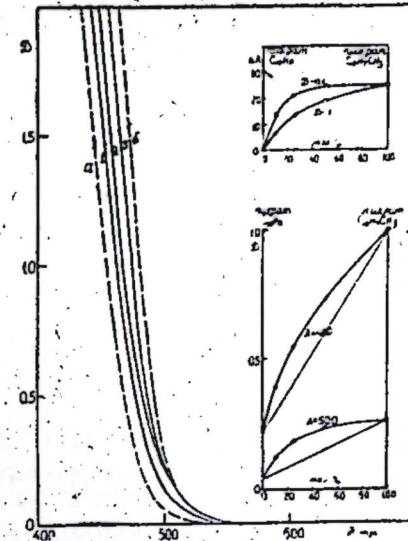


Рис. 5. Края полосы поглощения 0,1 н. пикриновой кислоты в дихлорэтане в присутствии эквимолярных количеств нафталина (a), а-метилнафталина (b) и их смесей, содержащих: 1—10, 2—25, 3—50 моль % метилинафталина. Справа вверху — величина смещения края полосы поглощения растворов пикриновой кислоты под действием смесей, по отношению к смещению, обусловленному чистым нафталином. Внизу — величина оптических плотностей для тех же растворов при $\lambda=480$ и 500 мкм .

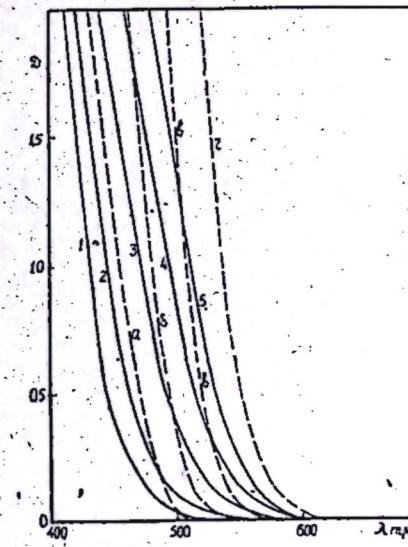


Рис. 6. То же, что на рис. 1, но для керосина Б-426.

Выводы

1. Проведено спектрофотометрическое исследование в видимой области спектра дихлорэтановых растворов пикриновой кислоты

в присутствии ароматических фракций керосинов из нефти Б-15 и Б-426 Бавлинского месторождения Татарской АССР.

2. Углеводороды указанных фракций вызывают смещение края полосы поглощения никриновой кислоты в сторону больших длин волн.

3. Это смещение оказывается наибольшим для углеводородов, наиболее устойчивых адсорбентом при хроматографическом разделении керосина, характеризуя тем самым максимальное содержание в этих фракциях углеводородов нафталинового ряда.

4. Для пентанов, выделенных из определенной хроматографической фракции, смещение увеличивается с температурой отбора, что обусловлено переходом от низших к более высоким гомологам в ароматическом (главным образом нафталиновом) ряду.

5. Сделано заключение о том, что фракции керосина из девонской нефти Б-15 содержат больше нафталиновых углеводородов, чем соответствующие фракции керосина Б-426 из нефти карбона.

6. Рассмотрен вопрос о смещении полос поглощения в случае смесей, на основании чего сделан вывод о том, что крутизна падения края полосы поглощения может служить критерием чистоты углеводорода или индивидуальности фракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тейтельбаум Б. Я., Дианов М. П. ДАН СССР, 128, 106, (1959).
2. Итоги науки: химия нефти и газа, изд. АН СССР, М., 1958, стр. 130.
3. Виробянц Р. А., Амирханова Н. Г., Мартынов А. А., Нечаева М. А. и Гоник В. К. Химия и технология топлив и масел, 2, 38, (1960).
4. Виробянц Р. А., Нечаева М. А. и Гоник В. К. Известия Казанского филиала АН СССР, настоящий выпуск.
5. Mills, Krigz. Eng. Chem., 38, 442, (1946).

P. P. Шагидуллин

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОГРАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ II

Спектральное изучение фосфороганических соединений целым рядом исследователей показало, что сопоставление данных для различных веществ позволяет выделить характерные частоты, годные для распознавания определенных связей и атомных группировок [1]. С аналогичной целью нами были получены спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения 11 индивидуальных соединений [2]. Так как имеющиеся у нас детальные характеристики спектров, а также обсуждаемые ниже аналитические признаки могут быть полезными для дальнейших исследований структур фосфороганических соединений, мы сочли необходимым опубликовать их в настоящем кратком сообщении.

РЯД "A"

1. $(C_2H_5O)_2P(O) - N(C_2H_5) - P(O)\{N(CH_3)_2\}_2$. к.р. $\Delta\nu (cm^{-1})$: 253ш(2), 288ш(10), 316ш(13), 352ш(8), 405(1), 450(2), 484(3), 514(5), 623(60), 647(5), 704(2), 750(14), 766(17), 790(6), 813(8), 923(6), 957(8), 995(10), 1030(13), 1071(14), 1100(24), 1222(14), 1257(8), 1285(8), 1304(6), 1323(6), 1389(6), 1413(9), 1449(45), 1485(18), 2802(24), 2847(40), 2875(20), 2900ш(70), 2933(130), 2975ш(100), 3003(?); ик: ν_{max} : 710 ср., 755 ср., 785 ср., 800 ср., 815 ср., 925 с., 965 о.с., 995 с., 1010 с., 1030 о.с., 1063 с., 1100 ср., 1150 сл., 1175 ср., 1205 ср., 1232 с., 1265 с., 1305 с., 1370 сл., 1388 сл., 1460 ср., 1480 ср., 1623 сл., 2810 ср., 2856 ср., 2901 с., 2935 с., 2978 с., 3222 сл., 3485 ср.

2. $(C_2H_5O)_2P(O) - N(C_2H_5) - P(O)(OC_2H_5)_2$. к.р.: 244ш(1), 295ш(10), 332ш(10), 522(1), 556(1), 657(26ш), 716(1), 750(1), 782(15), 816(15), 936(10), 965(7), 1027(10), 1049(8), 1080(8), 1102(31), 1161(1), 1205(1), 1261(21), 1286(23), 1325(1), 1365(1), 1396(10), 1443(30), 1455(50), 1480(25), 2872(40), 2901(60), 2933(200), 2978ш(180); ик: 762 сл., 785 ср., 800 ср., 820 ср., 940 ср., 975 о.с., 1040 о.с., 1100 ср., 1175 ср., 1190 ср., 1270 с., 1330 ср., 1375 ср., 1395 ср., 1460 ср., 1480 сл., 1640 сл., 2872 сл., 2910 ср., 2935 с., 2983 с., 3252 сл.ш., 3485 ср.

3. $(n-C_3H_7O)_2P(O) - N(C_2H_5) - P(O)(O_n - C_3H_7)_2$. к.р.: 225(5), 245(5), 275(10ш), 308ш(10), 389ш(10), 429ш(10), 490ш(9), 610(1), 663ш(26),

748(10), 833(20), 857(12), 883(16), 944 дв. (5), 1037(13), 1060(2), 1099(3), 1127(2), 1259(24), 1280(24), 1301(20), 1326(14), 1349(5), 1374(5), 1393(5), 1440(20), 1453(50), 1470(15), 2880(110), 2896(100), 2914(110), 2937(170), 2974(130); ик.: 757 ср., 783 ср., 822 сл., 858 ср., 887 сл., 920 сл., 965 о.с., 1015 о.с., 1063 с., 1100 ср., 1130 сл., 1160 сл., 1175 сл., 1190 ср., 1270 с., 1330 сл., 1395 сл., 1470 ср., 1625 сл., 2879 ср., 2896 ср., 2935 ср., 2968 с., 3252 сл.ш., 3485 сл. дв.

4. $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{P}(\text{O})(\text{O}i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$. к.р.: 221ш(10), 265ш(14), 314ш(3), 400(1), 440(9), 485ш(1), 530(2), 611(2), 665ш(21), 758(31), 782(18), 835(2), 889(28), 901(21), 938(18), 983(3), 1008(2), 1034(3), 1078(3), 1112(19), 1142(21), 1180(12), 1259(14), 1279(2), 1335(19), 1357(25), 1388(16), 1452(64), 2873(50), 2921ш(160), 2940(150), 2984(150); ик.: 750 сл., 783 с., 888 сл., 900 ср., 945 ср., 960 о.с., 1005 о.с., 1035 о.с., 1075 ср., 1100 ср., 1115 с., 1140 ср., 1180 с., 1265 с., 1280 с., 1330 ср., 1360 ср., 1385 с., 1460 сл., 1470 ср., 1625 сл., 2875 ср., 2935 с., 2978 с., 3252 сл.ш.; 3485 ср.

РЯД .Б*

5. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)$. к.р.: 214ш(8), 335ш(19), 468ш(8), 508(7), 536(4), 616(3), 673 дв. (32), 769(22), 818(20), 831(26), 845(14), 944(18), 960(13), 1032(12), 1055(12), 1100(32), 1157(16), 1248(12), 1280(42), 1289(25), 1370(2), 1395(9), 1448(36), 1456(36), 1481(18), 2872(30), 2902(52), 2934(110), 2976(80), 3005(78), 3076 дв. (38); ик.: 772 ср., 807 ср., 822 ср., 947 с., 965 с., 1030 о.с., 1052 с., 1100 ср., 1162 ср., 1250 с., 1280 с., 1360 сл., 1387 ср., 1437 сл., 1470 сл., 1625 сл., 2868 сл., 2909 ср., 2934 ср., 2985 с., 3077 сл., 3295 сл.ш., 3485 ср. дв.

6. $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)$. к.р.: 230ш(7), 288(9), 306(8), 342(2), 369(1), 417ш(6), 470(8), 509(5), 540(5), 625(2), 676ш(26), 747(7), 828(32), 854(14), 880(13), 890(2), 905(1), 944(11), 960(11), 991(4), 1012(7), 1038(16), 1065(8), 1095(12), 1125(7), 1155(20), 1251(14), 1280(46), 1303(15), 1350(5), 1380(4), 1396(7), 1439(22), 1455(47), 1472(30), 2876(110), 2896(100), 2912(100), 2936(150), 2963(110), 2974(110), 3002(70), 3071(30) дв; ик.: 682 ср., 751 ср., 830 ср., 858 ср., 889 сл., 953 с., 1015 о.с., 1058 с., 1100 ср., 1129 сл., 1161 ср., 1256 с., 1280 с., 1397 сл., 1459 ср., 1640 сл., 2881 сл., 2940 ср., 2968 с., 3000 ср., 3075 сл., 3239 сл.ш., 3480 ср.

7. $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)$. к.р.: 238ш(15), 303(10), 384(2), 408(7), 431(3), 460(1), 485(5), 500(1), 534(4), 582(1), 620(1), 676(20), 686(20), 794(12), 826(60), 842(6), 875(5), 914(4), 927(5), 950(14), 966(26), 1020(5), 1053(5), 1097(7), 1131(17), 1155(15), 1181(11), 1249(6), 1280(29), 1302(13), 1329(1), 1346(13), 1375(3), 1398(3), 1452(42), 1468(42), 2873(130), 2892(110), 2906(110), 2939(90), 2959(180), 2973(130), 3003(68), 3075 дв. (30); ик.: 680 ср., 826 ср., 840 сл., 877 ср., 953 с., 967 с., 1025 о.с., 1052 о.с., 1100 ср., 1135 сл., 1162 сл., 1189 сл., 1257 с., 1290 с., 1378 сл., 1408 сл., 1470 ср., 1652 сл., 2877 ср., 2894 ср., 2939 сл., 2963 с., 2998 сл., 3073 сл., 3252 сл.ш., 3485 ср.

8. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OP}(\text{O})\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)_2$. к.р.: 230(2), 244(12), 293(8), 326(7), 342(9), 355(11), 367(4), 417(1), 440(2), 463(13), 489(10), 526(2), 544(2),

644(34), 657(20), 716(10), 796(4), 820(32), 835(47), 850(19), 890(5), 909(7), 934(10), 956(24), 1032(5), 1065(10), 1095(13), 1121(6), 1155(27), 1231(14), 1264(11), 1280(74), 1303(18), 1350(1), 1391(2), 1432(12), 1450(42), 1474(22), 2871(68), 2907(90), 2936(72), 2965(42), 3001(150), 3075 дв. (68); ик.: 718 ср., 795 сл., 822 ср., 837 сл., 905 сл., 939 о.с., 957 с., 980 ср., 1030 с., 1063 ср., 1100 ср., 1129 сл., 1155 ср., 1232 с., 1272 с. дв., 1388 сл., 1459 ср., 1625 сл., 2873 ср., 2905 ср., 2935 ср., 2960 с., 2996 ср., 3070 сл., 3265 сл.ш., 3480 сл.

9. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{N}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)$. к.р.: 177ш(45), 210(8), 250(1), 320ш(27),

355(1), 386(3), 428(1), 450(2), 469(15), 583(100), 603(19), 658(1), 718(23) дв., 783(15), 813(15), 837(26), 944(20), 1024(17), 1040(17), 1099(31), 1151(18), 1160(8), 1206(3), 1265(46), 1293(12), 1365(2), 1390(10), 1442(38), 1455(42), 1476(20), 2873(46), 2897(50), 2930(140), 2966(80), 2989ш(130), 3069 дв. (50); ик.: 722 ср., 786 ср., 825 с., 948 о.с., 971 с., 1035 о.с., 1051 с., 1100 ср., 1161 ср., 1272 с., 1396 ср., 1437 сл., 1470 сл., 1665 сл., 2868 ср., 2905 ср., 2935 ср., 2960 ср., 2983 с., 3064 сл., 3219 сл., 3445 сл.ш.

10. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PN}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)$. к.р.: 223ш(2), 281ш(15), 324(7), 351(7), 400(1),

437(1), 496(1), 510(9), 524(9), 565(1), 605(1), 626(19), 663(19), 737ш(25), 815(13), 842(16), 902(11), 925(16), 942(9), 1027(19), 1048(11), 1081(8), 1099(1), 1147(10), 1159(6), 1196(1), 1255(38), 1288(13), 1360(1), 1386(7), 1445(27), 1455(40), 1477(22), 2868(66), 2890(68), 2930ш(130), 2983ш(120), 3060 дв. (36); ик.: 751 с., 820 ср., 839 сл., 925 о.с., 976 сл., 1047 о.с., 1103 с., 1155 ср., 1169 ср., 1264 с., 1280 сл., 1386 с., 1448 ср., 1470 ср., 1665 сл., 2885 ср., 2901 ср., 2935 ср., 2981 с., 3055 сл., 3386 сл.

11. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)_2$. к.р.: 282ш(38), 328(6), 348(6), 381(7),

419(11), 471(4), 493(20), 609(45), 623(45), 641(27), 651(20), 667(27), 705(1), 731(8), 745ш(14), 813(31), 846(49), 898(11), 922(22), 939(24), 1027(13), 1042(11), 1083(24), 1097(24), 1114(1), 1141(29), 1157(17), 1257(110), 1288(7), 1352(1), 1388(7), 1416(4), 1449(50), 1473(32), 2870(40), 2883(50), 2926(100ш), 2985ш(170), 3061 дв. (88); ик.: 705 сл., 730 ср., 745 ср., 814 ср., 848 сл., 900 с., 920 о.с., 1046 с., 1100 ср., 1148 ср., 1264 с., 1398 сл., 1454 сл., 1470 сл., 1688 о.сл.

П р и м е ч а н и е. к. р. означает комбинационное рассеяние, ик.— инфракрасный, о.с.— очень сильная, с.— сильная, ср.— средняя, сл.— слабая, ш.— широкая, дв.— двойная. Интенсивности к.р. даны в скобках в шкале, в которой интенсивность линии циклогексана $\Delta\nu = 802 \text{ см}^{-1}$ принята равной 250.

В спектрах обоих рядов веществ в интервале 2800—3100 cm^{-1} находятся характеристические частоты валентных колебаний СН

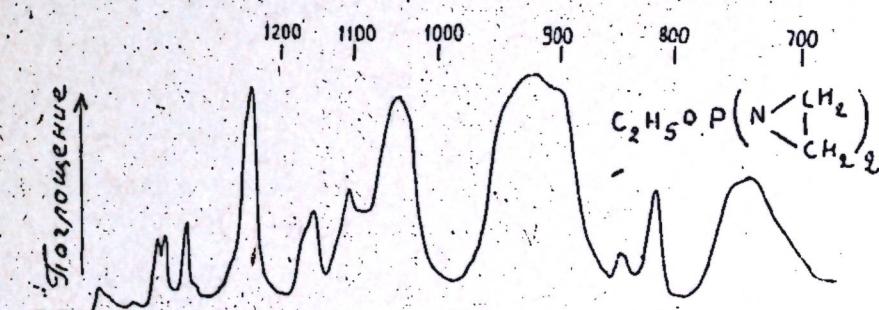


Рис. 1.

связей. В области от 2860 см^{-1} до 3000 см^{-1} проявляются, образуя сложную картину, антисимметричные и симметричные колебания CH_2 и C_2H_2 групп углеводородных радикалов в группировках RO и NC_2H_5 . Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей при этилениминовом кольце, благодаря напряжению последнего, выделяются и дают полосы и линии при $\sim 3060 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$. На их положении отчетливо сказывается состояние атома фосфора. Пятивалентный фосфор, как это уже отмечалось для некоторых веществ [3], повышает частоты, причем в случае $\text{P}=\text{O}$ связи больше, чем для $\text{P}=\text{S}$. В спектре соединения, отличающегося от других наличием $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ группировок, появляются полосы и линии в области более низких частот, принадлежащие, таким образом, колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей в составе диметиламиногруппы [4].

В области $1300-1470 \text{ см}^{-1}$ проявляются характеристические колебания CH связей деформационные. Здесь можно отметить, что различия в спектрах, наблюдавшиеся при переходе от радикалов с C_2 к C_3 , по-видимому, исчезают с дальнейшим удлинением цепочки. В спектрах же веществ с нормальным и разветвленным строением цепочек в углеводородных радикалах наблюдаются отчетливо выраженные различия аналогично тому, как это было замечено для самих углеводородов [1]. Так при переходе от вещества 3 к 4-му не-большой пик инфракрасного поглощения при 1375 см^{-1} сменяется сильным пиком при 1385 см^{-1} . Соответственно в спектрах комбинационного рассеяния очень слабые линии в упомянутой области сменяются линиями заметной интенсивности. При переходе от вещества 8 к 7-му слабый пик поглощения при 1388 см^{-1} расщепляется, а в спектрах комбинационного рассеяния опять выступают более сильные линии.

В области $1250-1300 \text{ см}^{-1}$ имеются сильные полосы поглощения колебаний $\text{P}=\text{O}$ и этилениминового кольца [2]. Причем, если $\text{N} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ в спектре комбинационного рассеяния соответствует характерная интенсивная линия, этого нельзя сказать о $\text{P}=\text{O}$ связи, и установление $\text{P}=\text{O}$ по спектрам комбинационного рассеяния представляется затруднительным.

В области от 1060 до 1200 см^{-1} снова выступают деформационные колебания CH связей (маятниковые колебания метильных групп), а также скелетные $\text{C}-\text{C}$. В этом интервале наблюдаются те же закономерности, что и в области $1300-1470 \text{ см}^{-1}$ относительно радикалов с различной длиной цепочки и с нормальным и разветвленным строением. В спектрах комбинационного рассеяния всех соединений, имеющих в своем составе группировку $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, бросается в глаза четкая линия 1100 см^{-1} , интенсивность которой убывает с уменьшением числа этокси групп. Положение же максимумов инфракрасного поглощения согласуется с указанным для Eto , n-Pro , s-Pro и n-BuO групп в работе [5] на основе изучения ряда других соединений.

В следующем интервале, от 900 до 1060 см^{-1} , находятся полосы очень сильного инфракрасного поглощения. Предыдущими исследованиями [1] установлено, что максимумы при 1030 см^{-1} весьма характерны для фосфорорганических соединений и обусловлены колебаниями в группировках $\text{P}-\text{O}-\text{C}$. В спектре соединения 1 очень сильные полосы поглощения с максимумом при 1063 и 995 см^{-1} , по-видимому, принадлежат диметиламиногруппам [4]. Максимумы весьма интенсивного поглощения при $930-960 \text{ см}^{-1}$ обусловлены, в случае соединений ряда A , группировками $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ и $\text{P}-\text{N}-\text{P}$, а в случае

C
 $\text{N} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ [2]. Во всех этих случаях в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются линии малой и средней интенсивности.

Область $600-900 \text{ см}^{-1}$ характеризуется, напротив, наличием интенсивных линий комбинационного рассеяния и средних или незначительных пиков поглощения. Их нужно, в согласии с предыдущими исследователями [3, 6], отнести к антисимметричным и симметричным колебаниям $\text{P}-\text{O}-(\text{C})$. Заметим здесь, что вопрос о характеристичности спектров фосфорорганических соединений был рассмотрен на основе расчета колебаний в ряде работ (см., например, [7]). В нашем же случае необходимо помнить, что как здесь, так и в большинстве других рассуждений речь идет не о характеристических частотах в полном смысле этого слова, а лишь о преимущественном участии обсуждаемой группировки или связи в колебании данной частоты. Тем более не ставится цель интерпретировать каждую линию или полосу. Следует лишь заметить, что в обсуждаемом интервале могут также проявиться деформационные колебания (маятниковые) CH_2 , а также, возможно, некоторые колебания

$\text{N} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$. Наконец, необходимо отметить, что в рассматриваемой области $600-900 \text{ см}^{-1}$ все соединения как ряда A , так и ряда B имеют заметную и по своей интенсивности, и по изолированному положению линию комбинационного рассеяния $\sim 660 \text{ см}^{-1}$. Эта линия является, по-видимому, сложной и отчетливо расщепляется в спектрах двух соединений трехвалентного фосфора. В спектре соединения, содержащего $\text{P}=\text{S}$ связь, она, по-видимому, смешена в сторону меньших частот и перекрывается очень сильной линией колебания $\text{P}=\text{S}$ связи при 583 см^{-1} . На основе отнесения рядом исследователей полосы поглощения в области $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ к $\text{P}-\text{N}$ связи [4] можно допустить подобное соответствие и в нашем случае.

Остающаяся нерассмотренной очень интересная область спектров ниже 600 см^{-1} , где проявляются в основном деформационные колебания скелета, является весьма сложной, и, хотя попытки ее интерпретации имеются [3], потребуется накопление более значительного экспериментального материала для успешного проведения анализа.

Спектрограммы инфракрасного поглощения описанных соединений были опубликованы в предыдущей работе [2]. Так как по ряду причин этого не было сделано для соединения 11 и настоящее сообщение тесно связано с [2], мы сочли возможным привести соответствующую спектрограмму (рис. 1). Как можно на нем видеть, в полном согласии с выводами, сделанными в упомянутой работе [2], в области $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$ имеется одиночный сильный пик этилениминового кольца.

На основе проведенного рассмотрения можно подчеркнуть, что, несмотря на сложность исследованных соединений, сопоставление их спектров позволяет сделать целый ряд полезных для структурного анализа заключений.

Автор глубоко благодарен Х. Е. Стерину и В. Т. Александру, старшим научным сотрудникам Комиссии по спектроскопии АН СССР, в лаборатории которой была выполнена значительная часть исследований, за постоянную помощь и советы, а также профессору П. А. Бажулину за предоставление возможности пользоваться инфракрасным спектрофотометром и внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Иракрасные спектры молекул. ИЛ, 1957.
2. Шагидуллин Р. Р. Изв. АН СССР, серия физическая, XXII, № 9, 1079 (1958).
3. Bandler M. Naturwissenschaften, 6, 124, (1956).
4. Harvey R. B., Mayhood J. E. Canad. J. Chem., 33, 1552, (1955).
5. Mc Ivor R. A., Grant G. A., Hubley C. E. Canad. J. Chem., 37, 16611, (1956).
6. Mortimer F. S. Spectrochimica Acta, 9, 270, (1957).
7. Маяни Л. С., Попов Е. М. и Кабачник М. И. Оптика и спектроскопия, VII, вып. 2, 170, (1959).

Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук, Г. П. Дезидерьев

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ И СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования механизма электролитической полировки металлов приобретают в настоящее время значительно более широкий интерес, чем это может быть связано только с изучением самого процесса — важной, но все же узкой технологической операции. Дело в том, что представления об электролитической полировке, как о явлении особого, специфического характера, все более теряют свою основу. Электролитическая полировка является частным случаем из широкой области анодного растворения металлов, и механизм этого процесса может быть изучен только в аспекте общих представлений о механизме анодного растворения [1]. В свою очередь, раскрытие механизма электролитической полировки металлов является одним из важных приемов исследования процесса анодного растворения [2].

Уже ряд лет в нашей лаборатории ведутся исследования механизма электролитической полировки металлов с применением электронного микроскопа. Этот современный прибор, на наш взгляд, может быть очень эффективно использован для исследования электрополированной поверхности, представления о структуре которой развиваются в нашей лаборатории и которая находится в прямой связи с электродекристаллизационным механизмом электролитической полировки [3].

Близкие по содержанию задачи ставятся и в других лабораториях [4]. Однако в большинстве из них электронномикроскопические исследования не рассматриваются как метод изучения процесса, как метод решения электрохимической задачи. Их использовали главным образом для характеристики чистоты поверхности, для оценки возможности сглаживания микронеровностей в процессе электролитической полировки. Но электронный микроскоп в настоящее время начинает находить себе широкое применение для решения электрохимических проблем [5], и одной из них должна являться проблема механизма электролитической полировки металлов.

В настоящее время все более отчетливо выявляется роль структуры металла на различных стадиях его анодного растворения. Особое значение приобретают представления об анодной пассивации металлов, как о конкретном случае широко распространенного явления изменения истинной кинетики электродной реакции в резуль-

тате изменения состояния металлической поверхности со временем и потенциалом [6].

В этой связи существенно отметить, что один из ведущих исследователей процесса электролитической полировки, П. Жакэ, в настоящее время решительно переходит к представлениям о ведущей роли структуры металла и, что особенно следует подчеркнуть, к представлениям о ведущей роли предварительной обработки металла перед полировкой [7]. Примерно через десять лет после первых публикаций в этом направлении нашей лаборатории [8] Жакэ приступает к подробному рассмотрению влияния различных деформаций на микрогеометрию электрополированной поверхности в связи с механизмом процесса. Он формулирует теперь свои представления о механизме анодного растворения вообще и электролитической полировки в частности почти в тех же понятиях и терминах, которые предложены нами уже несколько лет назад. Можно только сожалеть, что работы, опубликованные нашей лабораторией, видимо, остались неизвестными ему, как и некоторым другим исследователям, использующим в своих публикациях предложенные нами понятия и термины [9].

В работе С. И. Кричмана [10] изложена попытка примирить представления о декристаллизационном механизме процесса анодного растворения металла с представлением о лимитирующей роли диффузионных процессов при электролитической полировке. Однако сделанный автором вывод о возможности подавления структурного травления для шероховатостей порядка 10^{-3} – 10^{-5} см находится в очевидном противоречии с опубликованными уже нашей лабораторией результатами электронномикроскопического исследования электрополированной поверхности [11]. Ни на какое подавление структурного травления на всем протяжении процесса электролитической полировки электронномикроскопические фотографии поверхности не указывают. Имеет место только закономерное уменьшение масштабов травления, направляемое уменьшением масштабов электрохимической неоднородности поверхности. Если бы имело место подавление структурного травления, то оно прежде всего сказалось бы в исчезновении мельчайших фигур травления, как наиболее доступных подавлению. А электронномикроскопические фотографии свидетельствуют, наоборот, о постепенном развитии этих мельчайших фигур растворения.

Наши наблюдения подтверждаются и результатами, полученными другими исследователями [12]. В работе, выполненной в нашей лаборатории [13], отчетливо продемонстрирован механизм разработки кристаллитов при электролитической полировке поликристаллической меди и медных монокристаллов, приводящий к изменению масштабов травления.

В настоящей работе излагаются результаты микроскопических и электронномикроскопических исследований процесса электролитической полировки меди и латуни по отдельным его стадиям. Эти результаты наглядно иллюстрируют основной механизм процесса, его прямую и определяющую связь со структурой металла и ту роль, которую в действительности играет диффузионная кинетика в процессе анодного растворения металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны листовая медь (холодный прокат) марки М1 и листовая латунь (холодный прокат) марки Л59. Первая — как образец однородного, вторая — как неоднородного ма-

териала. Причины выбора таких образцов, в их сочетании, будут ясны из дальнейшего описания полученных результатов.

Поскольку в литературе имеются указания на то, что расхождение экспериментальных данных и невоспроизводимость электронномикроскопической картины чаще всего связаны с недостаточно строгим соблюдением электрохимического режима [14], а слаживание микрорельефа наилучшим образом реализуется в условиях предельного тока [10], в настоящей работе было предпринято предварительное изучение поляризационных кривых анодного растворения меди и латуни в растворах ортофосфорной кислоты различной концентрации и с различным содержанием растворенной меди с целью уточнения предельных условий. Анодный потенциал определялся как обычным путем — без выключения поляризующего тока, так и через 0,003 секунды после разрыва поляризующей цепи [15]. При каждой заданной начальной плотности тока образец — вертикальная пластинка — выдерживался до достижения неизменяющегося во времени значения потенциала. Каждая точка для поляризационной кривой определялась на новом идентичном образце.

На основании этих предварительных опытов было установлено, что оптимальными условиями электрической полировки прокатанных образцов являются: для меди — обработка их в 11,35 M растворе ортофосфорной кислоты, содержащем 4,8 г/л меди, при плотности тока 14,5 ma/cm^2 ; для латуни — обработка в 11,35 M растворе ортофосфорной кислоты, содержащем 2,9 г/л меди при плотности тока 19 ma/cm^2 . В растворах других концентраций результаты оказываются менее воспроизводимыми как по точности соблюдения электрохимического режима, так и по качеству обработанной поверхности.

Образцы, протравленные до выявления отчетливой микроструктуры (медные — в течение 4 минут при 20° в 10% растворе персульфата аммония, а латунные — в течение 2–3 минут при 20° в смеси 25% водного раствора аммиака и 3% перекиси водорода), после металлографического контроля завешивались в электрополировочную ванну указанного выше состава и обрабатывались при оптимальном режиме. Плотность тока поддерживалась все время постоянной. Изменение анодного потенциала во времени представлено в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены также значения коэффициента зеркального отражения, определенные по силе фототока селенового фотоэлемента.

Таблица 1

Изменение анодного потенциала
во времени для прокатанных медных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включеннем поляризующем токе, в	Потенциал при разомкнутой цепи поляризации, в	Коэффициент зеркального отражения, %
3	0,470	0,390	35,0
5	0,510	0,390	44,0
11	1,150	0,630	92,2
15	1,150	0,630	84,4
45	1,110	0,670	100,0
100	1,150	0,650	100,0

* За 100% принят коэффициент отражения серебряного зеркала.

Таблица 2

Изменение анодного потенциала
во времени для прокатанных
латунных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включенном поляризующем токе, в	Потенциал разомкнутой цепи поляризации, в
3	0,430	0,350
5	0,434	0,356
11	0,670	0,370
45	0,790	0,430
100	0,790	0,410

Приведенные данные показывают, что коэффициент зеркального отражения достигает высоких значений уже через 11 минут обработки. Достижение хорошей полировки во времени совпадает с достижением устойчивого значения анодного потенциала, измеряемого как при включенном токе, так и при разомкнутой цепи. Особое значение этого результата для понимания механизма процесса будет отмечено при общем обсуждении всех полученных результатов. По прошествии установленного времени образец извлекался из ванны, промывался, просушивался и вновь подвергался металлографическому контролю. Затем с него снималась лаковая реплика, которая оттенялась под небольшим углом ($\approx 10^\circ$) хромом и поступала на электронномикроскопическое исследование (электронный микроскоп ЭМ-3).

Металлографические ($\times 200$) и электронномикроскопические ($\times 23000$) фотографии поверхности прокатанных медных образцов на различных этапах обработки при указанных выше условиях приведены на рис. 1, а для латунных образцов — на рис. 2.

Даже беглый просмотр приведенных фотографий позволяет заключить, что они в своем сопоставлении (оптические и электронномикроскопические) и в своей последовательности наглядно отражают основные изменения, происходящие на поверхностях в процессе электролитической полировки или, другими словами, отражают ход процесса анодного растворения, его механизм. На первое место на всех этих фотографиях (на всех стадиях процесса электролитической полировки) выдвигается процесс структурного травления. То, что оказывается скрытым при исследовании механизма электрополировки различными другими методами (снятием поляризационными кривых, кривых заряжения, кривых спада потенциала, моделированием и пр.) и что могло быть предвидено в основном только интуитивно, в данном случае раскрывается наглядно и убедительно.

Другая серия опытов проведена с образцами, отожженными в вакууме (медь при 700°C в течение полутора часов, а латунь при 600°C в течение двух часов). Электролит для обработки медных образцов — 11,35 М раствор ортофосфорной кислоты, содержащей 4,8 г/л меди, для латунных — тот же раствор кислоты с содержанием 2,9 г/л меди. Оптимальная плотность тока для электрополировки медных образцов — 21 ma/cm^2 , для латуни — 16 ma/cm^2 .

Образцы, проравленные до выявления отчетливой микроструктуры (латунные) обрабатывались при 20°C в аммиачном растворе хлорной меди), после металлографического контроля завешивались в электрополировочную ванну указанного выше состава и полиро-

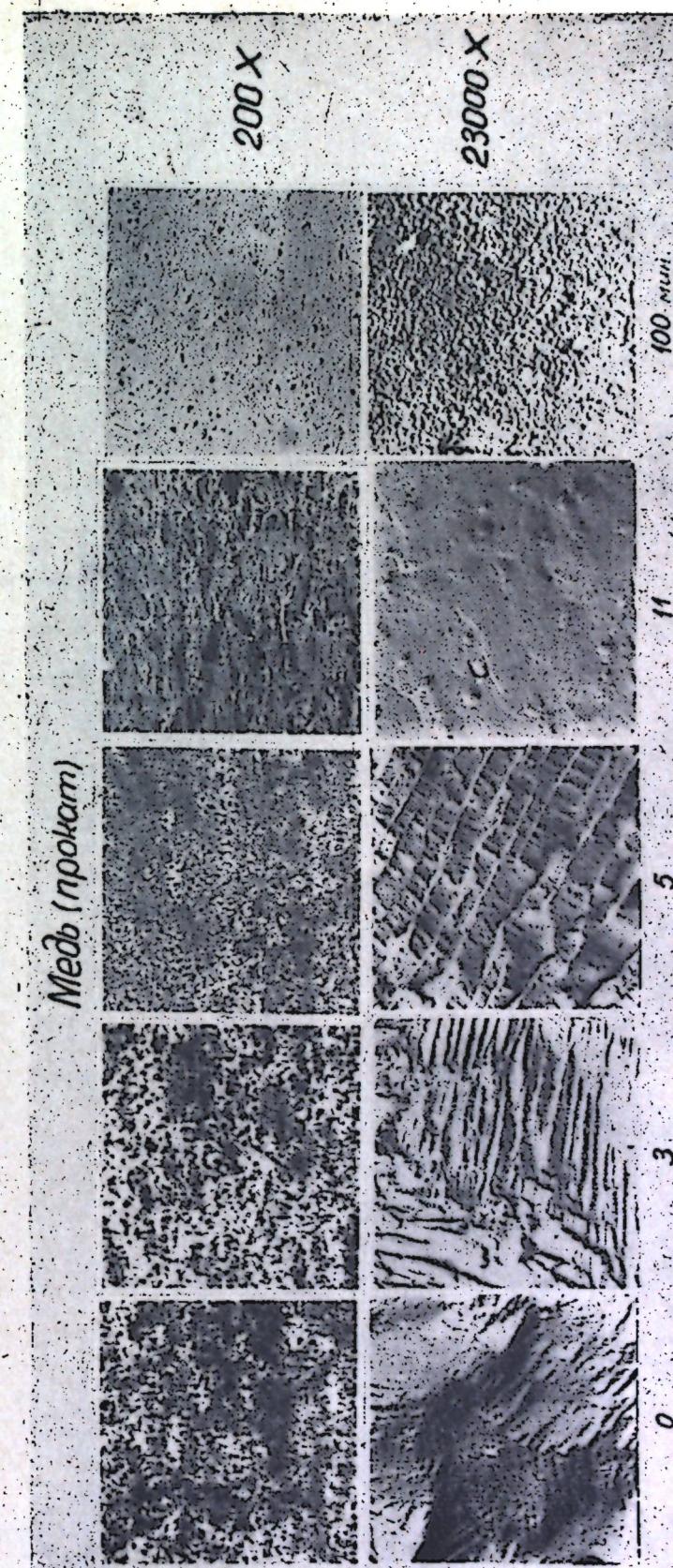


Рис. 1.

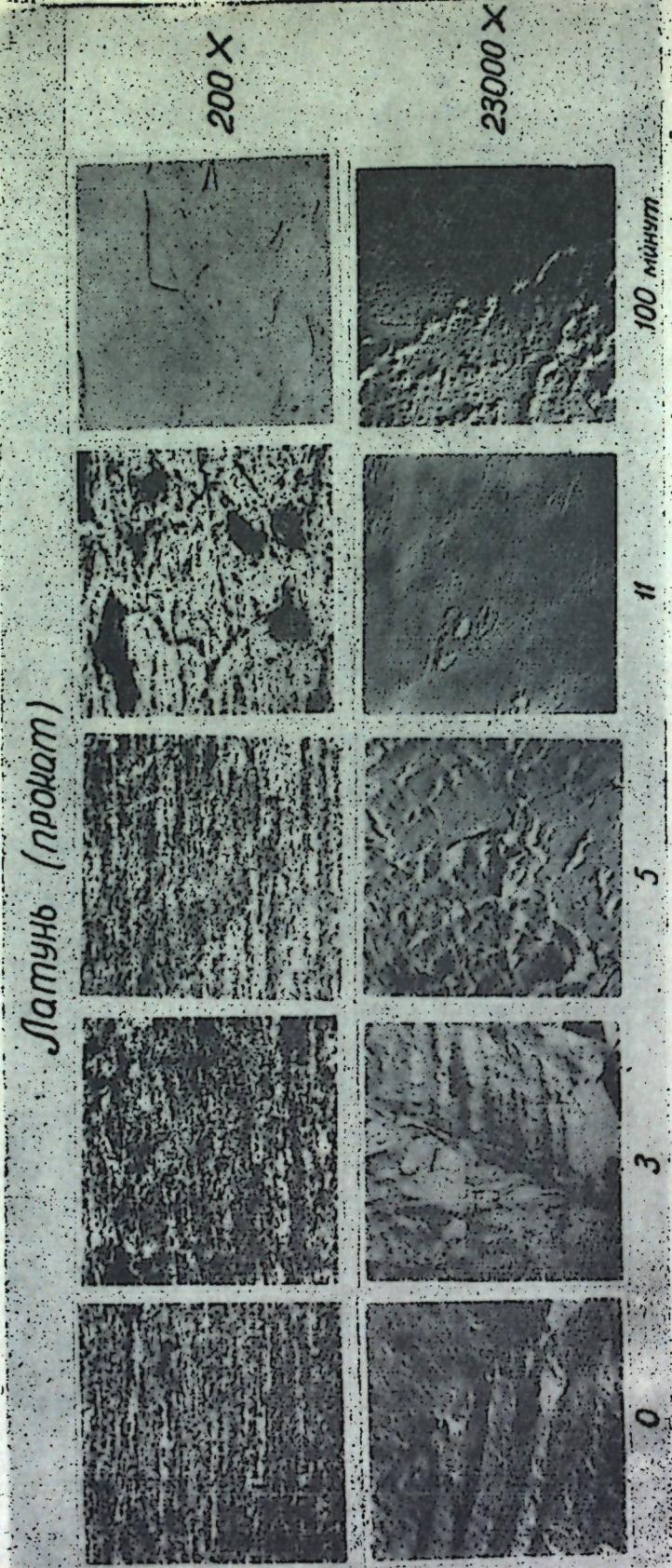


Рис. 2.

вались при оптимальном режиме. Изменение анодного потенциала во времени представлено в табл. 3 и 4.

Как видно из таблиц, отжиг меняет условия электрополировки и медных и латунных образцов. Отожженный материал, как более гетерогенный, имеет менее положительный потенциал, труднее пассивируется и медленнее воспринимает электрополировку. Так, для

Таблица 3

Изменение анодного потенциала во времени
для отожженных медных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включ. поляризаци. токе, в	Потенциал при разомкнутой цепи поляр., в	Коэффициент зеркального отражения, %
3	0,450	0,350	29,1
5	0,470	0,350	37,5
11	0,800	0,390	89,5
15	0,910	0,510	91,5
45	—	0,570	96,0
100	0,990	0,590	96,0

Таблица 4

Изменение анодного потенциала во времени
для отожженных латунных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включ. поляризаци. токе, в	Потенциал при разомкнут. цепи поляризации, в
3	0,450	0,330
5	0,450	0,330
11	0,873	0,378
45	0,930	0,510
100	0,936	0,498

медных образцов на 11-й минуте коэффициент отражения достигает только 90%, а потенциал возрастает только на 0,350 в. Оптимальное значение коэффициента отражения также меньше, чем для прокатанных образцов. Все это указывает на прямую связь условий электрополировки со структурой металла.

Металлографические ($\times 200$) и электронномикроскопические ($\times 23000$) фотографии отожженных медных образцов, обработанных при указанных выше условиях (протравленных и электрополированных в течение различного времени) приведены на рис. 3, а отожженных латунных образцов на рис. 4.

И в данном случае на всех приведенных фотографиях, на всех стадиях процесса электролитической полировки совершенно отчетливо выявляется процесс структурного травления.

Обсуждение результатов

Из практики электрополировки хорошо известно, что, как бы ни была высока чистота исходной поверхности, при заданном режиме процесса, обеспечивающем получение в дальнейшем гладкой и блеск

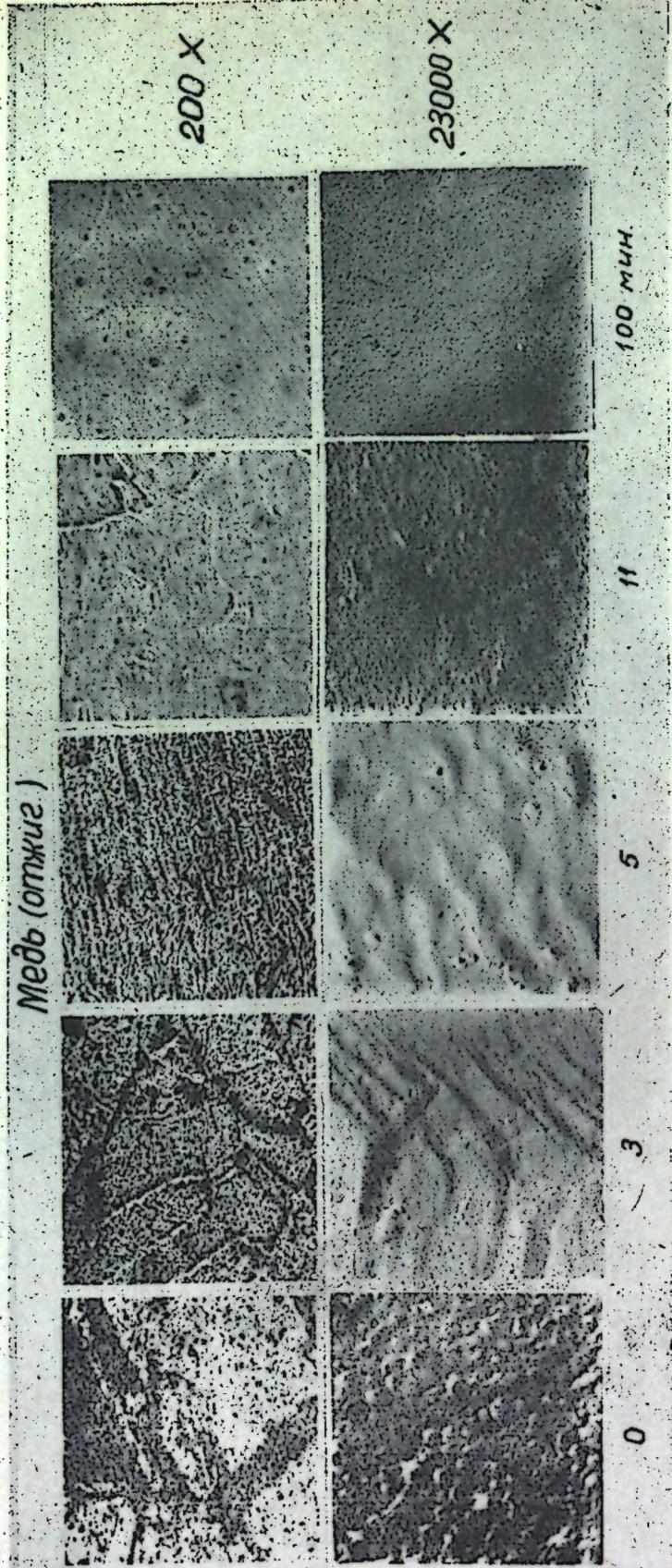
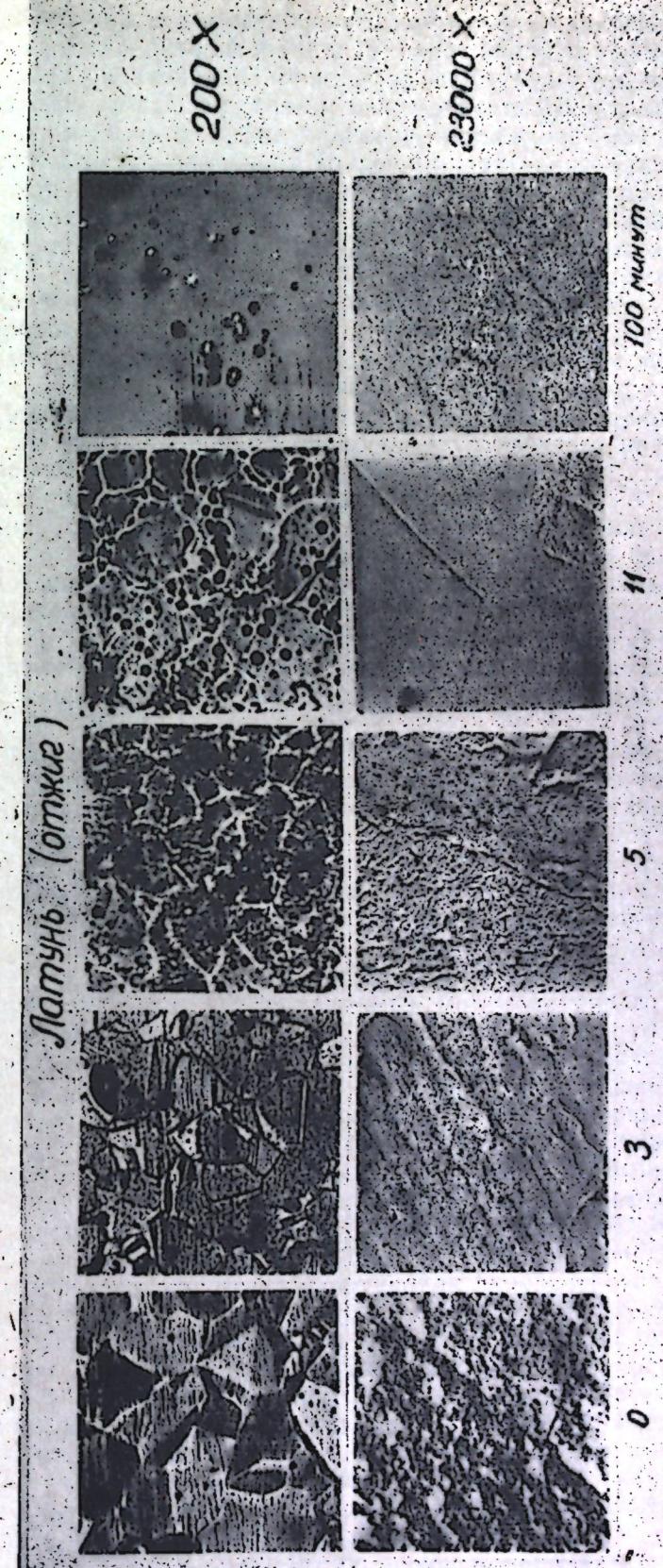


Рис. 3.



сящей поверхности, в первые моменты всегда имеет место структурное травление. Этот результат находится в противоречии с представлением о ведущей роли исходной шероховатости и связанной с ней лимитирующей роли диффузионной кинетики. Действительно, шероховатость отсутствует или имеет масштабы, не отвечающие возможностям проявления влияния диффузионных процессов [16], а избирательное электрохимическое травление имеет место.

Рациональным объяснением является то, которое принимает ведущую роль электрохимической неоднородности исходной поверхности. Как бы ни была она чиста, она всегда неоднородна в электрохимическом отношении [17]. Этим и определяется структурное травление, являющееся, таким образом, естественным следствием электродекристаллизационного механизма анодного растворения металла. При наличии же геометрической неоднородности электрохимическая может только усиливаться.

На такой исходной поверхности структурное травление в первой своей стадии развивается в довольно больших масштабах и на участках с относительно большой разностью потенциалов приводит к образованию глубоких фигур травления. Об этом свидетельствуют как оптические, так и электронные микрофотографии, приведенные в настоящей работе.

Прокатанный, относительно мелкозернистый материал имеет отчетливую текстуру. Хорошо заметные фигуры травления ориентированы по направлению прокатки, не представляют собой хаотических нагромождений, которые должны были бы выявиться, если бы процесс определился главным образом микрогоеометрией исходной поверхности.

Отожженный, крупнозернистый, дезориентированный материал тратится более хаотично. Этот результат также трудно объяснить, если связывать его только с исходной микрогоеометрией. При отжиге в вакууме микрогоеометрия не должна принципиально меняться, особенно в отношении ориентации. Только структурные изменения в металле могут определить отмеченные на микрофотографиях распределения фигур травления. Они их и определяют.

В развитии фигур анодного растворения, естественно, большую роль должен играть свободный доступ акцептора к местам растворения. В рассматриваемом нами случае не представляется существенным, что играет роль акцептора — фосфорная кислота или вода. В обоих случаях роль диффузионного механизма в доставке акцептора совершенно ясна и очевидна [18]. Но эта роль отлична от той, которую приписывают диффузионному механизму в распространенных теориях электрохимической полировки [19]. В этих теориях диффузионный механизм является лимитирующим фактором при снятии шероховатости. К пикам, в силу их чисто геометрического преимущества, доступ акцептора облегчен, и они растворяются, тогда как к впадинам доступ затруднен и они пассивируются.

Такое представление находится в противоречии с фактом выравнивания шероховатостей такого размера, что диффузия уже не может играть заметной роли. Для подобных случаев приходится принимать другой механизм процесса и тем самым ставить под сомнение общность диффузионного механизма. Так и случилось с некоторыми сторонниками диффузионного механизма, вынужденными признать его ограниченность и перейти к другим представлениям [10].

Действительная роль диффузионного механизма доставки акцептора к местам растворения заключается в ограничении травления в глубину, несмотря на значительную разницу в потенциалах соответствующих элементов поверхности.

В начале обработки доступ акцептора обеспечен практически ко всем участкам поверхности и поэтому для развития фигур анодного растворения нет ограничений. На участках с большой разностью потенциалов фигуры растворения достаточно глубоки, хорошо выявляются (и на исходной поверхности прокатанных образцов, и через 3–5 мин. обработки). На участках с меньшей разностью потенциалов, какими, очевидно, являются крупные зерна отожженных образцов, на исходной поверхности кристаллографически отчетливые фигуры растворения не обнаруживаются. Это объясняется тем, что в поле зрения электронного микроскопа помещается только небольшой участок одиночного кристалла; его травление связано с электрохимической неоднородностью субмикроскопического порядка (дислокации, напряжения и др.).

Электрохимическая обработка такого участка, даже кратковременная, ведет к усиленной разработке образовавшейся фигуры растворения, в соответствии с кристаллохимическим характером участка, и уже через 3 минуты появляется отвечающая ему четкая геометрическая характеристика.

В последующие стадии обработка доступ акцептора в глубины образовавшихся фигур растворения затрудняется, и это приводит к задержке их развития. Возникает своеобразное пассивирование этих участков, и процесс растворения переходит на новые участки, с меньшей исходной разностью потенциалов.

Таким образом, процесс углубления фигур анодного растворения заменяется процессом их расширения по площади. Приведенные выше электронномикроскопические фотографии являются наглядной иллюстрацией этого процесса.

Сглаживание шероховатостей, таким образом, всегда начинается с образования мельчайших фигур растворения, разбросанных по поверхности в соответствии с расположением участков наибольшей электрохимической неоднородности и на всем протяжении процесса электрополировки осуществляется этим механизмом. Углубление фигур травления идет до тех пор, пока доставка акцептора к местам растворения не становится лимитирующим явлением; тогда прекращается рост фигур растворения в глубину и начинается их распространение на соседние участки. Так, в процесс растворения постепенно вовлекается вся поверхность, а масштабы травления постепенно уменьшаются в соответствии с уменьшением масштабов электрохимической неоднородности. На средних стадиях анодного растворения еще отчетливо наблюдаются и постепенно выглаживающиеся относительно крупные фигуры растворения и огромное количество мелких фигур, продолжающих растворение в субмикроскопических масштабах.

Очень наглядным в этом отношении является сопоставление результатов микроскопического исследования поверхности по стадиям ее полировки с электронномикроскопическим.

Как показывают оптические ($\times 200$) микрофотографии, для прокатанного материала внешний эффект химического травления в известной степени отвечает ориентации кристаллов в направлении прокатки (текстура). При этом для латуни Л59, как материала, обладающего большой электрохимической неоднородностью, ориентация кристаллитов в направлении прокатки наблюдается в значительно меньшей степени, чем для меди.

Электрохимическая полировка не только не затушевывает этот эффект, как следовало бы ожидать в случае подавления структурного травления, а, наоборот, еще резче выявляет. Полированные (светлые) участки поверхности вытянуты в направлении прокатки.

Постепенно кристаллиты растворяются, фигуры растворения расширяются, несколько округляются, объединяясь с соседними, и следы этого процесса видны на микрофотографиях в виде разрастающихся светлых участков, ориентированных в направлении прокатки.

На электронномикроскопических снимках эффект травления исходной поверхности (в персульфате аммония) также отвечает ориентации кристаллитов — травление выявляет здесь многочисленные ориентированные сдвиги внутри их тел. Эти внутрикристаллические сдвиги также не затушевываются электролитической полировкой, а в дальнейших стадиях разрабатываются; происходит расширение соответствующих площадок и их объединение.

Особенно наглядно это видно при сопоставлении оптической микрофотографии медного образца, полированного 11 минут, с электронномикроскопической. И на первой мы обнаруживаем блестящие участки, вытянутые в направлении прокатки, и на второй они проявляются в виде вытянутых фигур анодного растворения, покрытых более мелким рисунком, отвечающим мелким структурным неоднородностям. Линейные размеры блестящих площадок на верхнем снимке примерно соответствуют вытянутым фигурам на нижнем, что следует из сопоставления увеличений ($23\,000:200 = 100$).

Относительно большая электрохимическая неоднородность латунных образцов находит дополнительное проявление в том, что на электронномикроскопических фотографиях легче могут быть найдены стыки различно ориентированных кристаллитов. Для медных образцов это явление редкое.

На отожженном материале мы видим в принципе ту же картину химического и электрохимического растворения, что и на прокатанном, но картина эта уже соответствует структуре отжига. И в этом случае имеет место не подавление травления, а, наоборот, активное разрушение поверхности кристаллитов. Мельчайшие участки крупных кристаллитов все время находятся в активном состоянии и разрабатываются, расширяя свою поверхность.

Поскольку на отожженном материале кристаллиты значительно крупнее, чем на прокатанном, следы их разработки становятся заметными уже при небольшом увеличении ($\times 200$).

Отжиг дезориентирует расположение кристаллитов, и поэтому отполированные элементы поверхности не имеют ориентировки ни на оптических, ни на электронномикроскопических фотографиях.

На последних стадиях электролитической полировки на отожженном материале заметно очень мелкое травление. Это показывает, что и здесь при электролитической полировке имеет место не подавление структурного травления, а активная разработка электрохимически неоднородных участков поверхности. Разрабатываются межкристаллитные границы, разрабатываются и сами тела кристаллитов. И эта постепенная, но неизменно активно идущая разработка поверхности приводит к ее сглаживанию. Но и сглаженная поверхность несет на себе следы структурного травления, масштабы которого позволяют его обнаружить с помощью электронного микроскопа.

Если на прокатанном материале наблюдалась существенная разница в результатах анодной обработки медных и латунных образцов, вызванная разницей в их электрохимической неоднородности, то на отожженных образцах эта разница уже сглаживается в связи с тем, что при отжиге оба материала становятся более или менее одинаково дезориентированными. Относительно большая электрохимическая неоднородность латунных образцов проявляется только в более

легком обнаружении на электронномикроскопических фотографиях стыков различно ориентированных кристаллитов.

В связи с изложенными представлениями о механизме электролитической полировки следует сделать несколько замечаний по результатам очень интересной работы Поппа и Шпена [20]. Эти исследователи верно подметили, что структура электрополированной поверхности находится в связи с условиями обработки, определяемыми кривой ток — напряжение. Но они не обратили внимания на то, что в процессе электрополировки реальные условия обработки всегда изменяются во времени, переходя от тех, которые отвечают начальному участку поляризационной кривой, к тем, которые отвечают концу ее прямолинейного участка. Таким образом, структура электрополированной поверхности зависит, несомненно, от времени обработки. И, конечно, не потому, что во времени меняется механизм процесса — сначала лимитирует скорость разрушения решетки металла, а потом скорость диффузии акцептора. С течением времени происходит изменение масштабов электрохимического травления вслед за изменением масштабов электрохимической неоднородности поверхности.

Поппа и Шпен не обратили внимания на то, что происходит непрерывная разработка тел кристаллитов, хотя некоторые их электронномикроскопические снимки и требуют сделать этот вывод. Данные, приведенные в настоящей работе, полностью его обосновывают.

В настоящее время в большинстве теорий электролитической полировки металлов допускается, что начало процесса обязано специальному локальному пассивированию, причиной которого следует считать образование различных пленок на поверхности и у поверхности металла — вязких жидкостных, окисных, солевых, газовых и др. Только при наличии подобных пленок и их надлежащем распределении на обрабатываемой поверхности и возможна якобы электролитическая полировка — избирательное растворение не защищенных пленками выступов.

Однако категоричность и убедительность такого утверждения находятся в противоречии с тем общизвестным фактом, что электролитическая полировка возможна только как продолжение и завершение стадии структурного травления. Казалось бы, сразу можно создать условия локальной пассивности (за счет химической поляризации и диффузионных ограничений) и, следовательно, условия электрохимического выравнивания. Однако без стадии травления электрополировка все же не имеет места.

Этот очевидный практический результат в сочетании с изложенными в настоящей работе представлениями о механизме электрополировки как о декристаллизационном процессе с постепенно уменьшающимся масштабом фигур растворения позволяет утверждать, что обнаруживаемая пассивность полирующегося анода есть не причина, а следствие процесса полировки. Причиной является спонтанный процесс уменьшения, выравнивания электрохимической неоднородности обрабатываемой поверхности. Активные участки постепенно уничтожаются, и анод в целом приобретает нарастающую пассивность.

Таким образом, возникновение разнообразных пассивирующих пленок также является не причиной, а следствием процесса. Пленки, несомненно, могут существовать и во многих (но не во всех) случаях электрополировки, но они совершенно не обязательны для осуществления полировки.

Это соображение, на наш взгляд, рационально разрешает несколько затянувшийся спор о природе и значении пленок в процессе электрополировки.

Какова же роль различных факторов электрополировки (природа электролита, плотность тока, температура) в процессе электролитической полировки? Очевидно, все эти факторы регулируют изменение масштабов электрохимического травления поверхности во времени. В соответствующем электролите при повышенной плотности тока и при повышенной температуре быстрее устраняются участки с большой электрохимической неоднородностью.

В экспериментальной части указывалось, что хорошие результаты электролитической полировки прокатанных медных образцов могут быть достигнуты практически на одиннадцатой минуте обработки. К этому же моменту анодный потенциал достигает устойчивых значений. Для отожженных медных образцов положение существенно меняется. Потенциалы их более отрицательны, что подтверждает представление об их большей электрохимической неоднородности. На 11 минуте обработки имеет место скачок потенциала, измеренного при включенном поляризующем токе, но почти в два раза меньший, чем в случае прокатанных образцов. Потенциал при разомкнутой цепи поляризации к этому времени практически почти не изменяется. Для прокатанных образцов скачки потенциалов, измеренные при включенном поляризующем токе и при разомкнутой цепи, совпадают во времени, но имеют существенно различные значения. Близкие к описанным наблюдениям имеют место и для латунных образцов.

Большие скачки потенциалов при включенном поляризующем токе обязаны, очевидно, нарастающей в процессе пленке с повышенным сопротивлением. При измерении потенциала при разомкнутой цепи поляризации эта составляющая исключается. Измеренный в данных условиях потенциал отражает состояние чистой поверхности и происшедшие концентрационные изменения. Следовательно, скачок потенциала, отмеченный на 11 минуте обработки прокатанных образцов, отражает существенное уменьшение электрохимической неоднородности, связанное с выглаживанием поверхности. На отожженных образцах этот скачок отсутствует потому, что выравнивание гетерогенной, электрохимически неоднородной поверхности к этому времени еще не наступило. Но оно наступит несколько позднее, и на 15 минуте уже обнаруживается скачок потенциала.

Таким образом, отмеченные выше представления о том, что пассивность электрополирующейся поверхности определяется ее выравниванием (устранение электрохимической неоднородности) получает еще одно убедительное подтверждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воздвиженский Г. С. Тезисы докладов на совещ. по механизму электролит. полировки металлов. Казань, 1957, стр. 4.
2. Chailin C. Rev. gen. elect. 65, 2, 87 (1956). Цит. по РЖ химия, 23, 72 (1956).
3. Воздвиженский Г. С. ДАН СССР, 59, 1587 (1948); ЖТФ, 18, 403 (1948). Воздвиженский Г. С., Дезидерьев Г. П., Дмитриев В. А. ДАН СССР, 65, 697 (1949).
4. Politicki A., Fischer H. Zeit. Elecktrochem. 56, 326 (1952). Coull E. J., Cohen M. Canad. Jour. Chemistry. 31, 237 (1953). Fischer H., Koch L. Metall. 17/18, 481 (1952).
5. Фрумкин А. Н., Шумилова Н. А. Отчет о командировке в Англию. Академия наук СССР, 1958, стр. 2.
6. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. ЖФХ, 30, 1990 (1956). Бунэ Н. Н., Колотыркин Я. М. ДАН СССР, 111, 1050 (1956). Колотыркин Я. М. Тезисы докл. на совещ. по механизму электролит. полировки металлов. Казань, 1957, стр. 3.
7. Jacquet P. CR. 242, 1990 (1956); Jacquet P. Rev. metallurgie. 54, 663 (1957).
8. Воздвиженский Г. С., Дезидерьев Г. П., Дмитриев В. А. ДАН СССР, 65, 697 (1949). Авторское свидетельство № 8096 от 18 января 1949 г. Известия КФАН СССР, сер. хим. наук, 1, 63 (1950); ЖФХ, 25, 574 (1951).
9. Wojsik Z. Metause (corgos. ind.), 33, 163 (1958). Цит. по РЖ химия. 1, 320 (1959).
10. Кричмар С. И. ДАН СССР, 122, 424 (1958).
11. Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А., Дезидерьев Г. П. ДАН СССР, 120, 101 (1958).
12. Fischer H., Koch L. Metall. 17/18, 481 (1952).
13. Дмитриев В. А., Ржевская Е. В., Христофоров В. А. Известия КФАН СССР, сер. хим. наук, 4, 115 (1957).
14. Poppe H., Spähn H. Metalloberfläche. 10, 358 (1956).
15. Березина С. И., Валеев А. Ш., Воздвиженский Г. С., Гречухина Т. Н., Дезидерьев Г. П. ЖФХ, 29, 237 (1955).
16. Воздвиженский Г. С. Труды 4-го совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, Москва, 1959, стр. 617.
17. Акимов Г. В. Труды совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, Москва, 1953, стр. 105.
18. Lucien C., Andre J. J. Phys. Chem. 57, 701 (1953). Воздвиженский Г. С., Турашев А. И. Изв. КФАН СССР, сер. хим. наук, 375 (1957).
19. Edwards J. J. Electrochem. Soc. 100, 189 (1953).
20. Poppe H., Spähn H. Metalloberfläche. 10, 329 (1956).

В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Принято считать, что каждому участку поляризационной кривой Жаке отвечают определенные структурные изменения поверхности [1—2]. Однако систематических и детальных исследований в этом направлении проведено не было. В настоящей работе поставлена задача восполнить имеющийся недостаток экспериментального материала и более детально изучить структурные изменения металлической поверхности на различных стадиях анодной поляризации.

Получение таких данных поможет решить некоторые вопросы механизма электролитической полировки.

Существенным недостатком обычных приемов получения данных для построения поляризационных кривых при электролитической полировке является малое время поляризации электрода при каждой данной плотности тока. За малое время не успевают установиться стационарные процессы, определяющие характер поляризации, а следовательно, и характер структуры поверхности. С этим, в частности, связан различный вид поляризационных кривых, снимаемых либо по заданным значениям тока, либо по заданным значениям напряжения [3].

Этими же явлениями обусловлена кажущаяся невоспроизводимость результатов при изучении структурных изменений и кажущееся отсутствие переходов в образующихся структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ¹

Методика. Для исследования была использована листовая медь марки М-1. Образцы размером 40×10 мм предварительно отжигались в вакууме при температуре 900° в течение 1 часа.

Электрополировка производилась в ванне объемом 300 мл при температуре $20 \pm 0,5^\circ$. Электролитом служил раствор ортофосфорной кислоты уд. в. 1,51. Катоды и аноды располагались вертикально.

Источником постоянного тока служили щелочные аккумуляторы. Постоянство потенциала поддерживалось с помощью магазина сопротивлений, включенного последовательно с электролитической ячейкой.

Структура электрополированной поверхности изучалась в основном с помощью металлографического микроскопа (увеличение 200). В отдельных случаях применялся электронный микроскоп.

Потенциал поляризации измерялся по отношению к насыщенному коломелевому электроду при помощи катодного вольтметра.

Предварительными опытами было установлено, что продолжительность поляризации при заданном потенциале должна быть не менее 30 мин. Для того, чтобы правильно оценить характер структурных изменений при данном стационарном потенциале, продолжительность электролиза должна быть ~ 3 часа. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 8 часов уже не приводит к новым структурным изменениям поверхности.

Результаты. Типичная поляризационная кривая, полученная в условиях трехчасовой поляризации при каждом значении заданного потенциала, представлена на рис. 1.

Кривая характеризуется наличием ярко выраженного горизонтального участка, отвечающего предельному току. В отличие от кривой Жаке, начало осцилляции всегда предшествует небольшой участок площадки предельного тока и только при потенциале, отвечающем точке С, начинается так называемый осцилляторный процесс.

Различным участкам поляризационной кривой отвечают различные структурные изменения поверхности. На рисунке 2 представлена серия микрофотографий, характеризующих структурные изменения поверхности для рассматриваемого случая анодного растворения меди.

На участке АВ происходит травление с выявлением микроструктуры (рис. 2₁). При потенциале, отвечающем точке В (для данных условий электролиза 0,55 в), достигается предельный ток. На этой стадии поляризации на верхних участках образца происходит выявление микроструктуры (рис. 2₂), тогда как его нижние участки при визуальном наблюдении представляются полированными. При наблюдении этой части поверхности в микроскоп (рис. 2₃) обнаруживаются границы зерен, а тело самих зерен уже не имеет ярко выраженных фигур травления. Характер травления образца не изменяется даже при увеличении продолжительности растворения до 6 часов. При потенциале, отвечающем точке С (0,65 в), вся поверхность анода становится блестящей, но вместе с тем происходит отчетливое выявление границ зерен, а также избирательное растворение тела самих зерен по определенным кристаллографическим направлениям. Такое растворение приводит к возникновению своеобразных фигур травления, напоминающих слои роста, и очевидно по аналогии с катодным процессом они могут быть названы слоями растворения (рис. 2₄, 5). Уже незначительное увеличение указанного потенциала приводит к возникновению осцилляторного процесса. Область осцилляции лежит в интервале потенциалов между точками С и Д.

Во время осцилляции происходит выявление границ зерен и образование слоев растворения (рис. 2₆, 7). После окончания осцилляторного процесса характер разрушения кристаллической структуры

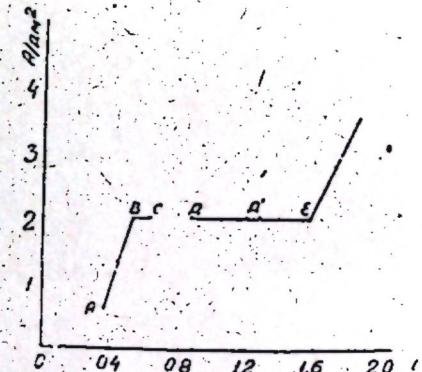


Рис. 1. Поляризационная кривая анодного растворения меди в фосфорной кислоте, построенная по стационарным значениям потенциала.

¹ В экспериментальной работе принимал участие лаб. О. А. Сухорецкий.

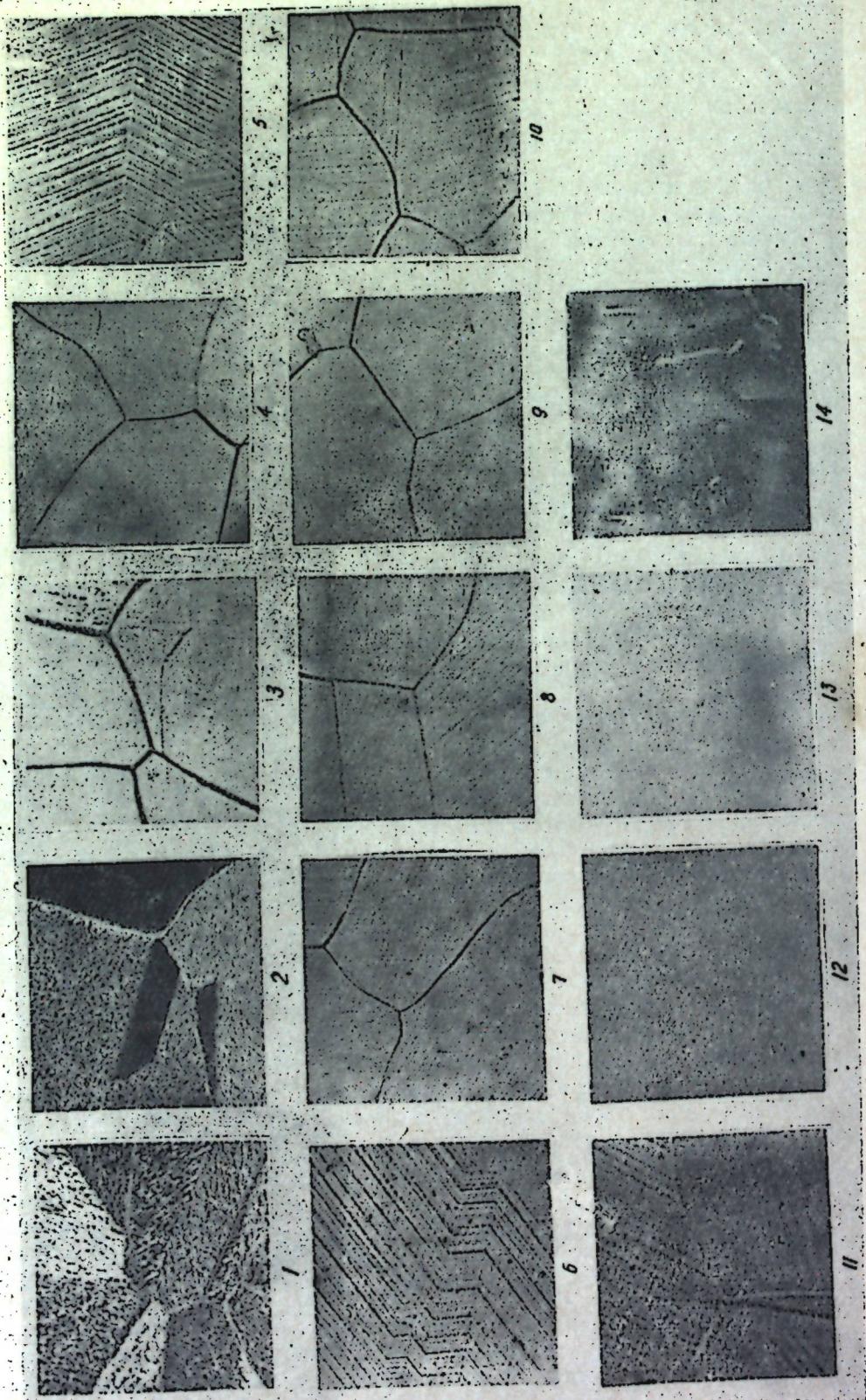


Рис. 2. Структурные изменения поверхности при анодном растворении меди на разных стадиях поляризации. $\times 200$.

существенно не изменяется в интервале потенциалов до участка D' . При потенциале 1,15 в прекращается избирательное растворение границ зерен и остаются заметными только слои растворения (рис. 2₁₂). Дальнейшее увеличение потенциала до 1,25–1,35 в (между точками D') приводит к полному исчезновению не только границ между зернами, но и слоев растворения (рис. 2₁₃). Последующее увеличение потенциала уже не приводит к каким-либо новым изменениям в структуре поверхности, и только при потенциале, отвечающем точке E , начинается газовыделение, которое приводит к возникновению питтинга (рис. 2₁₄). При дальнейшем увеличении потенциала газовыделение становится все интенсивнее и питтинг постепенно уменьшается.

Обсуждение результатов

Из приведенных результатов следует, что поляризационная кривая анодного растворения меди в фосфорной кислоте уд. в. 1,51, построенная по стационарным значениям потенциала, существенно отличается от аналогичной кривой Жаке. Наибольший интерес представляет горизонтальный участок поляризационной кривой. До сего времени считалось, что после достижения предельного тока (точка B) сразу начинается осцилляторный процесс, однако, как видно из приведенных данных, осцилляции предшествует небольшой участок площадки предельного тока (BC). Уже на этой стадии поляризации, особенно перед самым началом осцилляции, наблюдается возникновение блеска по всей поверхности анода с одновременным выявлением границ зерен и слоев растворения. Слои растворения обнаруживаются в интервале потенциалов от точки C до начала истинной полировки (область D'). Электронномикроскопическое исследование

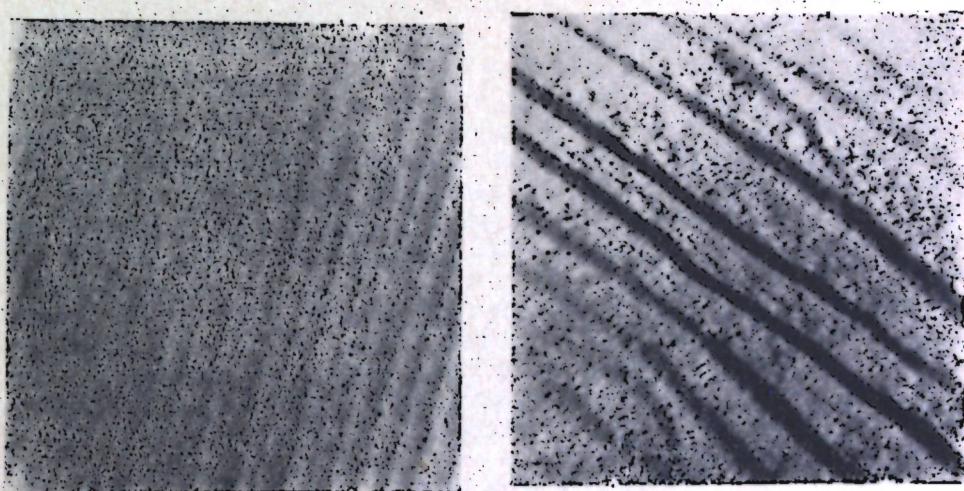


Рис. 3. Структура поверхности образца, полированного при предельном токе (участок C – D) $\times 23000$.

поверхности таких образцов при увеличении в 23000 раз показало, что и в этом масштабе поверхность кристаллитов выполнена слоями растворения (рис. 3). Таким образом, при достижении предельного тока происходит изменение масштабов травления, что является подтверждением электродекристаллизационного механизма разрушения кристаллической решетки металла [4].

В зависимости от ориентации кристаллита по отношению к поверхности образца электродекристаллизационный процесс может привести к образованию различных структур. Так, например, при потенциале 0,9 в (рис. 2_в) на двух соседних кристаллитах наблюдается различное количество слоев растворения. На поверхности некоторых зерен обнаруживаются только единичные линии, а на многих зернах их вообще нет (рис. 2_в). Возникновение слоев растворения связано, очевидно, с наличием такой кристаллографической ориентации, при которой плоскость, обладающая наибольшей или наименьшей скоростью растворения, расположена под небольшим углом к поверхности образца.

Образование блестящей поверхности до начала осцилляции, наличие слоев растворения и выявление границ зерен, как в процессе осцилляции, так и в некоторых пределах изменения потенциала после ее окончания позволяют сделать вывод о том, что явление осцилляции не имеет непосредственного отношения к механизму электрополировки.

Явление осцилляции связано с возможностью протекания нового электрохимического процесса: $\text{Cu} + 2\text{OH}^- = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$. В этот период поляризации на поверхности анода происходит, очевидно, образование адсорбционной пленки окислов, которая и служит причиной осцилляции. Однако этот новый процесс не оказывает влияния на характер разрушения кристаллической решетки металла. Только после достижения значений потенциала поляризации, соответствующих области D^1 , начинается "истинная полировка". В этих условиях поляризационные процессы приводят к полному подавлению избирательного растворения как по границам зерен, так и по отдельным кристаллографическим плоскостям.

Как показали проведенные ранее исследования структуры электрополированной поверхности [5] в субмикроскопическом масштабе, избирательный характер растворения всегда имеет место и всякая электрополированная поверхность имеет своеобразную субмикроскопическую шероховатость. Наличие такой субмикроскопической шероховатости (субмикроструктуры) видно и на рис. 3.

Здесь отдельные слои растворения имеют своеобразный рельеф. Начальная граница "истинной полировки" (область D^1) может изменяться в зависимости от концентрации электролита, положения анода и других факторов, но для каждого конкретного случая может быть найдена очень узкая область потенциалов, отвечающая началу истинной полировки.

При достижении такого потенциала процесс растворения начинает лимитироваться доставкой акцептора (фосфорной кислоты). В этом случае в значительной степени теряются энергетические преимущества отдельных кристаллических элементов поверхности металла и первоочередному растворению подвергаются те места, к которым облегчен доступ акцептора.

В заключение выражаем благодарность проф. Г. С. Воздвиженскому за ценные советы и обсуждение работы.

Выводы

1. Исследованием структурных изменений поверхности меди при ее анодном растворении в фосфорной кислоте показано, что на различных участках горизонтальной части поляризационной кривой характер разрушения кристаллической решетки (в стационарных условиях) различен. Следовательно, вид поляризационной кривой не связан с механизмом электрополировки.

2. Установлено, что возникновение эффекта блеска имеет место до начала осцилляторного процесса. "Истинная полировка" начинается при определенном потенциале (для данных условий электролиза), который определяется исчерпанием активности акцептора в околоанодной зоне электролита.

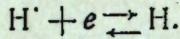
ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Acad. Sci. 202, 402 (1936); Metal Finishing, 47 (5), 48 (1949); 48 (2), 55 (1950).
2. Щиголев П. В. Электролитическое и химическое полирование металлов. Изд. АН СССР. 1959.
3. Федаш П. М., Галушко В. П. Научные записки Днепропетровского госуниверситета. Сборник работ химического факультета. XXXVII. 161 (1951).
4. Воздвиженский Г. С. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 13,28 (1948); ДАН, 59,9 (1948), ЖТФ, 18,403 (1948).
5. Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. и Христофоров В. А. Известия Казанского филиала Академии наук СССР. Серия химических наук, № 4, 115 (1957).

Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина

О ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПЛАТИНОВОГО КАТОДА ПРИ ПРЕДЕЛЬНОМ ТОКЕ ДИФФУЗИИ

В наших предыдущих исследованиях [1] было показано, что по потенциальному катодно поляризуемой платине можно вычислять концентрацию ионов водорода в приэлектродном слое электролита. Для этого необходимо найти, через какой промежуток времени после выключения поляризующего тока электрод приходит к равновесному состоянию, отвечающему процессу



Опытами с вращающимся дисковым электродом удалось показать, что при определенных условиях поляризации равновесие наступает через $3 \cdot 10^{-3}$ сек. после выключения тока и измеренный в этот момент потенциал соответствует концентрации Н-ионов в электролите у катода. Следствием этих определений явилось заключение, что предельному току диффузии в растворах кислот (или, что то же самое, — скачку электродного потенциала) соответствует переход кислого раствора в приэлектродном слое в щелочной; возникновение щелочной реакции электролита у катода следовало объяснить наличием примесей в растворе, не отделимых обычными химическими методами очистки и накапливающихся в ходе электролиза. Легко показать, что весьма незначительное содержание ионов натрия в исходном растворе ($10^{-8} - 10^{-9}$ н.) вполне достаточно для подщелачивания катодного слоя электролита до концентраций $NaOH$ $10^{-4} - 10^{-3}$ н. Между тем каждому, кто занимался тщательной очисткой веществ для приготовления растворов, хорошо известно, насколько трудно удаляются столь незначительные количества примесей и как легко они попадают в раствор и накапливаются в нем.

В реальных условиях электролиза мы всегда имеем дело с растворами, содержащими некоторые количества неизбежных примесей. С наличием их нельзя не считаться, поскольку в ряде случаев они определяют специфику электродных процессов. Если бы оказалось возможным каким-либо методом исключить примеси, то при достижении предельного тока диффузии мы встретились бы с явлением неограниченного возрастания поляризации. В действительности же, как указывает А. Н. Фрумкин [2], при возрастании величины поляризации делаются возможными новые электрохимические процессы. В разбираемом нами случае это — катодное выделение водорода из подщелоченного раствора, когда доставка Н-ионов к электроду не

обеспечивает уже реакцию их разряда и поставщиками разряжающихся протонов становятся молекулы воды.

Если принять, что скачок потенциала при предельном токе связан именно с изменением характера электродной реакции, то мы должны в этом случае наблюдать и соответствующие резкие изменения дифференциальной поляризационной емкости электрода и переходного сопротивления на границе металла—раствор, обусловленные переходом первой фазы электродной реакции во вторую, следствием чего будет изменение количества адсорбированного на платине водорода. Можно, кроме того, заранее ожидать, что скачки емкости и сопротивления будут сниматься, когда будет обеспечен доступ к катоду свежих порций электролита (например, при вращении дискового электрода), поскольку электродная реакция вновь вернется к разряду Н-ионов.

Исходя из этих соображений, мы сочли целесообразным изучить потенциал, поляризационную емкость и переходное сопротивление на границе металла—раствор неподвижного и вращающегося дискового катода при электролизе растворов серной кислоты различных концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциалы черненого платинового электрода определялись при выключенном токе компенсационным методом на высокоомном потенциометре типа ППТВ с зеркальным гальванометром в качестве нуль-инструмента. Компенсационная цепь замыкалась через $3 \cdot 10^{-3}$ сек. после разрыва тока в цепи поляризации. Интервал разрыва тока (до включения компенсационной схемы) проверен с помощью шлейфового осциллографа. Поляризационная емкость и переходное сопротивление определялись с помощью мостика, в индикаторную диагональ которого включен ламповый усилитель с высоким коэффициентом усиления ($\sim 160\,000$). Питание мостовой схемы осуществлялось от генератора типа ЗГ-2А; частота колебания — 2000 Гц. В качестве нуль-инструмента в цепи переменного тока использован катодный осциллограф ЭО-7, синхронизирующее устройство которого оказалось достаточно надежным и удобным при компенсации моста. Для большей устойчивости работы усилителя его питание производилось от стабилизированных источников высокого (300 в) и низкого (6,3 в) напряжения. В целях устранения помех на экране осциллографа, возникающих при вращении электрода, был использован ртутный контакт, вмонтированный в ось мотора. Схема измерительной установки и устройство некоторых ее деталей подробнее описаны в одной из наших предыдущих работ [3]. Растворы приготавливались с соблюдением необходимых мер, обеспечивающих их чистоту.

Перед началом измерений в реакционный сосуд длительное время пропускался водород, прошедший надлежащую очистку. Этим достигалось удаление из электролита растворенного кислорода и насыщение платины водородом до потенциала, соответствующего концентрации Н-ионов в растворе. Затем включался ток поляризации. При каждой плотности тока поляризация проводилась до тех пор, пока не достигалось значение потенциала, мало изменяющееся во времени. Перед каждым измерением доступ водорода в реакционный сосуд прекращался, иначе было очень трудно скомпенсировать мост емкости и сопротивления; после измерения пропускание водорода (строго дозируемое) возобновлялось.

Некоторые результаты измерений потенциала, поляризационной емкости и переходного сопротивления представлены в табл. 1.

Таблица 1

Плот- ность тока, A/dm^2	Потенциал φ^* , поляризационная емкость C и переходное сопротивление R при скоростях вращения (об/мин)							
	0				620			
	φ, δ	$C, \mu\text{Ф/см}^2$	$R \cdot 10^{-2}, \Omega/cm^2$	φ, δ	$C, \mu\text{Ф/см}^2$	$R \cdot 10^{-2}, \Omega/cm^2$	φ, δ	$C, \mu\text{Ф/см}^2$
0,003 н. H_2SO_4								
0	0,144 2,5	14	1,6	—	—	—	—	—
0,035	0,156 2,7	14	1,8	0,150 2,6	12	1,6	0,152 2,6	11
0,070	0,178 3,1	11	1,8	0,178 3,1	11	1,7	0,168 2,9	11
0,105	0,208 3,6	11	1,8	0,190 3,3	11	1,6	0,166 2,9	11
0,175	0,208 3,6	11	1,9	0,180 3,1	11	1,7	0,178 3,1	11
0,263	0,735 12,7	1,7	5,9	0,210 3,6	11	1,7	0,170 2,9	11
0,350	—	2,1	6,1	—	8,9	1,7	—	8,9
0,420	0,785 13,5	2,9	4,8	0,240 4,1	12	1,7	0,212 3,7	11
0,004 н. H_2SO_4								
0	0,136 2,3	16	1,4	—	—	—	—	—
0,070	0,159 2,7	14	1,5	0,180 3,1	14	1,4	0,176 3,0	14
0,140	0,617 10,6	1,4	4,6	0,200 3,4	14	1,4	0,196 3,4	14
0,210	0,660 11,4	1,7	5,1	0,196 3,4	12	1,4	0,200 3,4	12
0,350	0,660 11,4	2,8	4,4	0,238 4,1	13	1,3	0,238 4,1	11
0,525	0,710 12,2	6,0	4,1	—	13	1,3	0,218 3,8	12
0,005 н. H_2SO_4								
0	0,133 2,3	16	1,2	—	—	—	—	—
0,070	0,145 2,5	17	1,2	0,154 2,6	14	1,2	0,150 2,6	14
-0,175	0,162 2,8	17	1,4	0,174 3,0	14	1,1	0,184 3,2	14

* С обратным знаком.

Плот- ность тока, A/dm^2	Потенциал φ^* , поляризационная емкость C и переходное сопротивление R при скоростях вращения (об/мин)							
	0				620			
	φ, δ	$C, \mu\text{Ф/см}^2$	$R \cdot 10^{-2}, \Omega/cm^2$	φ, δ	$C, \mu\text{Ф/см}^2$	$R \cdot 10^{-2}, \Omega/cm^2$	φ, δ	$C, \mu\text{Ф/см}^2$
0,005 н. H_2SO_4								
0	0,263 3,6	14	1,1	—	—	—	—	—
0,350	0,790 13,6	14	1,2	0,230 4,0	8	1,2	0,202 3,5	8
0,525	—	14	1,1	0,262 4,5	11	1,1	0,254 4,4	11
0,700	0,790 13,6	14	1,2	0,310 5,3	14	1,2	0,308 5,3	11
0,01 н. H_2SO_4								
0	0,116 2,0	19	0,61	—	—	—	—	—
0,105	0,138 2,4	—	0,66	0,134 2,3	11	0,62	0,140 2,4	11
0,175	0,140 2,4	14	0,87	0,142 2,4	14	0,62	0,140 2,4	14
0,350	0,536 9,2	21	2,5	0,172 3,0	14	0,59	0,140 2,4	11
0,700	0,646 11,1	21	2,7	0,166 2,9	11	0,65	0,150 2,6	11
1,05	0,730 12,6	7,0	2,1	0,200 3,4	11	0,68	0,168 2,9	11
0,004 н. H_2SO_4								
0	0,136 2,3	16	1,4	—	—	—	—	—
0,070	0,159 2,7	14	1,5	0,180 3,1	14	1,4	0,176 3,0	14
0,140	0,617 10,6	1,4	4,6	0,200 3,4	14	1,4	0,196 3,4	14
0,210	0,660 11,4	1,7	5,1	0,196 3,4	12	1,4	0,200 3,4	12
0,350	0,660 11,4	2,8	4,4	0,238 4,1	13	1,3	0,238 4,1	11
0,525	0,710 12,2	6,0	4,1	—	13	1,3	0,218 3,8	12
0,005 н. H_2SO_4								
0	0,133 2,3	16	1,2	—	—	—	—	—
0,070	0,145 2,5	17	1,2	0,154 2,6	14	1,2	0,150 2,6	14
-0,175	0,162 2,8	17	1,4	0,174 3,0	14	1,1	0,184 3,2	14

Эти результаты подтверждают все ранее сделанные предположения. Для случая неподвижного электрода при достижении предельного тока одновременно со скачком потенциала наблюдается скачок переходного сопротивления и резкий спад емкости. С повышением концентрации кислоты повышается предельное значение плотности тока, и в строгом соответствии с этим перемещаются скачки емкости и сопротивления. При предельном токе приэлектродный слой электролита, содержащий во много раз меньшее количество водородных ионов, характеризуется более высоким омическим сопротивлением; емкость в этих условиях значительно ниже исходной, что необходимо поставить в связь с изменением характера адсорбционных процессов. При дальнейшем повышении плотности тока, не приводящем уже к существенному росту поляризации, адсорбционные процессы постепенно приходят к равновесию в новых условиях. Одновременно происходит своеобразное концентрирование щелочи в приэлектродном слое. Емкость обнаруживает тенденцию к росту, омическое сопротивление — к снижению.

* С обратным знаком.

Необходимо подчеркнуть, что это повышение емкости и снижение переходного сопротивления после достижения предельного тока отчетливо наблюдается в условиях, когда усиливающееся выделение водорода препятствует формированию устойчивого приэлектродного слоя.

Обеспечение доступа к катоду свежего электролита снимает скачки потенциала, емкости и сопротивления. При вращении диска мы наблюдаем это явление совершенно отчетливо. И если в некоторых случаях электродный потенциал при высоких плотностях тока не удается вращением привести достаточно близко к исходным значениям, то это следует, видимо, отнести за счет недостаточной скорости вращения; при применении больших скоростей делается очень трудной компенсация мостика в цепи переменного тока.

Трактовка предельного тока диффузии как явления, связанного с изменением состава приэлектродного раствора и, следовательно, с перестройкой электродного процесса, относится к случаю электролиза кислых растворов; если придерживаться этих взглядов, то следует ожидать, что при электролизе растворов щелочей в аналогичных условиях поляризации скачки потенциала, емкости и сопротивления наблюдаться не будут. Проверке этого положения, а также сравнению величин емкости платинового катода в щелочных растворах и в растворах кислот за предельными значениями тока посвящена наша дальнейшая работа.

Предварительные данные, полученные с учетом специфического характера спада перенапряжения в щелочах, указывают на то, что скачки потенциала, емкости и сопротивления на кривых, снятых в щелочных растворах, действительно отсутствуют.

Выводы

1. В разнообразных условиях электролиза растворов серной кислоты скачку катодного потенциала при предельном токе диффузии соответствуют скачки поляризационной емкости и переходного сопротивления.

2. С скачком потенциала при предельном токе диффузии связан с изменением состава приэлектродной жидкости и прежде всего — с резким понижением концентрации водородных ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дезидерьев Г. П., Березина С. И. Известия Казанского филиала АН СССР, сер. хим., вып. 3, 41 (1957).
- Дезидерьев Г. П., Березина С. И. Труды четвертого съезда по теоретической и прикладной электрохимии, Москва, 1959, стр. 672.
2. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иоффе З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, Москва, 1952, стр. 67.
3. Дезидерьев Г. П., Березина С. И., Горбачук Г. А. Труды съезда по механизму электролитической полировки металлов, Казань, 1959, стр. 99.

Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина, Г. А. Горбачук

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ОКИСЛЕННОГО СЛОЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕДИ

Электролитическое полирование меди осуществляется обычно в концентрированных (5—16 M) водных растворах фосфорной кислоты в условиях предельного тока диффузии. При этом на аноде одновременно протекают два процесса: ионизация атомов металла и разряд кислородсодержащих анионов. Последний процесс может привести к образованию окисла на поверхности металла в том случае, если этот окисел не будет растворяться быстрее, чем нарастать.

Мнения исследователей по вопросу о возможности образования окисленного слоя при электрополировании металла различны. Выказываются суждения как об обязательном образовании окисных пленок, так и о полном их отсутствии.

Н. П. Федотьев и С. Я. Грилихес [1] по измерениям емкости и переходного сопротивления на границе раздела металл—раствор пришли к выводу об образовании на поверхности полирующихся меди и никеля пассивных окисных пленок. А. В. Фортунатов и А. В. Финкельштейн [2] считают, что образующиеся в качестве промежуточного продукта при условиях предельного тока однозарядные ионы кислорода приводят к появлению окисла меди, который затем растворяется в фосфорной кислоте.

С. И. Кричмар, Л. А. Шапунов и В. П. Галушко [3] обнаружили два максимума емкости на кривой потенциал—емкость при анодном растворении меди в 10-молярном растворе фосфорной кислоты. Они констатировали появление твердой фазы на аноде при равенстве скоростей образования и отвода продуктов реакции от анода (область первого максимума) и высказали предположение о возможности возникновения окисного слоя в области второго максимума.

А. И. Турашев [4] на основании анализа кривых анодного заряжения меди в растворах фосфорной кислоты считает одной из стадий окислительного процесса образование засыпи меди; задержку на кривой заряжения, соответствующую образованию окисленного слоя, можно, по наблюдениям автора, увеличить или сократить введением в электролит окислителей или восстановителей.

Вильямс и Барретт [5] исследовали пленки, образующиеся на медном аноде, с помощью электронографического метода. По их наблюдениям возможно образование окислов и фосфатов; при прекращении анодной поляризации пленки растворяются в фосфорной

кислоте. Зембура и Михалик [6] считают, что электрохимическое растворение меди идет через промежуточное образование окисных слоев. В их работе изучались также различные условия обтекания металла раствором (вращающийся анод); этим изменялось соотношение скоростей растворения и окисления металла.

В. И. Лайнер [7], исследуя сцепление гальванических осадков с электрополированной основой (медь, никель), констатировал продолжение структуры основы в растущем осадке и на этом основании пришел к выводу об отсутствии окисных пленок на электрополированной поверхности. К таким же точно выводам пришел Аллей [8] на основании электронографического исследования поверхности электрополированных медных образцов. Отсутствие окислов на электрополированной поверхности меди на основании электронографических данных констатировали и другие авторы [9, 10].

П. В. Щиголев [11] придерживается того мнения, что образование адсорбционных пленок кислорода более вероятно, чем фазовых окислов. П. Жакэ считает, что возможность образования пассивных слоев или участков на поверхности металла определяется характером электролита в большей степени, чем условиями анодной поляризации. Окисленные слои автор относит к категориям загрязнений поверхности, не имеющих отношения к электродному процессу.

То обстоятельство, что одни исследователи обнаруживают на электрополированной поверхности продукты окисления металла, а другие не находят их, является, видимо, следствием двух причин: 1) пленки, если они образуются, имеют незначительную толщину, и некоторые методы их обнаружения (напр., исследования осаждения металлов на электрополированную поверхность) оказываются недостаточно чувствительными; 2) при прекращении поляризации идет довольно быстрое растворение окислов в полирующем электролите.

Наиболее надежными должны оказаться результаты исследований, проведенных над одними и теми же объектами с помощью разных методов (измерение поляризационной емкости в процессе анодного растворения и при катодной поляризации анодно-обработанных образцов; снятие кривых катодного заряжения электрополированной поверхности меди; изучение процесса анодного растворения при различных гидродинамических режимах; электронографический контроль).

В нашей работе мы и воспользовались для решения поставленной задачи несколькими методами исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были исследованы электродный потенциал, емкость и переходное сопротивление на границе металл—раствор неподвижного и вращающегося дискового медного анода в растворах фосфорной кислоты. Было изучено изменение поляризационной емкости медных образцов по стадиям их полировки (измерения проводились в условиях катодной поляризации); сняты кривые катодного заряжения образцов, прошедших различные этапы полировочного процесса, и для случаев, где констатировалось наличие пленки окислов, проведены электронографические определения.

Материалом для исследования служила прутковая и листовая медь с содержанием 99,96% Cu (данные электроанализа).

Опыты с вращающимся дисковым электродом были предприняты для изучения закономерностей процесса электрохимического растворения при различных режимах обтекания поверхности металла жидкостью, когда толщину диффузионного слоя можно регулировать изменением скорости вращения. Электродом служил торец медного

прутика, укрепленного на стальной оси и обточенного до диаметра 6,00 мм. Боковая поверхность электрода изолирована напрессовкой втулки из органического стекла, которая затем обточена по наружной поверхности в подшипниках, в которых во время измерений вращается электрод. Таким образом, в электролитическом процессе участвует только торцевая поверхность диска. Электрод помещен в 11,35 M раствор фосфорной кислоты, предварительно электролитически насыщенный медью. Медный катод находится в другом сосуде, соединенном с анодным отделением при помощи сифона. Электрод сравнения при определении потенциала — насыщенный каломельный — присоединен к системе через промежуточный сосуд. Платиновая спираль, покрытая чернью, служит вспомогательным электродом при определении емкости.

Емкость и переходное сопротивление определялись на мостике переменного тока с ламповым усилителем и электронным осциллографом в индикаторной диагонали. Источником переменного тока служил генератор звуковой частоты ЗГ-2А. Определения емкости велись при частоте 2000 гц. Определение потенциалов производилось компенсационным методом на высокомоментном потенциометре ППТВ; компенсационная цепь замыкалась как при неразомкнутой цепи поляризации, так и в момент размыкания поляризующего тока, через $3 \cdot 10^{-3}$ сек. после разрыва цепи.

Измерения велись следующим образом. Сначала для каждой заданной плотности тока определялись установившиеся значения потенциала, емкости и сопротивления при неподвижном электроде, затем — при каждой из четырех скоростей вращения анода (1400, 1800, 2600 и 3400 оборотов в минуту) в порядке их возрастания.

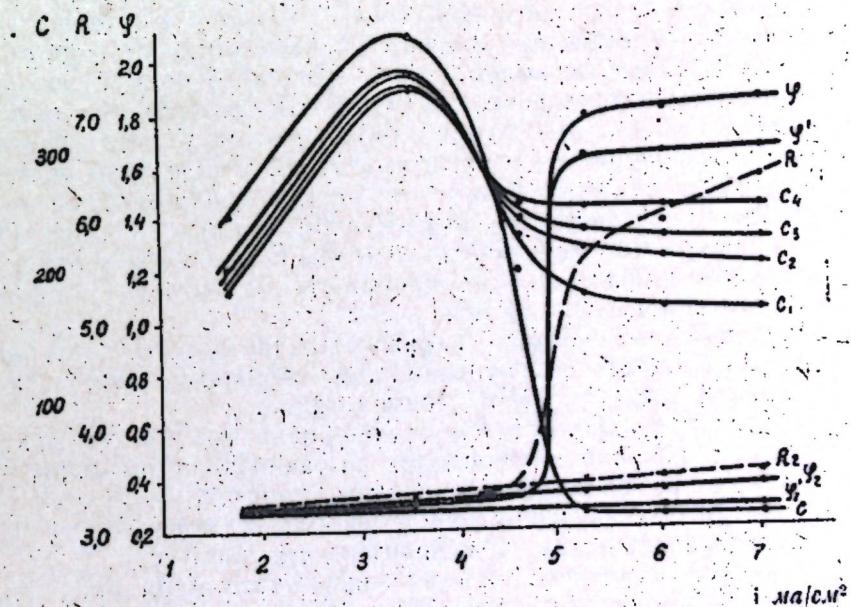


Рис. 1.

Результаты измерений потенциала Φ , емкости C и переходного сопротивления R представлены на рис. 1. Здесь Φ обозначает потенциал неподвижного электрода при неразомкнутой цепи поляризации, Φ^1 — потенциал неподвижного электрода в момент размыкания тока, Φ_2 и Φ_2^1 — то же при вращении анода (разница в величинах потенциала при различных скоростях вращения невелика, и здесь для

простоты приводятся усредненные значения). R и R_2 обозначают соответственно переходное сопротивление ($\text{ом}/\text{см}^2$) на границе металла—раствор для неподвижного и вращающегося электродов. C — емкость ($\mu\text{ф}/\text{см}^2$) неподвижного электрода, а C_1 , C_2 , C_3 и C_4 — емкость электрода при указанных выше возрастающих скоростях вращения.

Разница между значениями φ , измеренными под током, и значениями φ^1 , соответствующими моменту разрыва поляризующей цепи, содержит в себе омическую составляющую потенциала. Эта разница в области плотностей тока, не достигающих предельного значения, составляет 15–25 милливольт; при плотностях тока, превышающих предельные значения, она достигает 160 мв для неподвижного электрода и 60–66 мв для вращающегося.

В момент достижения предельного тока на неподвижный электрод переходное сопротивление R скачком изменяется от 3 до 6 $\text{ом}/\text{см}^2$; при вращении электрода одновременно отодвигаются в сторону более высоких значений скачок потенциала и скачок переходного сопротивления. Изменение этих величин при вращении электрода становится почти линейным, как и следует ожидать в области плотностей тока, не достигающих предельных значений.

Иначе выглядит изменение емкости. При достижении предельного тока диффузии на неподвижный электрод емкость резко падает также и в том случае, когда мы придаём электроду вращательное движение; это падение тем меньше, чем выше скорость вращения диска. Следовательно, при неподвижном электроде в области предельного тока диффузии происходят такие изменения, которые затем не снимаются полностью при вращении; емкость отражает изменения, на величине потенциала они не сказываются. Можно предположить, что это явление связано с возникновением тонкого окисленного слоя на поверхности металла, причем часть поверхности остается свободной от этого слоя; мы имеем здесь, очевидно, дело с локальным пассивированием металлической поверхности, размещение активных и пассивных участков на которой определяется кристаллографической характеристикой этой поверхности. В этом случае потенциал электрода будет отвечать состоянию наименее благородной составляющей такой гетерогенной поверхности, а емкость определится степенью заполнения поверхности окислом и толщиной этого окисла (если в грубом приближении не принимать во внимание концентрационные изменения в жидкости).

Аналогичный ход кривых, отражающих изменение потенциала, емкости и переходного сопротивления, мы наблюдали также в растворах фосфорной кислоты других концентраций.

В процессе электролитической полировки изменяется величина поверхности электрода — происходит выравнивание шероховатости, а это не может не сказаться на величине емкости; при этом следует учесть, что фактор выравнивания (уменьшения) поверхности влияет в том же направлении, что и окислительный процесс.

Постепенное изменение рельефа поверхности меди при электролитической полировке изучалось нами электронномикроскопическим методом, и результаты этого исследования изложены в другом месте [13]. В плане данной работы для учета изменения величины поверхности по стадиям электрополировочного процесса мы сделали серию измерений емкости при таких условиях, когда почти полностью исключается влияние окисленных слоев — измерения емкости велись в условиях катодной поляризации образца после длительного восстановления окисленного слоя. При этом восстановительный процесс проводился в таких условиях, чтобы изменение характера изучаемой

поверхности (отражательная способность, электронномикроскопическая картина) было минимальным. Предварительными опытами было установлено, в областях каких плотностей тока при катодной поляризации образца емкость меньше всего изменяется с изменением потенциала; в этой области потенциалов велись измерения емкости на образцах, прошедших различные стадии электролитической полировки. Образцы предварительно подвергались катодной поляризации в 1 н. растворе K_2SO_4 или 1 н. растворе H_3PO_4 в течение 30 минут (установлено, что за это время емкость при неизменной плотности тока делается почти постоянной). Затем при нескольких значениях электродного потенциала определялась величина емкости при частоте 2000 Гц. Для образца, протравленного в 10%-ном растворе персульфата аммония, емкость при потенциале минус 0,320 в¹ оказалась 30,5 $\mu\text{ф}/\text{см}^2$ (соответственно при потенциале минус 0,400 в — 29,0 $\mu\text{ф}/\text{см}^2$), образец после трехминутной электрополировки дает уже сниженные значения емкости, которые затем, с увеличением продолжительности электрополирования, еще несколько снижаются, и для поверхностей, полированных в течение 100 минут, емкость составляет 18,8–19,1 $\mu\text{ф}/\text{см}^2$ при потенциалах минус 0,360–0,400 мв. Следовательно, если принять, что изменение емкости, измеренной в этих условиях, отражает в основном изменение величины поверхности, то из этих опытов можно заключить, что в результате 100-минутного полирования протравленных образцов истинная поверхность уменьшается приблизительно на 30%. Почти те же результаты даёт измерение емкости образцов в 1 н. растворе H_3PO_4 . Увеличение переходного сопротивления на границе электрод—раствор тоже почти на 30% (от 1,8 до 2,3 $\text{ом}/\text{см}^2$) при одинаковых условиях катодной поляризации образцов (потенциал, плотность тока, предварительное 30-минутное катодное восстановление окислов) также указывает на уменьшение истинной поверхности полированного образца по сравнению с исходным состоянием — протравливание в персульфате.

Изменение емкости при достижении предельного тока в процессе электрополирования меди в фосфорной кислоте, как это видно из рис. 1, составляет значительно большую величину, чем 30%; емкость уменьшается примерно в 10 раз. Такое изменение не может быть объяснено изменением рельефа (уменьшением шероховатости); оно обусловливается, видимо, перестройкой электродной реакции и в связи с этим, возможно, возникновением окисленного слоя. Для того, чтобы установить прямым опытом, идет ли образование окисленного слоя в процессе электрополирования и в какой мере скорость этого процесса (по сравнению со скоростью электрохимического растворения) зависит от потенциала и от времени анодной поляризации, была проделана серия опытов снятия кривых катодного заряжения поверхности образцов, обработанных при разных режимах анодного растворения.

Предварительно были сняты поляризационные кривые анодного растворения меди в фосфорной кислоте, насыщенной медью, при вертикальном расположении плоского анода с целью установления границ области предельного тока; потенциалы определялись как при неразомкнутой цепи поляризации, так и в момент выключения поляризующего тока. При определениях φ по первому способу горизонтальный участок кривой при данных условиях электролиза (содержание меди в электролите — 4,8 г/л, содержание фосфорной кислоты —

¹ Значение потенциала определялось при разомкнутой цепи поляризации; замыкание компенсационной схемы производилось через $3 \cdot 10^{-8}$ сек. после выключения поляризующего тока.

1113 г/л) находится между значениями потенциала 0,650 и 1,800 в. В этой области потенциалов и производилась в дальнейшем подготовка образцов для снятия кривых катодного заряжения.

Образцы, проправленные в течение 4 минут в растворе персульфата аммония, подвергались затем электролитической полировке в течение 11, 30, 45 и 100 минут при потенциале 0,90 в (ток регулировался таким образом, чтобы в течение всего процесса потенциал не изменялся более чем на ± 5 мв); затем образец извлекался из ванны, быстро промывался и погружался в 1 н. раствор H_3PO_4 для снятия кривой катодного заряжения.

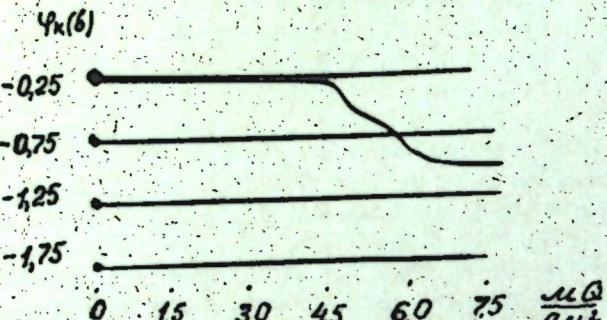


Рис. 2.

такой вид, как на рис. 2.

Поскольку нельзя считать, что толщина окисленного слоя одинакова на всей площади образца (неравномерность отчетливо выделяется, например, при электронографическом исследовании), мы не делаем сейчас попыток вычислить толщину слоя по длине горизонтального участка на кривой заряжения. Кроме того, при не очень малых токах заряжения потенциал электрода быстрее достигает значения, соответствующего катодному выделению водорода, чем полностью восстанавливается окисленный слой. И все же, несмотря на эти ограничения, мы можем проследить, как изменяется состояние поверхности в смысле ее окисленности на различных стадиях электрополирования. Количество пропущенного электричества при потенциале, соответствующем восстановлению закиси меди (начальный горизонтальный участок кривой заряжения), в известной мере определяет интенсивность окислительного процесса при электрополировке. Данные, характеризующие зависимость между продолжительностью анодной обработки и количеством электричества, идущего на восстановление окисленного слоя¹, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время анодной поляризации, мин.	Количество электрич., мк/см ²
11	0,60
30	0,80
45	1,15
100	2,40

¹ Плотность тока при снятии кривой катодного заряжения равнялась 0,2 мА/см².

Как видно, с увеличением продолжительности электрополирования увеличивается количество электричества, идущее на восстановление окисленного слоя.

Для решения вопроса о соотношении скорости окисления и растворения металла в зависимости от того, при каком потенциале осуществляется электрополирование, была поставлена серия опытов, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Потенциал анода, в	К-во электричества, мк/см ²
0,70	1,38
0,75	1,19
0,80	1,00
0,90	0,79
1,15	0,79
1,38	0,32
1,80	0,12

В этой серии опытов кривые катодного заряжения снимались после 30-минутной анодной обработки; плотность тока при снятии кривых заряжения составляла 0,2 мА/см². Из этих данных можно заключить, что окислительный процесс идет интенсивнее при потенциалах, соответствующих начальному участку площадки предельного тока.

Электронографическое исследование электрополированной поверхности¹ показывает наличие слоя закиси меди (рис. 3) во всех тех случаях, когда другими методами обнаруживается течение окислительного процесса. Более подробно эта часть работы будет изложена в другом сообщении.



Рис. 3.

Выводы

1. Исследованы потенциал, емкость и переходное сопротивление на границе металл—раствор для случая электрохимического растворения меди в H_3PO_4 при предельном токе диффузии; сделано заключение об образовании окисленного слоя на поверхности электрополированного металла.

2. Изучены кривые катодного заряжения электрополированной меди; установлено, что толщина окисленного слоя возрастает с увеличением времени полирования и уменьшается с возрастанием анодного потенциала (в пределах площадки предельного тока). Электронографическое исследование подтверждает наличие слоя закиси меди на электрополированной меди.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Г. С. Воздвиженскому за ценные советы, высказанные им при обсуждении данной работы.

¹ Электронографическое изучение проведено Ю. И. Созиновым, которому авторы выражают свою признательность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотьев Н. П., Грилихес С. Я. Журнал прикл. хим., 30, 643 (1957).
2. Фортунатов А. В., Финкельштейн А. Ф. ДАН СССР, х. с., 30, 823 (1953).
- Фортунатов А. В., Гурвич Н. М. Ученые записки Саратовского гос. университета, 42, 9 (1955).
- Кричмар С. И., Шапуров Л. А. и Галушко В. П. ЖФХ., 30, 1452 (1956).
- Турашев А. И., Воздвиженский Г. С. ДАН СССР, 114, 358 (1957).
- Williams E. C., Waggett M. A. J. Elektrochem. Soc., 103, 363 (1956).
- Zembura Z., Michalik W. Bull. Acad. polon. sci. Cl. 3, 5, 1073 (1957).
- Zembura Z. Ruczn. Chem., 33, 429 (159).
- Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов. Москва, стр. 37, 1947.
- Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальванистии. М., 1953.
- Allen J. A. Trans. Farad. Soc. 48, 273 (1952).
- Frisby H. C. A. 43, 4960 (1949).
- Finch. Proc. Third. Intern. Conference on Elektrodeposition. London, 1947, p. 43.
- Щиголев П. В. Электрохимическое и химическое полирование металлов. Москва, 1959, стр. 10.
- Jacquet P. Metal Finishing, 47, 61 (1949).
- Жаке П. Электролитическое и химическое полирование. Москва, 1959, стр. 14.
- Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А., Дезидерьев Г. П. ДАН СССР, 120, 101 (1958).

В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская

ОСЦИЛЛЯТОРНЫЙ ПРОЦЕСС И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ

Электролитическая полировка по своему существу является исключительно сложным процессом, что обусловлено влиянием большого числа различных факторов на его течение. В зависимости от свойств полируемого металла и применяемого электролита роль этих факторов не постоянна. Это является причиной того, что для объяснения механизма процесса сглаживания и возникновения блеска поверхности предлагается несколько точек зрения.

Детальное обсуждение существующих теорий дано в обширной литературе по этому вопросу [1].

Обратим внимание только на некоторые положения, которые, по-видимому, имеют наибольшее значение.

Выравнивание и глянцевание поверхности неразрывно связаны с двумя процессами:

1) образованием у поверхности анода сравнительно тонкого вязкого слоя электролита, состоящего из продуктов анодной реакции;

2) образованием тонкой пленки на поверхности анода, которая, очевидно, обуславливает возникновение глянца.

Вопрос о природе образующейся пленки является дискуссионным.

Согласно одним данным пленка представляет собой соединения окисного типа и является фазовой, по другим данным здесь образуются пленки адсорбционного типа. Предполагается также существование солевых пленок.

Образование пленок на поверхности металла в рассматриваемом случае связано с предварительным накоплением продуктов анодного растворения в окрестности зоны электролита. Это подтверждается следующими экспериментами.

Мы измеряли потенциал медной неполяризуемой проволоки, которая была вмонтирована в медный анод так, что ее поверхность находилась в плоскости анода. Было установлено, что с изменением поляризации анода происходит изменение и потенциала индикаторного электрода, однако это изменение продолжается только до момента скачка потенциала анода. Дальнейшее изменение потенциала поляризуемого электрода уже не сопровождается изменением потенциала индикаторного электрода. Если принять, что потенциал индикаторного электрода обратим по отношению к ионам меди в приэлектродном слое электролита, то оказывается, что наблюдаемое

изменение этого потенциала (80 мв) соответствует повышению концентрации ионов меди в этом слое по сравнению с исходной более чем в 400 раз. Тем не менее повышение концентрации меди у анода все же не может быть причиной скачкообразного изменения потенциала. Такое изменение может быть вызвано скачкообразным повышением сопротивления приэлектродного слоя или возникновением какой-то пленки на поверхности электрода.

Непосредственную связь со скачкообразным изменением сопротивления имеет так называемый осцилляторный процесс, т. е. периодическое изменение напряжения и силы тока.

Нами была предпринята попытка изучить это явление при анодной поляризации меди в растворах фосфорной кислоты.

Предварительными опытами было установлено, что в том случае, когда поверхность катода была много больше поверхности анода (1 : 150), изменение напряжения на клеммах ванны определяется преимущественно анодной поляризацией и поэтому характер изменения потенциала анода и напряжения совершенно идентичен. Это дает возможность при осциллографическом исследовании процесса фиксировать не изменение потенциала, а изменение напряжения и силы тока.

При изучении осцилляторного процесса оказалось более целесообразным применять потенциометрическую схему включения с возможным малым сопротивлением внешней цепи. В этом случае легко подобрать такой режим, при котором осцилляторный процесс можно поддерживать продолжительное время.

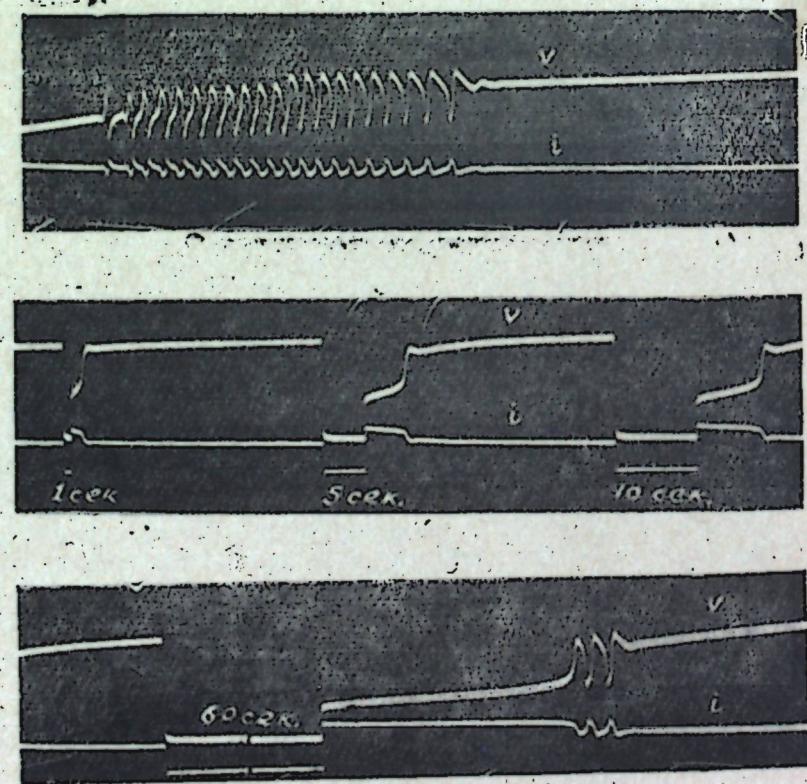


Рис. 1. Влияние перерывов тока на осцилляторный процесс.

Электролит H_3PO_4 , уд. вес 1,5.

“— без перерыва тока;

“— перерыв тока 1 сек.; 5 сек.; 10 сек.;

“— перерыв тока 60 сек.”

Влияние перерывов тока на осцилляторный процесс

При анодной поляризации горизонтально расположенного электрода в фосфорной кислоте уд. в. 1,5 при начальной плотности тока $2,9 \text{ а/дм}^2$ в течение первых 4 минут происходит постепенное увеличение напряжения, что связано с накоплением продуктов растворения у поверхности анода, после этого начинается осцилляторный процесс (рис. 1, а). Продолжительность его, при данных условиях опыта около 60 сек.; напряжение в этот период колеблется в пределах 0,40–0,85 в. На этой стадии процесса начинается электрополировка. После прекращения осцилляторного процесса устанавливается стационарный режим электрополировки без газовыделения.

Если после установления стационарного режима электрополировки прервать ток, наблюдается следующее (рис. 1, б и в).

После перерыва тока, равного 1 сек., на кривой изменения напряжения можно отметить два участка: первый — пологий, отмечающий медленное увеличение напряжения, второй — крутой, указывающий на быстрый рост напряжения. После 5 и 10 сек. перерыва тока соответственно увеличивается период медленного роста напряжения, не оказывая заметного влияния на второй период. Во всех трех случаях стационарный режим устанавливается без предшествующего осцилляторного процесса. После 60 сек. перерыва уже наблюдается кратковременный осцилляторный процесс.

Интересно отметить, что даже в том случае, когда насыщение продуктами растворения околоанодной зоны доведено до выпадения твердых фосфатов, всегда имеет место период медленного подъема напряжения, даже тогда, когда перерыв тока был меньше 1 сек.

Наличие медленного подъема напряжения на таких осциллограммах связано с какими-то концентрационными изменениями в околоанодной зоне электролита.

Так как при горизонтальном положении анода, находящегося к тому же в углублении, диффузия продуктов анодного растворения затруднена, казалось бы, что кратковременный перерыв тока не должен сопровождаться последующим заметным накоплением этих продуктов около анода. Однако присутствие на кривой напряжения небольшого участка с малым углом наклона, свидетельствует, очевидно, о накоплении каких-то продуктов. Возможно, что здесь имеет место образование малоустойчивых промежуточных продуктов растворения. Вероятно, что наличие медленного подъема на кривой напряжения обусловлено истощением околоанодной зоны электролита акцептором — фосфорной кислотой.

Влияние температуры и концентрации электролита на осцилляторный процесс

Электролитом служила фосфорная кислота уд. в. 1,1; 1,2; 1,4; 1,5, которая предварительно “прорабатывалась” при электролизе с медными анодами. Опыты проводились с вертикальными анодами при температуре электролита 20, 40, 70 и 90 градусов.

Влияние температуры электролита на осцилляторный процесс особенно отчетливо выявляется в фосфорной кислоте уд. в. 1,1 и 1,2.

В фосфорной кислоте уд. в. 1,1 при температуре 20 градусов продолжительность каждого единичного колебания равна 16 сек. В течение первых 8 сек. происходит медленное увеличение напряжения, после этого имеет место скачкообразное увеличение напряжения. После того, как напряжение достигнет максимальной

величины, в течение последующих 8 сек. происходит медленный спад напряжения, за которым следует резкое падение напряжения (рис. 2, а).

Напряжение и плотность тока изменяются в пределах 980—1020 мв и 13,5—11,5 а/дм². Повышение температуры приводит к сокращению продолжительности периодов колебаний. При 40° для того же электролита он равен 6 сек., причем характер осцилляторного процесса существенно изменяется (рис. 2, б). При температуре 70° и 90° продолжительность подъема и спада напряжения резко сокращается (рис. 2, в, г, д). Так, при 90° продолжительность каждого колебания уже равна 0,1 сек. вместо 16 сек. при 20°, т. е. скорость колебаний увеличивается в 160 раз.

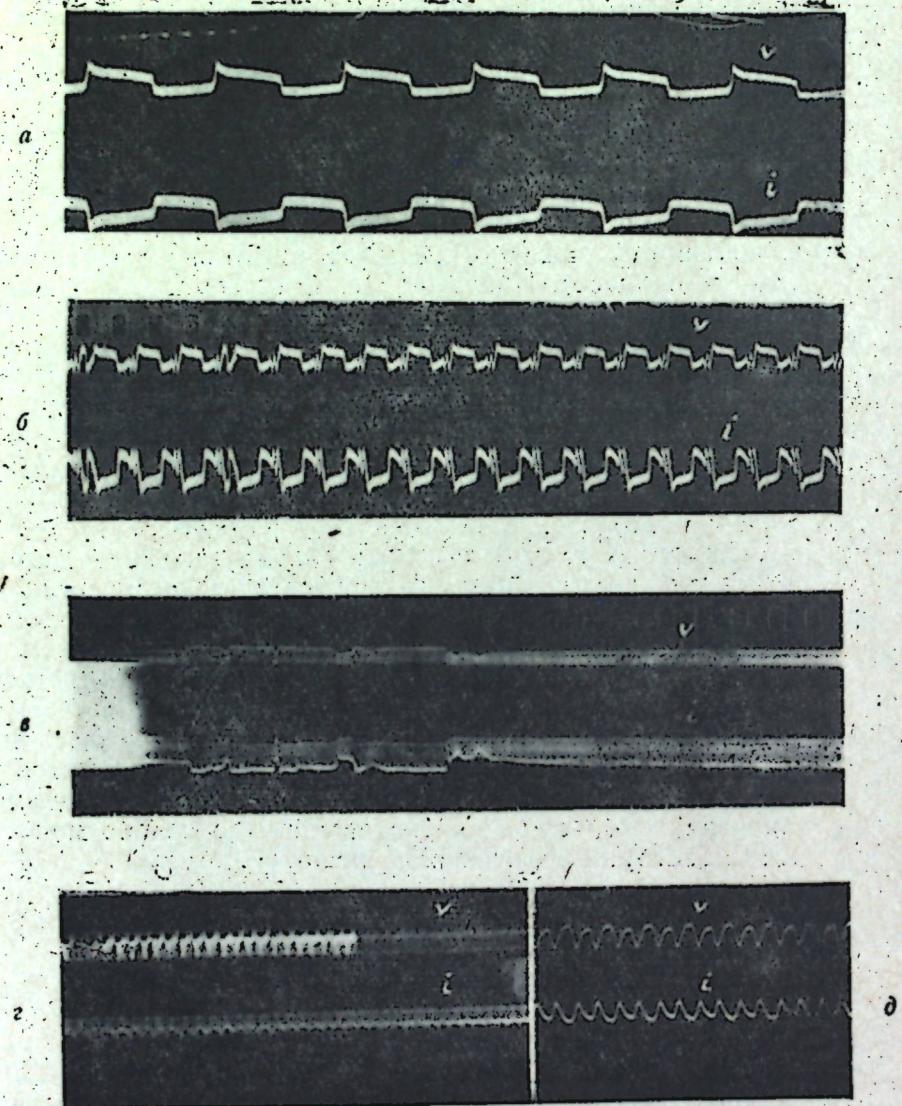


Рис. 2. Влияние температуры электролита на осцилляторный процесс.

a. $t = 20^\circ$
б. $t = 40^\circ$
в. $t = 70^\circ$
г. $t = 90^\circ$

Электролит H_3PO_4 , уд. вес 1,1.

Скорость движения ленты 1 мм/сек.

д. $t = 90^\circ$
Скорость движения ленты 25 мм/сек.

Аналогично протекает осцилляторный процесс и в фосфорной кислоте уд. в. 1,2 (рис. 3, а, б, в, г).

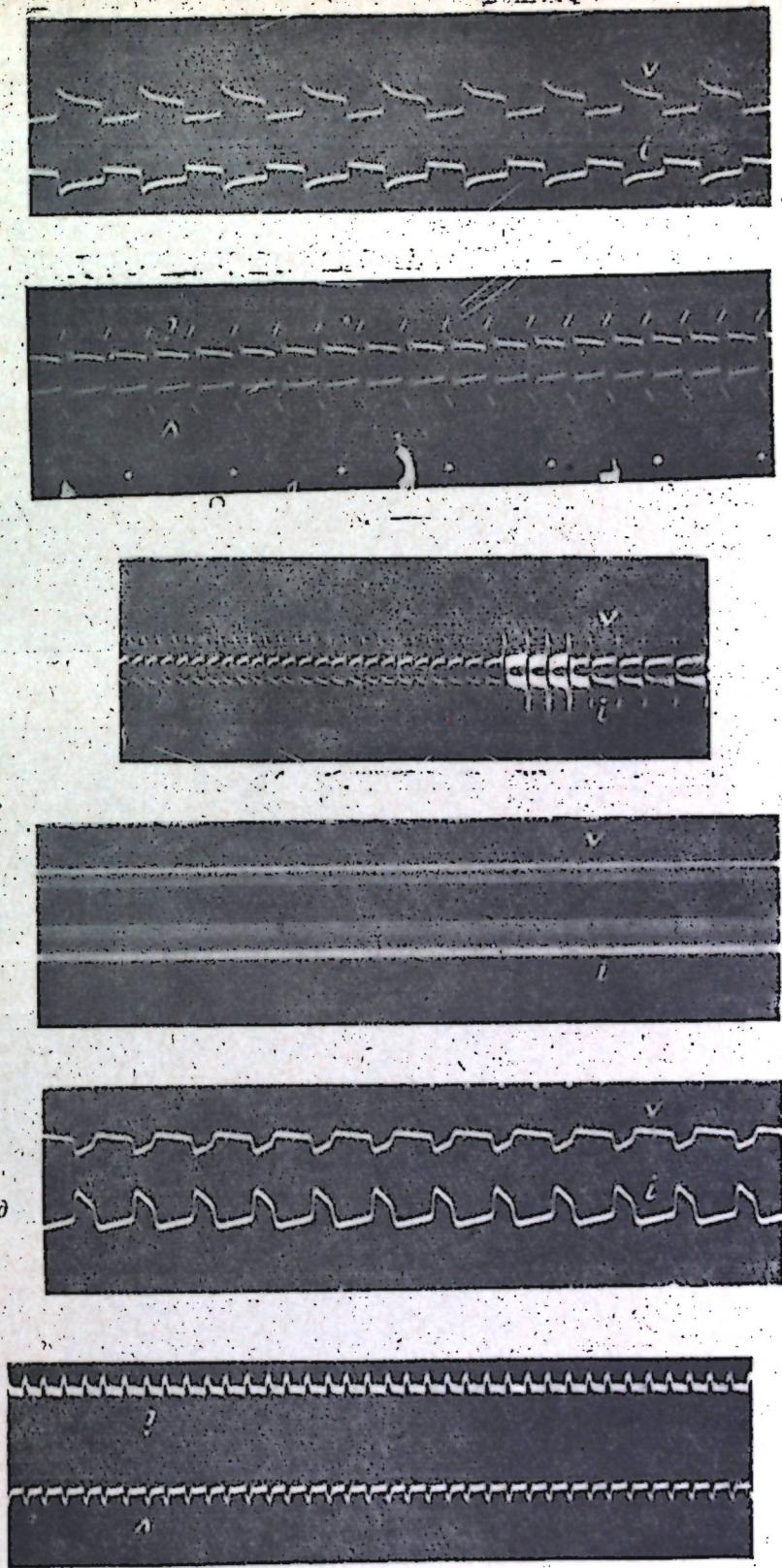


Рис. 3. Влияние температуры электролита на осцилляторный процесс.

а. $t = 20^\circ$
б. $t = 40^\circ$
в. $t = 70^\circ$
г. $t = 90^\circ$

Электролит H_3PO_4 , уд. вес 1,2. Скорость движения ленты 25 мм/сек.

Скорость движения ленты 1 мм/сек.

д. $t = 90^\circ$. Электролит H_3PO_4 , удельн. вес 1,2 + 30 г/л CrO_3 . Скорость движения ленты 1 мм/сек.

С увеличением температуры частота колебаний возрастает. Съемка при скорости движения ленты 25 мм/сек позволяет зафиксировать отдельные стадии каждого колебания (рис. 3, д).

В фосфорной кислоте уд. в. 1,4 и 1,5 осцилляторный процесс имеет другой характер. При температуре 20° частота колебаний увеличивается. В кислоте уд. в. 1,4 продолжительность одного колебания равна 2 сек., а в кислоте уд. в. 1,5 она равна 1 сек. С повышением температуры частота колебаний увеличивается. В фосфорной кислоте уд. в. 1,5 в результате повышения температуры с 20° до 90° продолжительность единичного колебания сокращается в 5 раз: от 1 колебания в сек. при 20° до 5 колебаний при 90° (рис. 4, а, б, в, г).

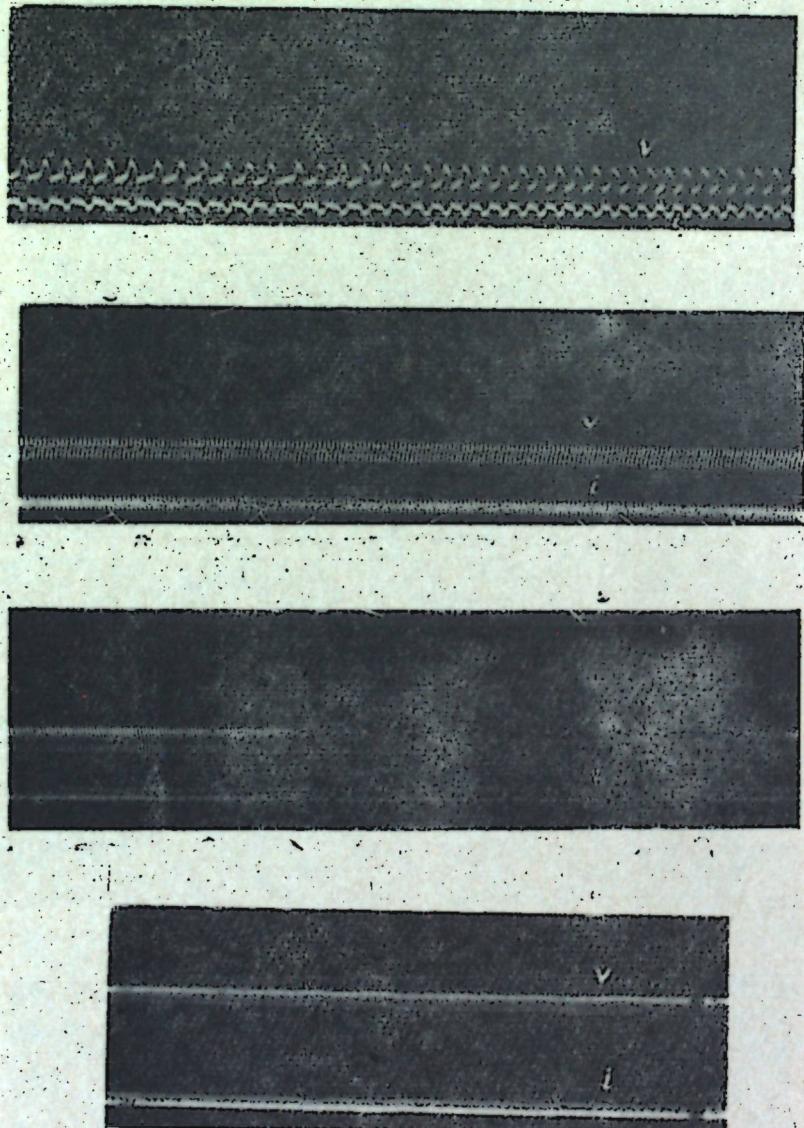


Рис. 4. Влияние температуры электролита на осцилляторный процесс.

- | | |
|------------|---|
| a. t = 20° | Электролит H_3PO_4 , уд. вес 1,5.
Скорость движения ленты 1 м/сек. |
| b. t = 40° | |
| c. t = 70° | |
| d. t = 90° | |

Таким образом, характер осцилляторного процесса зависит как от температуры, так и от концентрации кислоты; с увеличением температуры и концентрации кислоты частота колебаний возрастает.

Существенное влияние на осцилляторный процесс оказывает присутствие в электролите окислителя. При добавлении в электролит хромового ангидрида в количестве 30 г на литр фосфорной кислоты уд. в. 1,2 при температуре 20° осцилляторный процесс имеет частые периоды колебаний напряжения и тока (рис. 3, е). При содержании 100 г хромового ангидрида в литре электролита осцилляторный процесс вообще не наблюдается.

Результаты, полученные при электролизе в присутствии окислителя, позволяют считать, что возникновение осцилляторного процесса связано с образованием окисных соединений на поверхности металла.

Течение осцилляторного процесса нам представляется так.

После того как потенциал анода достигнет значения, при котором на поверхности анода образуется пленка, сопротивление резко возрастет, сила тока соответственно уменьшится, это приведет к преобладанию диффузионных процессов, подошедшие ионы фосфорной кислоты будут растворять пленку, ее сопротивление с растворением уменьшается, соответственно с этим постепенно уменьшается напряжение. В момент полного растворения пленки происходит резкое падение напряжения; происходящее одновременно с этим резкое увеличение силы тока вновь приводит к истощению активности электролита околоанодной зоны. В этот период происходит медленный рост напряжения, а затем его скачок, и цикл повторяется вновь.

Тот факт, что период медленного спада напряжения увеличивается с разведением кислоты, очевидно, свидетельствует о том, что околоанодная зона электролита истощается ионами кислоты, а не молекулами воды, так как в противном случае период медленного спада напряжения должен быть больше в концентрированной кислоте.

Увеличение скорости диффузионных процессов с повышением температуры приводит к увеличению частоты колебаний. Характерным является то, что прежде всего сокращается период медленного спада напряжения, который связан с процессом диффузии кислоты через жидкую околоанодную пленку. Это особенно заметно в фосфорной кислоте уд. в. 1,2.

Интересным является вопрос о том, имеет ли образующаяся пленка фазовый характер или адсорбционный. По-видимому, есть больше оснований предполагать образование пленки адсорбционного типа.

Если бы образующаяся в процессе электрополировки пленка имела фазовый характер, поверхность электрополированного металла имела бы мельчайшие фигуры травления. Известно, что окисление по различным кристаллическим направлениям происходит с различной скоростью. Это особенно четко можно наблюдать в процессе термического окисления при пониженном давлении кислорода. Этим способом, как известно, пользуются иногда для выявления микроструктуры металла. Очевидно, аналогично должен идти процесс образования фазовой пленки во время электрополировки. Однако микроскопическое исследование электрополированной поверхности не позволяет обнаружить какие-либо закономерные фигуры травления даже при увеличении в 23 000 раз [3].

Следует, однако, заметить, что электрополированная поверхность поликристаллической меди и монокристаллов имеет своеобразную субмикроскопическую шероховатость. Это указывает на то, что растворение металла в субмикроскопических масштабах происходит избирательно. Эта избирательность, по-видимому, может быть связана с наличием в металле той или иной кристаллографической ориентации [4].

В силу того, что адсорбционная пленка имеет ничтожно малую толщину (очевидно, несколько атомных слоев), образующиеся "фигуры травления" не могут быть обнаружены современными средствами исследования структуры поверхности.

В масштабах, доступных исследованию, очевидно, следует считать, что в процессе электролитической полировки благодаря исчерпанию химической активности электролита в оклоанодном слое H_2PO_4^- и образованию на поверхности металла адсорбционной пленки окислов создаются условия полного подавления избирательного растворения различных кристаллических элементов поверхности.

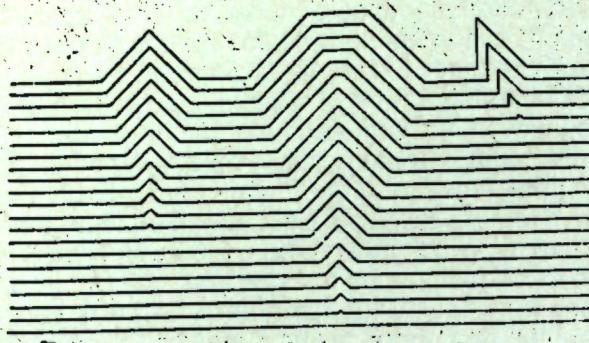


Рис. 5.

В том случае, когда микровыступы выполнены более активными кристаллическими элементами, преимущественное растворение их еще больше облегчается.

В настоящее время, по-видимому, нет необходимости противопоставлять различные точки зрения на механизм электрополировки. В зависимости от свойств электролита и обрабатываемого металла наибольшая роль может принадлежать либо одним, либо другим факторам, но все они в конечном итоге призваны обеспечить наиболее полное подавление структурного травления в микроскопическом масштабе.

ЛИТЕРАТУРА

- Попилов Л. Я. Электролитическая полировка металлов, Машгиз, 1947. Попилов Л. Я. Технология электрополирования металлов, Машгиз, 1953. Лайнер В. И. Электрополировка и травление металлов. 1947. Tegart W. J. The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in research and industry. London, 1956.
- Дмитриев В. А. ЖПХ, т. XXVII, № 8, 891 (1954).
- Дмитриев В. А., Ржевская Е. В., Христофоров В. А. Изв. КФАН СССР, серия химических наук, № 4, 115 (1957).
- Воздвиженский Г. С., Дезидерьев Г. П., Дмитриев В. А. ЖФХ, 25, 547 (1951).

О. И. Авдеева, В. А. Дмитриев

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее [1—4] нами был описан специфический случай анодного растворения алюминия в электрополированном электролите при малых плотностях поляризующего тока. Специфика заключалась в высоком анодном выходе металла по току (превышающем 100%), появлении в оклоанодной зоне продуктов восстановления электролита Cr^{3+} и выделении вторичного алюминия на аноде.

В настоящем сообщении рассматривается растворение алюминия в одном из компонентов фосфорно-хромового электролита — в фосфорной кислоте.

В литературе имеются данные по растворению алюминия в фосфорной кислоте невысоких концентраций (до 20%) [5]. В нашем исследовании изучена область высоких концентраций фосфорной кислоты, соответствующих ее процентному содержанию в фосфорно-хромовых электролитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анодное и химическое растворение алюминия производилось в фосфорной кислоте различных концентраций (30, 50, 60, 65, 80, 90% вес.). Анодная и катодная зоны электролита были разделены пористой фарфоровой перегородкой. Анодная зона представляла собой пористый фарфоровый тигель с пришлифованным к нему обратным холодильником. Объем раствора в каждом опыте — 100 мл. Все измерения производились при свободном доступе воздуха, без перемешивания, при температурах 20, 40, 60 и 80° С. Электролитическая ячейка находилась в терmostате, обеспечивающем постоянство температуры с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Анодное растворение проводилось при плотности тока 0,1 и 1 A/dm^2 . Анодный выход металла по току и скорость саморавнения определялись весовым методом с применением медного кулометра.

Потенциалы измерялись с помощью катодного вольтметра А4-М2. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный электрод. Измерение потенциала производилось через каждые 10 секунд (в первую минуту), затем через 30 сек. и через 1 минуту. В каждой серии поставлено 3—4 параллельных опыта.

Для исследования использовался ленточный алюминий марки А00, из которого были изготовлены образцы размером 2×2 см. Обезжиривание образцов производилось пастой из тринатрийфосфата с последующей промывкой водой и спиртом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования растворения алюминия в фосфорной кислоте различных концентраций при температурах 20, 40, 60 и 80° С. Как следует из приведенных кривых, с увеличением концентрации и температуры фосфорной кислоты скорость саморастворения алюминия увеличивается.

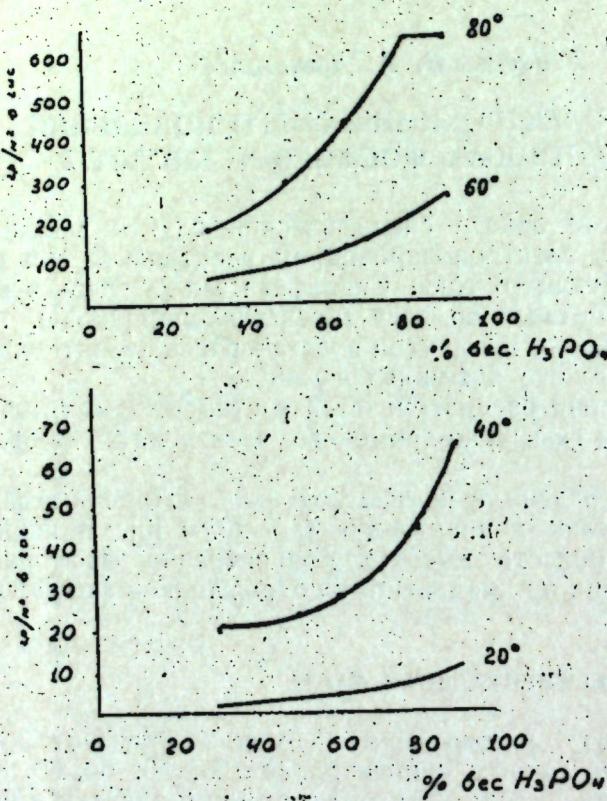


Рис. 1. Зависимость скорости саморастворения алюминия от концентрации фосфорной кислоты.

рения алюминия, о чем можно судить по результатам, приведенным в табл. 1.

Из данных таблицы следует, что анодная поляризация значительно уменьшает скорость саморастворения алюминия в фосфорной кислоте, а в некоторых условиях (плотность тока 1 A/dm² при температуре 20°) саморастворение металла практически отсутствует. Анодный выход металла по току может значительно превышать 100%. Это связано с тем, что анодное растворение алюминия в этих условиях сопровождается саморастворением металла. В отсутствие саморастворения анодный выход металла по току не достигает 100%.

При температуре 20 и 40° газовыделение начинается через 1—3 минуты после погружения образца в фосфорную кислоту, при 60 и 80° — тотчас после его погружения. В концентрированной фосфорной кислоте (90%) при 80° поверхность алюминия глянцуется, во всех остальных случаях она становится матовой.

Наложение поляризующего тока вызывает некоторые изменения на процесс растворения алюминия в фосфорной кислоте. Внешне это проявляется в том, что при температуре 20° алюминий приобретает глянцевую поверхность при плотности тока 1 A/dm², в других условиях поверхность имеет матовый вид.

Наложение тока существенно изменяет скорость саморастворе-

ния алюминия, которое имеет место при наложении поляризующего тока, связано, очевидно, с тем, что под влиянием поляризации уменьшается активная поверхность электрода.

При изучении статического потенциала алюминия в фосфорной кислоте нами было замечено, что кривые изменения потенциала во времени имеют специфическую форму, которая характерна для большой области концентраций H₃PO₄.

Таблица 1

Разностный эффект при анодной поляризации алюминия в фосфорной кислоте

№ п/п	Концентрация H ₃ PO ₄ , % вес	Условия растворения		Анодный выход металла по току, %	Растворение при анодной поляризации, g/dm ² час			Растворение в отсутствие поляризации, g/dm ² час	Разностный эффект, g/dm ² час
		Т-ра, °С	Плотность тока, A/dm ²		Время, мин.	Общее растворение металла	Растворение за счет прохождения тока по кулонометру		
1	65	20	0,1	30	165,0	5,25	3,0	2,25	6,34
2	90	20	0,1	30	331,5	11,25	3,25	8,00	11,03
3	30	20	1,0	30	91,3	31,0	34,0	—	1,94
4	65	20	1,0	30	93,8	32,25	34,2	—	6,34
5	80	20	1,0	30	91,7	28,50	31,2	—	6,79
6	90	20	1,0	30	91,3	31,0	33,7	—	11,03
7	30	80	0,1	3	4061,4	12,4	2,5	109,9	182,06
8	65	80	0,1	3	8484,4	270,0	2,5	267,5	435,86
9	80	80	0,1	3	11784,0	375,0	2,5	372,5	642,76
10	90	80	0,1	3	10518,0	297,5	2,5	295,0	642,76
11	30	80	1,0	3	377,2	117,5	30,0	87,5	182,06
12	65	80	1,0	3	650,6	230,0	35,0	195,0	435,86
13	80	80	1,0	3	1346,7	400,0	32,5	367,5	642,76
14	90	80	1,0	3	827,5	272,5	32,5	240,0	642,76

Было изучено изменение потенциала алюминия во времени в растворах фосфорной кислоты различных концентраций при температурах 20, 40, 60 и 80° С. Результаты представлены на рис. 2.

При 20—40° (а в 30 и 50%-ной фосфорной кислоте — и при 60°) на кривых потенциал — время имеется минимум, при 60 и 80° минимум отсутствует, а имеется лишь резкий скачок потенциала в электроположительную сторону в первые минуты измерения.

Появлению минимума на кривых потенциал — время и резкому скачку потенциала сопутствует образование на поверхности алюминия плотной белой пленки. В тех случаях, когда минимум отсутствует, образование пленки наблюдается сразу после погружения образца в кислоту. Пленка является продуктом анодного растворения алюминия.

Величина потенциала алюминия в исследуемых растворах фосфорной кислоты при комнатной температуре достигает приблизительно $-0,45V$; затем, с течением времени, потенциал изменяется сначала в отрицательную, затем в положительную сторону. При 80° потенциал алюминия имеет величину порядка $-0,65V$, а затем в течение небольшого промежутка времени он изменяется в положительную сторону, и, достигая примерно $-0,5V$, далее не изменяется.

орах
цего
сущ-
нала
енки

т фи-
етоды
1958),
ерен-
ского
ил А.
СССР
ллов.

Известно [6], что нормальный электродный потенциал алюминия равен $-1,66V$. Обычно на алюминии и его сплавах имеется защитная пленка, которая повышает потенциал до $-0,5V$; механическое удаление пленки в кислых и нейтральных растворах приводит к смещению потенциала в отрицательную область.

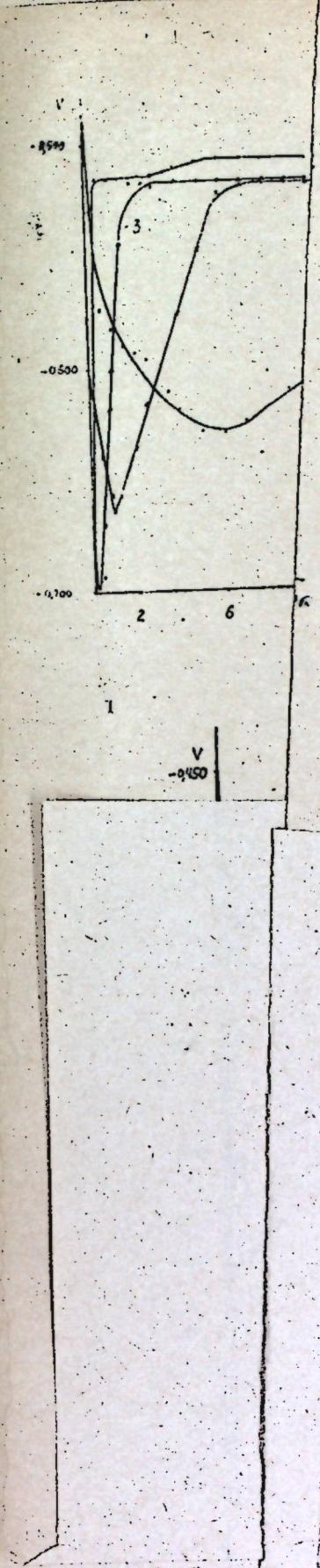
Описанное выше изменение потенциала алюминия во времени связано, очевидно, с наличием двух процессов — растворения под действием фосфорной кислоты первичной окисной пленки на алюминии и образования на поверхности алюминия малорасторимых продуктов, изолирующих поверхность. Оба эти процессы оказывают на величину потенциала противоположное влияние.

При погружении алюминия в кислоту начинается химическое растворение первичной окисной пленки. Снятие пленки приводит к увеличению поверхности анодных участков, к уменьшению анодной поляризации и, следовательно, к смещению потенциала в более отрицательную область; одновременно увеличивается скорость растворения. Благодаря увеличению скорости растворения алюминия через некоторое время достигается предел растворимости продуктов растворения и они начинают покрывать поверхность металла. Плотная пленка продуктов анодного растворения изолирует частично поверхность, вследствие чего увеличивается поляризация, что и приводит к смещению потенциала в более положительную область.

Аналогичный случай специфического изменения потенциала алюминия во времени наблюдали Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог [7] при растворении алюминия в растворах фтористого натрия.

Изменение формы кривых потенциал—время с концентрацией H_3PO_4 и температурой связано с изменением скорости протекания этих противоположно действующих процессов. Об увеличении скорости растворения алюминия в растворах фосфорной кислоты с увеличением температуры и концентрации можно судить по данным рис. 1. При температуре 80° растворение первичной окисной пленки происходит настолько быстро, что не может быть обнаружено по изменению потенциала ни в одном из исследованных растворов H_3PO_4 . При 60° растворение первичной окисной пленки происходит с меньшей скоростью, поэтому в 30 и 50%-ной фосфорной кислоте (рис. 2, а и б) на кривых потенциал—время намечается небольшой минимум.

Изложенные экспериментальные данные позволяют полагать, что как анодное, так и химическое растворение алюминия в фосфорной кислоте проходит по механизму, принципиально отличающемуся от механизма растворения алюминия в фосфорной кислоте в присутствии окислителя (хромового ангидрида). Химическое растворение алюминия в фосфорно-хромовом электролите практически не имеет места, а при наложении тока наблюдается отрицательный разностный эффект, который обусловлен частичной ионизацией металла в форме низковалентных ионов [1—3]. Химическое растворение алюминия в фосфорной кислоте сопровождается разрушением первичной окисной пленки и обильным газовыделением. При наложении поляризующего тока скорость саморасторовения алюминия в фосфорной кислоте сильно уменьшается, то есть имеет место положительный разностный эффект. Уменьшение скорости саморасторовения металла при наложении поляризующего тока, очевидно, связано с тем, что под влиянием поляризации уменьшается активная поверхность электрода.



Выводы

1. Изучено электрохимическое поведение алюминия в растворах фосфорной кислоты. Показано, что при наложении поляризующего тока имеет место положительный разностный эффект.
2. Изучены потенциалы алюминия в фосфорной кислоте в отсутствие поляризующего тока. Показано, что изменение потенциала алюминия во времени связано с растворением первичной пленки окислов и последующим выделением нерастворимых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Авдеева О. И. Журнал физической химии, том 23, в. 8, 1788 (1959).
2. Авдеева О. И., Дмитриев В. А. Электрические и ультразвуковые методы обработки материалов. Доклады на III Всесоюзном совещании, книга 49, № 2 (1958), Ленинград.
3. Дмитриев В. А., Авдеева О. И. Материалы электрохимической конференции. Казань (1954), 44.
4. Дмитриев В. А., Авдеева О. И., Созин Ю. И. Известия Казанского филиала АН СССР, серия хим. наук, настоящий выпуск.
5. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie, 8 Aufl. Aluminium Teil A, Leiferung 2, 1934, s. 396.
6. Томашев Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. Изв. АН СССР (1959), 132.
7. Акимов Г. В. и Палеолог Е. Н. Исследования по коррозии металлов. Труды Инст. физической химии АН СССР, вып. II (1951), 22.

Изве
равен —
пленка,
ление п
нию пот

Опис
связано
действи
минии и
продукт
на вели

При
творени
к увели
ной по
отрица
раство
минии
продукт
металла
частичи
что и
област

Ана
миния
раство

Из
Н₃РО₄
этих г
ности
личени
рис. 1
проис
измен
Н₃РО₄
с мен
лоте (

миним

Из
как а
кисло
механ
сущес
творе
чески
тельн
зацие
раств
руше
При
алюм
имее
скор
тока,
умен

В. А. Дмитриев, О. И. Авдеева, Ю. И. Созин

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ДИСПЕРСНОГО ОСАДКА НА АЛЮМИНИЕВОМ АНОДЕ

Анодное растворение алюминия в электрополированном фосфорнохромовом электролите при сравнительно низких плотностях тока ($0,05-2,0 \text{ A/dm}^2$) и температуре 80° характеризуется своеобразными изменениями поверхности анода: В результате такой обработки алюминиевый анод как бы покрывается слоем серо-черного вещества, напоминающего осадок, который сравнительно прочно удерживается на поверхности анода [1]. При режимах, отвечающих наиболее интенсивному образованию такого "осадка", наблюдается необычно высокий анодный выход металла, достигающий $160-180\%$ [2].

Нами была предпринята попытка выяснить природу образующегося осадка. Его образование, по-видимому, либо связано с избирательным, локальным растворением анода, и тогда осадок не что иное, как часть нерастворившегося анода, либо осадок является продуктом каких-то вторичных процессов.

Опыты проводились на образцах из холоднокатаного и отожженного листового алюминия марки АД1-М1,5. Образцы отжигались при температуре 400° в вакууме в течение двух часов. Такой отжиг обеспечивал полное устранение текстуры.

Образцы с отчетливо выраженной текстурой были получены в результате прокатки нетекстурированного листового алюминия толщиной $1,4 \text{ mm}$ до толщины $0,25 \text{ mm}$. Прокатка производилась в одном направлении в несколько стадий.

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного отожженного и холоднокатаного алюминия, которые показывают наличие текстуры в холоднокатанных и отсутствие ее в отожженных образцах¹.

Анодное растворение алюминия производилось в ванне следующего состава:

фосфорной кислоты	65%
хромового ангидрида	17,5%
воды	17,5%

Анодная плотность тока от $0,1$ до $2,0 \text{ A/dm}^2$. Температура электролита 80°C .

Исследование поверхности алюминия до анодной обработки и после нее производилось на электронографе ЭМ-4. На рис. 2 представлены электронограммы отожженного и холоднокатаного алюминия до анодного растворения.

Как видно из рисунка, электронографическую картину на отражение удается обнаружить после химического травления образцов раствором кислоты (рис. 2, *b* и *c*). Отсутствие характерных полуколец на электронограммах, снятых с нетравленных образцов алюминия

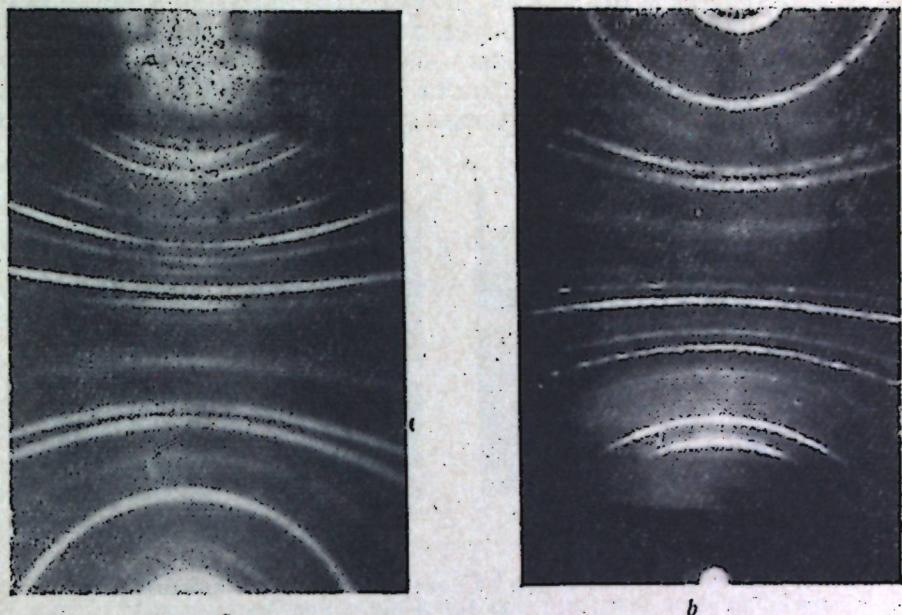


Рис. 1. Рентгенограммы алюминия:
a — холоднокатаного,
b — отожженного.

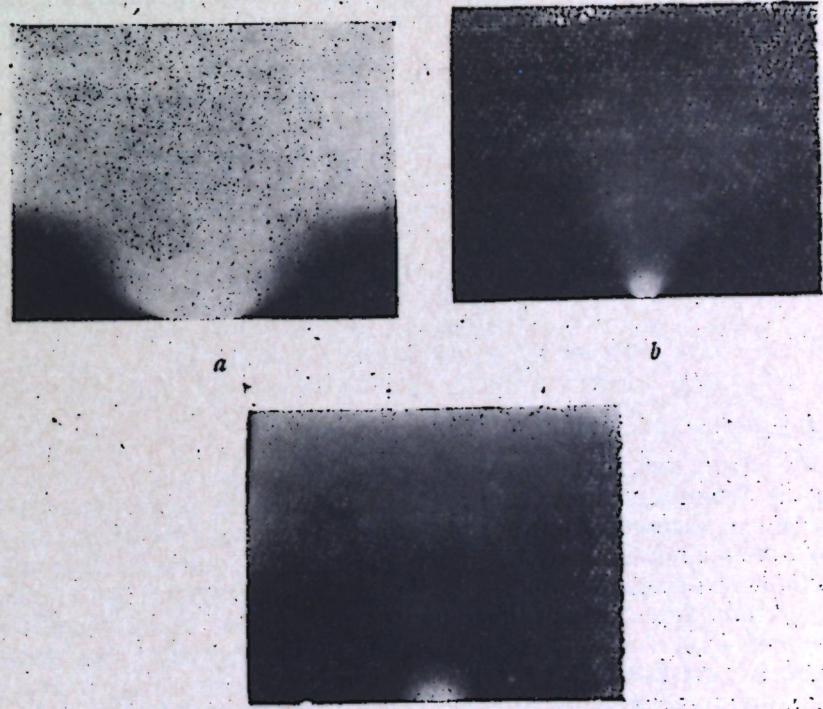


Рис. 2. Электронограммы поверхности алюминия:
a — отожженного (до обработки током),
b — отожженного травленого,
c — холоднокатаного травленого.

¹ Съемка рентгенограмм выполнена научным сотрудником В. А. Христофоровым.

отожженного (рис. 2, a), холоднокатаного и электрополированного (вследствие идентичности с рис. 2, a последние не приводятся), объясняется, по-видимому, образованием на их поверхности аморфной пленки или недостаточно выраженной шероховатостью поверхности. Однако электронограммы 2, b и c, получаются довольно слабыми. Гораздо более яркая картина получается при электронографическом исследовании образцов алюминия, аноднообработанных при низких плотностях тока, когда на поверхности анода образуется серо-черный осадок (рис. 3, a). Электронограммы осадка как с холоднокатаного,

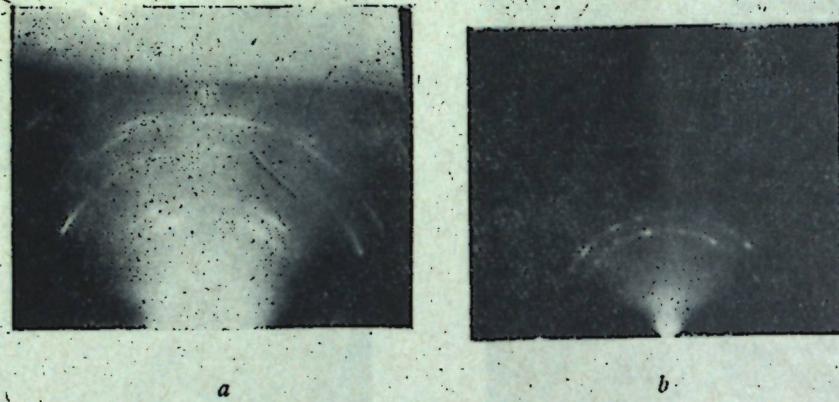


Рис. 3. Электронограмма осадка на поверхности аноднообработанного алюминия (при плотности тока $0,1 \text{ A/dm}^2$ в течение 14 часов):
a — холоднокатаного,
b — отожженного.

так и с отожженного образцов оказываются принадлежащими алюминию (табл. 1), что позволяет полагать, что осадок в большей части состоит из алюминия.

Таблица 1

№	Осадок		Алюминий (табличные данные)	
	I	d	I	d
1	9	2,33	10	2,33
2	9	2,02	9	2,02
3	9	1,426	8	1,429
4	10	1,214	10	1,218

Здесь I — интенсивность по 10-балльной шкале,

d — межплоскостное расстояние в Å.

Высокая точность при расшифровке достигнута благодаря съемке исследуемого вещества одновременно с эталоном (MgO) путем применения комбинированного двойного объекта — клиновидной пластиники, с одной стороны которой находилось, исследуемое вещество, с другой — эталонное. Такая пластинка вводилась острым ребром в электронный луч; и на экране получались одновременно две соответствующие электронограммы [3].

На кольцах электронограммы, снятой с холоднокатаного образца с осадком, имеются отчетливые текстурные максимумы (рис. 3, a). На электронограммах с отожженного образца с осадком кольца не имеют закономерно расположенных максимумов (рис. 3, b). Это свидетельствует о наличии текстуры осадка на поверхности холоднока-

таных образцов и об ее отсутствии на отожженных. Расположение текстурных максимумов на электронограммах с травленой поверхностью алюминия (рис. 2, a) и с образцами с осадком на холоднокатаном алюминии одинаково. Это говорит об одинаковом характере текстуры в обоих случаях.

Поскольку образующийся на поверхности анода осадок имеет сравнительно рыхлое строение, возникает вопрос о том, не принадлежит ли наблюдаемая текстура основе. Для проверки этого предположения были поставлены специальные опыты. На поверхности холоднокатаного алюминия был получен интересующий нас осадок. Электронограмма с поверхности такого образца имела четко выраженные текстурные максимумы (рис. 3, a). Осадок на поверхности образца был осторожно растерт замшей, после чего с этого образца была снята новая электронограмма (рис. 4). Отсутствие текстурных максимумов на кольцах этой электронограммы свидетельствует об отсутствии текстуры, несмотря на то, что на поверхности образца оставался слой осадка. Следовательно, текстура, которая обнаруживается на холоднокатанных образцах с осадком, принадлежит осадку, а не текстурированному подслою (алюминиевому аноду). Последний, по-видимому, оказывает ориентирующее влияние на формирующуюся осадок, вследствие чего осадок приобретает такую же текстуру, что и основа.

На образцах, прокатанных до различной степени деформации, текстура осадка оказывается различной, но в каждом случае тождественной с текстурой прокатки основы. По такой электронограмме, снятой на отражение в поперечном направлении, оказалось возможным определение текстуры прокатки основы, т. е. определение плоскости, параллельной плоскости прокатки, и кристаллографического направления, параллельного направлению прокатки.

Аналогичные закономерности наблюдаются при катодном осаждении металлов, когда при некоторых условиях осаждения имеет место ориентирующее влияние материала катода.

Анодное растворение алюминия при различных плотностях тока дало возможность установить, что на образование текстуры осадка на аноде заметное влияние оказывает плотность тока. Электролиз проводился при плотностях тока $0,1$; $0,3$; $1,0$; $2,0 \text{ A/dm}^2$, причем во всех случаях было пропущено одинаковое количество электричества.

В тех случаях, когда осадок был получен при плотности тока $0,1$ и $0,3 \text{ A/dm}^2$, текстурные максимумы на полуколоцах электронограммы выделялись очень отчетливо (рис. 5, a и b).

При плотности тока $1,0$ и $2,0 \text{ A/dm}^2$ текстурные максимумы выражены значительно слабее, что указывает на уменьшение совершенства текстуры осадка.

Такой результат, по-видимому, обусловлен тем, что при сравнительно высокой плотности тока ориентирующее влияние основы становится менее заметным.

Было также произведено электронографическое исследование осадка на прохождение для того, чтобы установить его состав, исключив возможное влияние основы. Для этого осадок осторожно

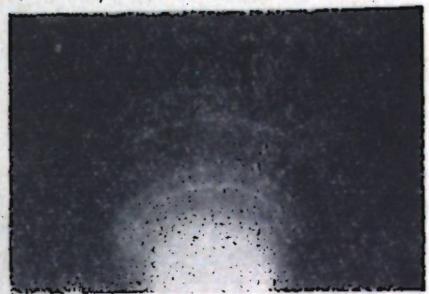


Рис. 4. Электронограмма поверхности аноднообработанного алюминия с механически растертым осадком.

снимался с анода и из него приготавлялся обычным способом образец для съемки на прохождение. Расшифровка такой электронограммы (рис. 6 и табл. 2) позволяет прийти к заключению о том, что образующийся на аноде порошок имеет в своем составе кроме алюминия некоторое количество гексагональной гидроокиси алюминия $\alpha\text{-AlOOH}$ с константами $a = 3,08 \text{ \AA}$ и $c = 4,70 \text{ \AA}$ [4].

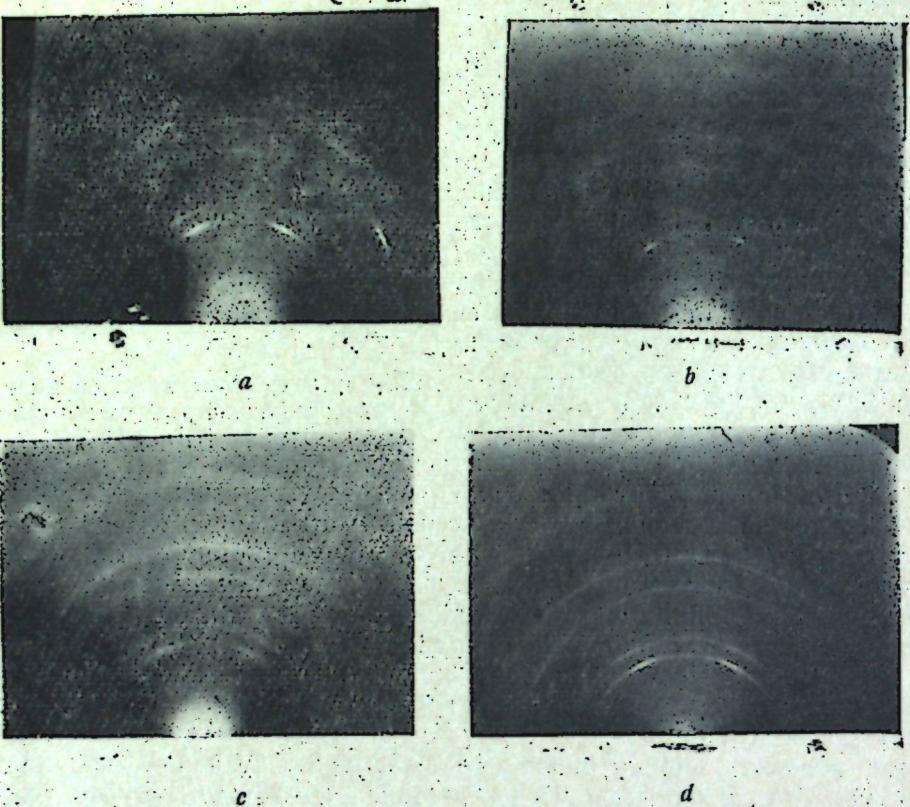


Рис. 5. Влияние плотности тока на текстуру осадка.
a — $0,1 \text{ A/dm}^2$; b — $0,3 \text{ A/dm}^2$; c — $1,0 \text{ A/dm}^2$; d — $2,0 \text{ A/dm}^2$.

миния некоторое количество гексагональной гидроокиси алюминия $\alpha\text{-AlOOH}$ с константами $a = 3,08 \text{ \AA}$ и $c = 4,70 \text{ \AA}$ [4].

Таблица 2

№ пп	Осадок		$\alpha\text{-AlOOH}$ (табл. данн.)		hkl
	J	d	J	d	
1.	7	2,642	сильная	2,649	100
2.	10	1,532	оч. сильная	1,537	110
3.	2	1,326	слабая	1,320	200

Поскольку наличие алюминия было установлено по снимкам на отражение, то для достижения большей точности при расшифровке данной электронограммы линии алюминия были приняты за эталонные и по ним определялась постоянная электронографа $2L\lambda$. Линии алюминия поэтому в таблице не приведены.

Рис. 6. Электронограмма осадка.

Полученные экспериментальные данные отчетливо указывают на присутствие в осадке алюминия и гидроокиси алюминия.

Электронномикроскопическое исследование при увеличении в 39000 раз позволяет обнаружить также кристаллический характер осадка (рис. 7).

Дисперсность осадка чрезвычайно велика, поэтому о его кристаллической структуре можно судить только по наличию отдельных правильно очерченных участков на электронномикроскопическом снимке. Электронномикроскопическим исследованием не удалось обнаружить присутствие различных кристаллических форм. Очевидно, осадок образован одной составляющей — алюминием. Обнаруженная при электронографических исследованиях гидроокись алюминия не представляет собой обособленной фазы; она, по-видимому, покрывает поверхность субмикрокристаллов алюминия. К этому выводу приводит также то обстоятельство, что при съемке на отражение гидроокись не отмечается, а при съемке на прохождение получается яркая электронограмма гидроокиси.

Очевидно, дело в том, что тонкая пленка гидроокиси, покрывающая отдельные, пространственно разделенные кристаллиты, не способна дать дифракционную картину. При съемке на прохождение осадка, снятого с анода, условия иные: на отдельных участках толщина пленки гидроокиси может удвоиться, что благоприятствует получению дифракционной картины.

Химический анализ снятого с анода осадка с применением газовolumетрического метода¹ [5] подтвердил результаты электронографического исследования. В состав осадка входит 86,4% алюминия и 13,6% гидроокиси алюминия.

Поскольку алюминий не выделяется электролитически из водных растворов, образование дисперсного осадка на поверхности анода не может быть связано с работой локальных микрэлементов. Образование такого осадка на поверхности растворяющегося алюминиевого анода могло быть обусловлено двумя причинами: либо это результат локального растворения субмикроскопических участков поверхности анода (осадок первичного происхождения), либо следствие какого-то вторичного процесса, каким может быть процесс так называемого



Рис. 7. Микрофотография осадка (увеличение 39000).

¹ Анализ выполнен Н. П. Аношиной.

диспропорционирования [6], когда осадок образуется за счет распада неустойчивых соединений или ионов. В пользу вторичного образования дисперсного осадка на аноде за счет процесса диспропорционирования говорят некоторые из указанных выше экспериментальных результатов: образующийся осадок воспроизводит текстуру основы ввиду ее ориентирующего действия; совершенство текстуры осадка зависит от плотности поляризующего тока, когда с увеличением плотности тока текстура становится менее совершенной. Такое явление, по-видимому, не должно бы было наблюдаться, если бы этот осадок являлся частицами нерастворившегося анода.

Выводы

1. Анодное растворение алюминия в фосфорно-хромовом электролите при низкой плотности тока сопровождается образованием на поверхности алюминиевого анода дисперсного осадка, воспроизводящего текстуру основы и состоящего из частиц алюминия, покрытых гидроокисью алюминия.

2. Образование такого осадка может быть связано с процессом диспропорционирования неустойчивых промежуточных соединений или ионов.

3. Методом, наиболее подходящим для изучения структуры поверхности анода с осадком и состава осадка, оказался электроно-графический.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдеева О. И., Дмитриев В. А. Электрические и ультразвуковые методы обработки. Доклады на III Всесоюзном совещании. Книга 49, № 1, стр. 3, 1958.
2. Авдеева О. И., Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А. Известия Казанского филиала АН СССР, серия химических наук, № 3, 119 (1957).
3. Созин Ю. И. Кристаллография, 3, вып. 6, 748 (1958).
4. Шишаков Н. А. ЖФХ, XXVI, I, 106 (1952).
5. Берг Л. Г. Количественный фазовый анализ. Изд. АН СССР, (1952).
6. Rajjola E. and Davidson A. W. J. Am. Chem. Soc., 78, № 3, 556 (1956).

А. Ш. Валеев, Т. Н. Гречухина

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Фотогальванический эффект возникает на границе раздела металлический электрод — электролит в тех случаях, когда на поверхности металла имеется пленка из веществ полупроводникового характера (окислов, галогенидов или сульфидов). Он проявляется в изменении тока или потенциала электрода при его освещении и зависит от природы пленки и раствора.

Фотогальванические процессы на различных металлах при их анодной поляризации в условиях кислородного перенапряжения подробно изучал В. И. Веселовский [1]. Он предложил сенсибилизационный механизм фотогальванического процесса.

Изучение фотогальванического эффекта может служить экспериментальным приемом исследования электродных процессов, сопровождающихся образованием фазовых окисных слоев. Наличие эффекта, его знак и величина, спектральная характеристика эффекта и др.— все эти данные могут быть использованы для констатации и идентификации возникающих окисных слоев.

Фотогальванический метод может найти большое применение при исследовании процессов анодного растворения металлов, так как значение и роль окисных слоев, могущих возникать при этом, все еще находятся в состоянии дискуссионного обсуждения.

Однако изучение таких процессов сильно осложняется тем, что здесь одновременно может протекать несколько процессов: растворение металла, окисление металла и растворение окисла.

Кроме того, плотности тока при процессах, имеющих практический интерес, превышают величины фототоков и токов поляризации, применяемых при обычных фотогальванических исследованиях, в тысячи и десятки тысяч раз. Это обстоятельство вызывает необходимость применения в данном случае очень интенсивного света при малых экспозициях.

Для заметной чувствительности фотогальванического эффекта яркость света должна быть тем больше, а экспозиция тем меньше, чем выше плотность тока изучаемого процесса. С другой стороны, фотогальванический эффект связан с электрохимическими процессами, протекающими у электрода. Поэтому скорость фотогальванического процесса должна лимитироваться скоростями этих электрохимических процессов.

В. И. Веселовским и В. И. Гинзбургом [2] при изучении фотогальванического эффекта на анодополяризованном свинце и железе, наряду с обычным фотогальваническим процессом, протекающим сравнительно медленно (секунды или десятые доли секунды), было обнаружено быстрое изменение потенциала электрода при его освещении, протекающее в течение $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ сек. Авторы этот эффект считают чисто физическим явлением.

Нами в основу фотогальванических исследований анодного и химического растворения металлов и их окислов положено изучение этого самого явления, которое, в отличие от обычного фотогальванического эффекта, условно назовем быстрым фотогальваническим эффектом.

Механизм этого явления нами еще не уточнен, однако оно имеет место тоже только при наличии на металле слоя полупроводникового характера.

В качестве моделирования процессов химического и анодного растворения металлов, сопровождающихся возникновением окисных пленок, ниже приводится пример изучения быстрого фотогальванического эффекта при химическом и анодном растворении окислов меди, термически или электрохимически полученных в виде пленок на медных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическое получение пленки закиси меди на медных образцах марки М1 производилось в электропечи при температуре $\sim 1050^{\circ}\text{C}$. Продолжительность окисления зависела от необходимой толщины пленки закиси и колебалась от одного до нескольких часов. При этом получалась пленка толщиной до 0,1 мм. Термическое получение пленки окиси меди отличалось более низкой температурой ($\sim 600^{\circ}$) и обеспечением доступа к образцам достаточного количества воздуха.

Полученная закись меди всегда на поверхности содержала окись, которая перед опытами стравливалась в азотной кислоте.

Электрохимическое окисление производилось в 15%-ном растворе NaOH с добавкой 1% молибдата аммония при плотности тока 1 а/дм^2 и температуре 80°C .

Закись меди достаточной для опытов толщины электрохимически получить не удалось.

Изучалось растворение полученных окислов в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 при температуре 20°C .

Скорость химического растворения закиси меди, полученной термически, в этом электролите равна $0,32 - 0,40 \text{ мг/см}^2\text{мин}$ [3], что соответствовало бы плотности тока $0,8 - 1,0 \text{ а/дм}^2$ в переводе на анодное растворение из расчета на одноэлектронный процесс. Скорость химического растворения окиси меди в том же электролите равна $0,013 - 0,027 \text{ мг/см}^2\text{мин}$, что соответствовало бы плотности тока $0,065 - 0,135 \text{ а/дм}^2$ в переводе на анодное растворение из расчета на двухэлектронный процесс.

Анодное растворение окислов производилось при плотностях тока до 1 а/дм^2 .

Такие сравнительно большие скорости химического и анодного растворения требуют применения очень яркого света. Нами применена импульсная лампа (электронная вспышка) ЭВ-1 с силой света до 1 миллиона свечей при экспозиции $\sim \frac{1}{2000}$ сек. Изменение потен-

циала образца при его освещении (фотопотенциал) фиксировалось при помощи электронного осциллографа при частоте развертки 100 герц.

При освещении химически растворяющегося меднозакисного электрода, без внешней поляризации, всегда наблюдается мгновенный спад ($\sim \frac{1}{2000}$ сек.) и несколько более затяжной обратный подъем ($\sim \frac{1}{500}$ сек.) потенциала. В случае медноокисного электрода при тех же условиях освещения всегда наблюдается мгновенный подъем ($\sim \frac{1}{2000}$ сек.) и более затяжной ($\sim \frac{1}{10}$ сек.) обратный спад.

Таким образом, закись меди при химическом растворении в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 дает только отрицательный фотогальванический эффект по потенциальному, а окись меди — только положительный. Смесь окиси и закиси при однократной экспозиции дает эффект обоих знаков, следующих друг за другом с интервалом времени $\sim \frac{1}{500}$ сек. (рис. 1).

Нетрудно догадаться, что кривая „*в*“ на рис. 1 является суммарным результатом наложения друг на друга двух кривых типа „*а*“ и „*б*“.

Действительно, из рис. 2 видно, что в результате сложения двух эффектов противоположного знака (*а* и *б*), возникающих одновременно, получается впечатление чередования эффектов друг за другом (*в*).

В зависимости от соотношения концентраций окиси и закиси в пленке может получаться различный суммарный эффект (рис. 3).

Спектральная характеристика положительного и отрицательного эффектов различна: если положительный эффект имеет максимум в коротковолновой области видимого спектра, то у отрицательного эффекта максимум лежит в длинноволновой области и он совершенно не чувствителен к коротковолновому свету. В случае смеси окиси и закиси меди в коротковолновых лучах проявляется только положительный эффект, а в длинноволновых лучах эффекты накладываются друг на друга.

На рис. 4 приведены осциллограммы фотогальванического эффекта на окиси меди, содержащей небольшую примесь закиси. При применении фильтров, выделяющих из ртутного спектра линии $\lambda = 365 \text{ мкм}$ и $\lambda = 436 \text{ мкм}$, имеет место чистый положительный эффект с крутым подъемом потенциала, а при применении фильтров $\lambda = 546 \text{ мкм}$ и $\lambda = 578 \text{ мкм}$, а также и без фильтра (белый свет) подъем более пологий за счет наложения отрицательного эффекта на положительный.

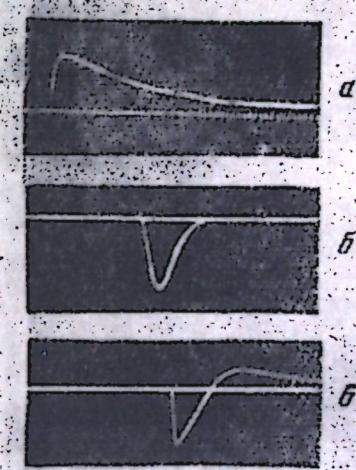


Рис. 1. Быстрый фотогальванический эффект по потенциальному (фотопотенциал) на химически растворяющихся образцах:

a — с окисью меди,
b — с закисью меди,
c — со смесью окиси и закиси меди.

На рис. 5 приведены осциллограммы фотогальванического эффекта на чистой закиси меди.

Снимки сделаны в одном и том же масштабе, показанном на одной из осциллограмм каждого рисунка. Горизонтальные линии на осциллограммах означают потенциал растворения, а кривые — фотопотенциал соответствующего окисла. Крутой подъем или крутой спад потенциала отвечают моменту освещения, а соответствующие более пологий обратный спад или обратный подъем отвечают моменту после выключения света. Таким образом, после выключения света довольно быстро восстанавливается прежний потенциал растворения. Однако обращает на себя внимание различие скоростей восстановления для положительного и отрицательного эффектов.

Образцы с закисью меди, содержащие в своих верхних слоях окись, сначала проявляют только положительный эффект, но по мере растворения начинают проявлять эффект обоих знаков, затем, когда

растворится вся окись, — только устойчивый отрицательный эффект.

При анодной поляризации закиси меди в том же электролите отрицательный фотопотенциал возрастает и по величине может достигнуть значений, близких к потенциальному поляризации (рис. 6, 7). Спектральная характеристика этого эффекта такая же, как и для неполяризованной закиси. При анодной поляризации общая скорость растворения больше, чем без поляризации.

Анодная поляризация окиси меди, даже токами небольшой плотности, приводит к перемене знака эффекта, т. е. к проявлению отрицательного эффекта по потенциальному (рис. 7). Спектральная характеристика эффекта становится такой же, как и для закиси меди.

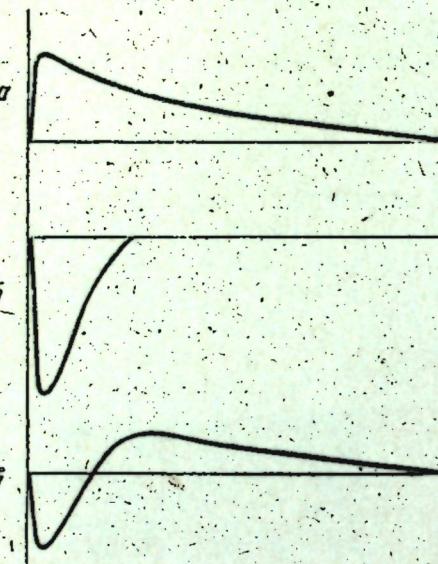


Рис. 2. Диаграмма сложения двух противоположных по знаку эффектов, возникающих одновременно.

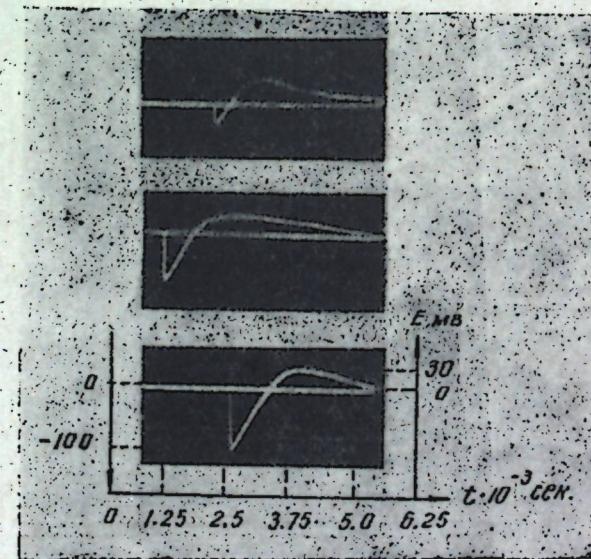


Рис. 3. Быстрый фотогальванический эффект на образцах с различной комбинацией окиси и закиси меди, полученных термически.

Спектральная характеристика эффекта становится такой же, как и для закиси меди.

Закись меди иначе ведет себя в фосфорной кислоте, насыщенной продуктами растворения закиси (фосфатами). В этом электролите она дает только положительный эффект, как без внешней поляризации, так и при анодной поляризации. По мере повышения плот-

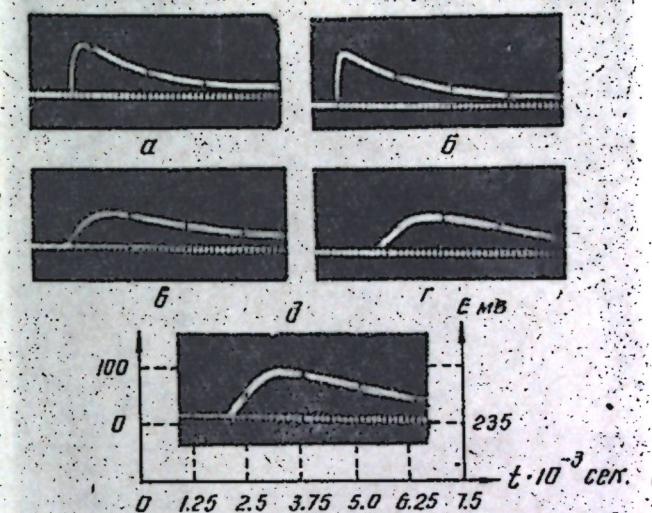


Рис. 4. Спектральная характеристика быстрого фотогальванического эффекта на химически растворяющейся термической окиси меди, содержащей примеси закиси.

a — $\lambda = 365$ мк, b — $\lambda = 436$ мк, c — $\lambda = 546$ мк, d — $\lambda = 578$ мк.
d — белый свет.

ности тока величина эффекта уменьшается, и при плотности тока, соответствующей условиям электролитической полировки закиси меди, отсутствует всякий эффект.

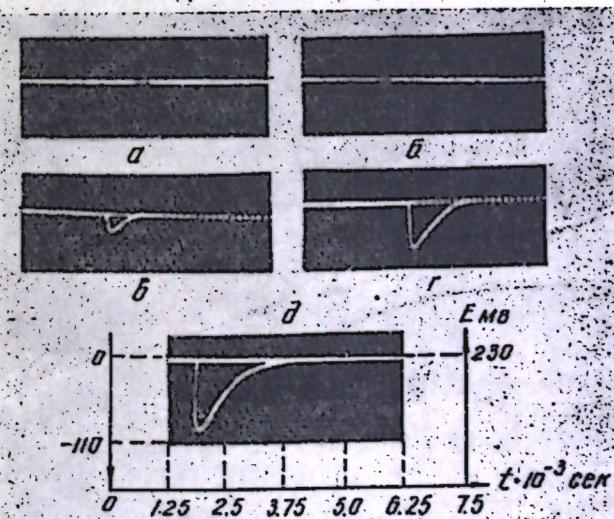


Рис. 5. Спектральная характеристика быстрого фотогальванического эффекта на химически растворяющейся термической закиси меди.

a — $\lambda = 365$ мк, b — $\lambda = 436$ мк, c — $\lambda = 546$ мк, d — $\lambda = 578$ мк.
d — белый свет.

Спектральная характеристика положительного эффекта на закиси та же, как и на окиси без анодной поляризации, т. е. имеет максимум в коротковолновых лучах.

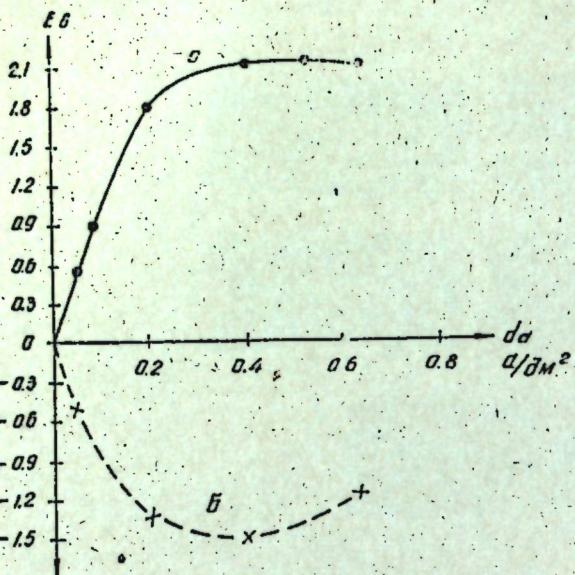


Рис. 6. Зависимость потенциала поляризации (a) и фотопотенциала (б) от плотности тока при анодном растворении термически полученной пленки закиси меди в фосфорной кислоте уд. веса 1,55.

и фотопотенциала (б) во времени с момента погружения образца в кислоту до полного или почти полного растворения пленки окиси.

Для трех образцов, полученных при несколько различающихся условиях, как потенциалы растворения, так и фотопотенциалы довольно сильно отличаются друг от друга. Однако во всех случаях наблюдается указанная выше обратная зависимость фотопотенциала от величины потенциала растворения. Это имеет место в начальных и средних стадиях процесса растворения, когда толщина слоя окиси еще достаточно велика. В последней стадии растворения пленки наблюдается уменьшение фотопотенциала, независимо от потенциала растворения.

Очевидно, обратная зависимость в начальной и средней стадиях растворения обусловлена структурой окиси. Здесь, в свою очередь, возможна прямая или косвенная связь со структурой, о чём будет сказано ниже.

Образцы окисных пленок от слоя к слою имели неодинаковые свойства и структуру, о чём говорят сами кривые:

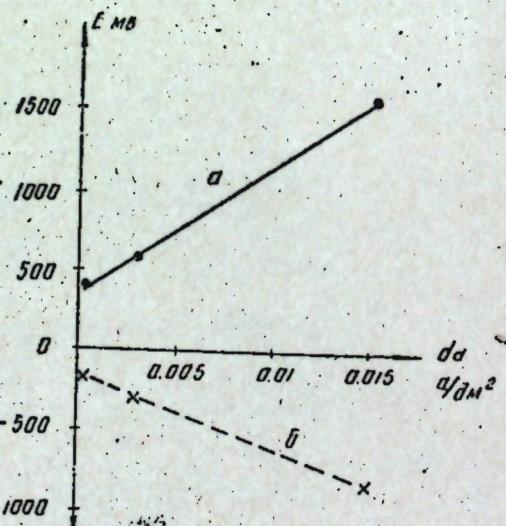


Рис. 7. Зависимость потенциала поляризации (a) и фотопотенциала (б) от плотности тока при анодном растворении термически полученной пленки окиси меди в фосфорной кислоте уд. веса 1,55.

Уменьшение фотопотенциала в последней стадии растворения, очевидно, обусловлено уменьшением толщины окиси выше пределов возможного проникновения луча.

Обсуждение результатов опытов

Изложенные результаты согласуются с результатами опытов М. К. Тумановой [4], изучавшей обычные фотогальванические процессы на окислах меди в растворах щёлочи: эффект на закиси может быть как отрицательный, так и положительный, а на окиси — только положительный. Спектральная чувствительность положительного эффекта, независимо от того, на каком окисле меди он получается, одинакова — имеет максимум в коротковолновой области видимого спектра. Спектральная чувствительность отрицательного эффекта, также независимо от того, к чему он относится, имеет максимум в длинноволновой области спектра. Величина эффекта (фотопотенциала) зависит от толщины пленки окисла, что доказывает сенсибилизационный механизм процесса.

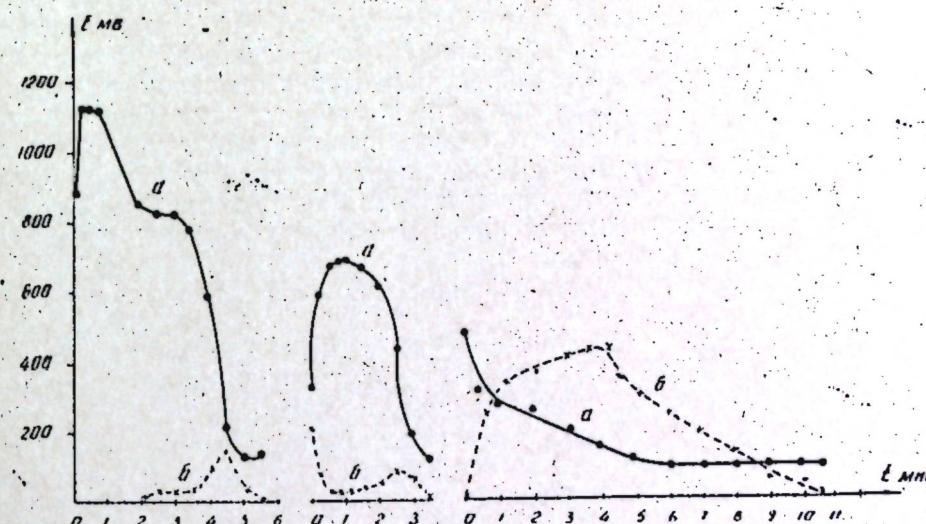


Рис. 8. Потенциалы растворения (a) и фотопотенциалы (б) при химическом растворении в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 электрохимически полученной окиси меди (три образца).

Заслуживает внимания тот факт, что фотогальванический эффект на окислах меди, в зависимости от природы электролита, меняет не только свою величину, но и знак.

З. Е. Лобанова [5], изучавшая фотогальванический эффект на закиси меди и двуокиси титана в воде и разбавленных растворах щёлочи и солей, связывает его с изменением темнового потенциала электрода, обусловленного адсорбцией ионов, полярных молекул или растворенного в электролите кислорода. Она указывает на независимое происхождение фотогальванического эффекта обоих знаков, найденных ею при опытах на двуокиси титана, и считает, что знак эффекта определяется знаком заряда преимущественно адсорбированных ионов.

Наши опыты подтверждают приемлемость этих представлений и на случай быстрого фотогальванического эффекта. Тот факт, что не только величина, но и знак фотопотенциала закиси меди зависит от состава электролита, вероятно, говорит о преимущественной адсорб-

ции тех или иных ионов, способных разрядиться при фотогальваническом процессе.

Косвенная связь обратной зависимости потенциала растворения и фотопотенциала, при растворении электрохимически полученной окиси меди, со структурой окиси, может быть, тоже обусловлена адсорбционными явлениями. Имеются, вероятно, структуры более способные и менее способные к растворению. Первые, очевидно, имеют более низкий потенциал, вторые — более высокий потенциал растворения. Низкий потенциал обусловлен адсорбцией отрицательно заряженных ионов, понижающих положительный заряд двойного слоя со стороны окиси металла. Чем больше скорость растворения окиси, тем больше анодная зона электролита разбавляется водой, образующейся в результате растворения окиси, тем больше образуется ионов, способных адсорбироваться на поверхности окиси, понижая потенциал электрода. А это, в свою очередь, приводит к повышению фотопотенциала, т. к. налицо будет больше адсорбированных ионов, способных разрядиться при освещении (вероятно, гидроксильные ионы).

Как было сказано выше, здесь возможна и прямая связь обратной зависимости потенциала растворения и фотопотенциала со структурой окиси. Она может быть обусловлена тем, что различие структур связано с наличием большего или меньшего количества дефектной структуры кристаллической решетки окиси, когда вакансия иона кислорода захвачена двумя электронами (F' -центры). Последние под действием света могут освободить электроны (фотоэлектронная эмиссия — [6]), дающие основание для фотогальванического процесса. Можно предполагать, что более высокий потенциал растворения и низкий фотопотенциал обусловлены малым содержанием F' -центров, и наоборот.

Но, на наш взгляд, первый вариант (косвенная связь) более вероятен, чем последний.

Изложенное дает основание считать, что при быстром фотогальваническом процессе фотопотенциал связан с изменением двойного слоя на границе раздела окисная пленка — электролит.

Восстановление потенциала растворения окислов после выключения света с различными скоростями при эффектах разного знака, вероятно, обусловлено различием скоростей адсорбции тех или иных ионов при стремлении восстановить нарушенную фотогальваническим процессом структуру двойного слоя.

Таким образом, наличие быстрого фотогальванического эффекта в процессах анодного и химического растворения металлов может дать представление о возникновении окисных слоев, его спектральная характеристика — о природе окисла, знак эффекта — о знаке адсорбированных ионов, а в некоторых простых случаях — о самих ионах, величина эффекта — о количестве адсорбированных ионов и о толщине пленки. Отсутствие же эффекта при наличии окисных слоев, по-видимому, говорит за отсутствие адсорбированных ионов, могущих разрядиться под действием света.

Обращает на себя внимание тот факт, что при анодном растворении окиси меди фотогальванический эффект того или иного знака всегда имеет место за исключением случая электрохимической полировки. В условиях электрохимической полировки быстрый фотогальванический эффект отсутствует, хотя окисная пленка на образце имеется.

Этот факт приводит к признанию акцепторной гипотезы по механизму электрохимической полировки Эдвардса, ибо не адсорбироваться ионы могут при этих условиях только при диффузионном

ограничении их поступления к аноду, что и лежит в основе акцепторной гипотезы.

Следовательно: применение фотогальванического метода дает возможность глубже проникнуть в механизм процессов анодного растворения металлов, сопровождающихся возникновением окисных слоев, и в механизм растворения самих окислов. Применение импульсной лампы может служить основой для разработки такого метода.

Выводы

1. Установлена возможность изучения фотогальванических процессов в условиях химического и анодного растворения окислов металлов с применением импульсной лампы ЭВ-1.

2. Закономерности возникновения быстрого фотогальванического эффекта при применении импульсной лампы с кратковременной экспозицией ($\frac{1}{2000}$ сек.) аналогичны закономерностям возникновения обычного фотогальванического эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. И. ЖФХ, 1941, 15, № 2, 145—155; ЖФХ, 1946, 20, № 3, 269—295; ЖФХ, 1948, 22, № 11, 1302—1311; ЖФХ, 1948, 22, № 12, 1427—1442.
2. Веселовский В. И. ЖФХ, 1949, 23, № 9, 1095—1105.
3. Гинзбург В. И., Веселовский В. И. ЖФХ, 1952, 26, № 1, 60—71.
4. Валеев А. Ш., Гречухина Т. Н. Материалы электрохимической конференции ВХО им. Менделеева. Тат. респ. отделение, Казань, стр. 5—10.
5. Туманова М. К. Диссертация. Горький, ГГУ, 1954.
6. Лобанова З. Е. Записки Ленинградского горного института, 1954, 29, № 3, 98—113, 114—130.
7. Грунберг и Райт. Proc. Roy. Soc. 1955, 232, № 1190, 403—423.

Ю. И. Созин

НЕКОТОРЫЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ПОРОШКОВОЙ КАМЕРЫ И ИХ РАСЧЕТ

В некоторых старых выпусках дебаевских камер не предусмотрена антидиафрагма — ловушка для рентгеновского луча, прошедшего образец. Вследствие этого луч, проходя более половины своего пути в камере открыто, рассеивается и создает лишний фон на рентгенограмме.

Для камер без этой детали предложена [1] простая ловушка — свинцовый желобок, укрепляемый на крышке камеры и поглощающий луч, прошедший образец. Описанное приспособление обладает некоторыми недостатками. Такой ловушкой легко повредить образец при закрывании крышки, а поэтому расположить ее близко к образцу затруднительно. Кроме того, ловушка дает свои рефлексы, затрудняющие расшифровку.

Предлагаемая ловушка (рис. 1) подобна применяемой в новых выпусках дебаевских камер и описанной в [2].

Она свободна от указанных недостатков, луч не поглощается, а лишь локализуется и попадает на экран. Ее можно расположить гораздо ближе к образцу без опасности повреждения последнего.

Такую ловушку легко изготовить в любой мастерской. Ниже предлагается простой расчет ее.

Ловушка вставляется в камеру вместо детали с экраном и свинцовым стеклом. В заднюю часть ловушки, которая в точности воспроизводит эту деталь, вставляется флюоресцирующий экран и, как обычно, надевается колпачок со свинцовым стеклом. Внутри камеры оказывается только конусообразная часть ловушки. Луч, пройдя образец, попадает в отверстие ловушки, проходит ее и падает на экран.



Рис. 1.

Расчет ловушки

Целью расчета является нахождение диаметра отверстия ловушки и положения отверстия в камере, т. е. длины конусообразной части.

При расчете необходимо соблюсти два противоречивых требования:

1. Отверстие ловушки должно быть достаточно малым и находиться настолько близко к ободу камеры, чтобы не задерживать дифрагированных лучей, идущих на используемую часть пленки.

2. Это же отверстие должно быть достаточно большим и находиться настолько близко к центру камеры, чтобы полностью и возможно раньше захватить первичный пучок, прошедший образец.

Для получения меньшей вуали конус ловушки должен быть возможно длиннее, а для получения большего количества дифракционных линий отверстие ловушки должно быть возможно меньше.

Необходимо, следовательно, найти минимальный диаметр отверстия и максимальную длину ловушки (конусообразной ее части) при одновременном соблюдении вышеуказанных требований.

Высказанные соображения ясны из рис. 2, на котором MN — диаметр минимального отверстия, WR — максимальная длина конуса ловушки. Они задаются пересечением конуса лучей первичного пучка с конусом дифрагированных лучей, идущих на используемую часть пленки под наименьшим углом отблеска¹.

В этом случае луч, прошедший образец, полностью попадает в ловушку, но не задерживаются дифрагированные лучи, идущие на используемую часть пленки, т. е. соблюдаются оба поставленных выше условия.

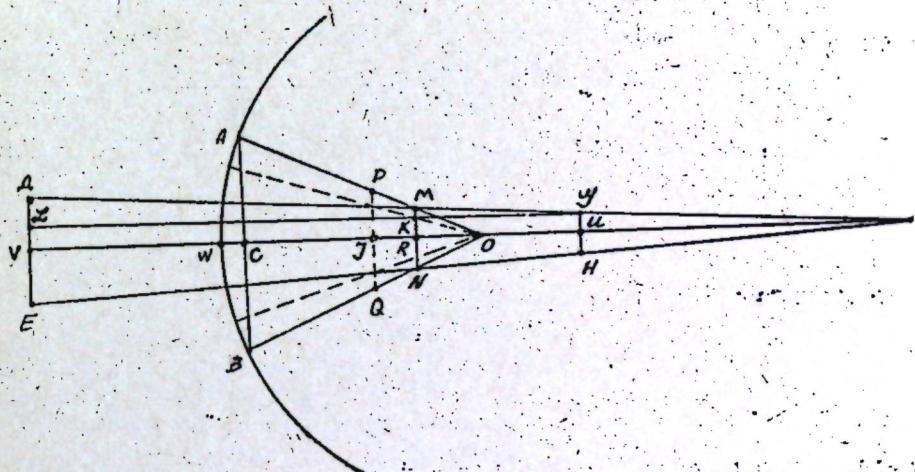


Рис. 2. Ход лучей в дебаевской камере.

Интересующие нас величины можно вычислить, предварительно измерив диаметр диафрагмы, диаметр пятна на экране и несколько других величин.

Обозначим $\frac{1}{2}MN = MR = x$ (радиус минимального отверстия).

$CR = y$ (действительная длина конуса ловушки) отличается на отрезок WC , который всегда можно будет найти. Из рис. 2 имеем:

$x = MR = MK + GU$ (линии VU , LG параллельны), где GU радиус отверстия диафрагмы. Из подобия $\triangle ADL$ и $\triangle MKG$ имеем:

$$MK = KG \frac{DL}{LG}$$

¹ Угол раствора второго конуса зависит, очевидно, от конструкции камеры (перегородки на кассете и т. п.). С уменьшением неиспользуемой центральной части пленки он будет уменьшаться. При этом диаметр минимального отверстия увеличится, а длина ловушки уменьшится (см. на рис. 2 пунктирные линии).

Но $DL = DV - GU$, где DV — радиус пятна; $LG = VU$
 $KG = RU = CU - CR = CU - y$,

т. е.
 $MK = \frac{DV - GU}{VU} (CU - y)$.

Таким образом

$$x = \frac{DV - GU}{VU} (CU - y) + GU. \quad (1)$$

С другой стороны, из подобия ΔABO и ΔMNO имеем:

$$\frac{2x}{AB} = \frac{RO}{CO}, \text{ но } RO = CO - y \text{ и } x = \frac{AB}{2CO} (CO - y). \quad (2)$$

Опущение здесь решения полученной системы двух уравнений (1) и (2) с двумя неизвестными x и y дает:

$$x = AB \frac{GU(CO + VU - CU) + DV(CU - CO)}{AB \cdot VU - 2CO(DV - GU)}$$

$$y = CO \frac{AB \cdot VU - 2DV \cdot CU + 2GU(CU - VU)}{AB \cdot VU - 2CO(DV - GU)}$$

Заменяя

$$GU = \frac{1}{2} GH; DV = \frac{1}{2} DE; MN = 2x,$$

имеем

$$2x = MN = AB \frac{GH(CO + VU - CU) + DE(CU - CO)}{AB \cdot VU - CO(DE - GH)}; \quad (3)$$

$$y = CR = CO \frac{AB \cdot VU - DE \cdot CU + GH(CU - VU)}{AB \cdot VU - CO(DE - GH)}. \quad (4)$$

Из ΔAOB находим

$$CO = \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}}, \text{ т. к. } WO = AO.$$

По чертежу видим:

$$CU - CO = OU$$

$$VU - (CU - CO) = VU - OU = VO$$

$$VU - CU = VC = VO - CO = VO - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}},$$

а максимальная длина $WR = CR + WC$. Но

$$WC = WO - CO = WO - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}}; \text{ т. е.}$$

$$WR = CR + WO - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}}.$$

Подставляя все это в (3) и (4), находим окончательно:

$$MN = AB \frac{GH \cdot VO + DE \cdot OU}{AB \cdot VU - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}} (DE - GH)}; \quad (5)$$

$$WR = \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}} \times$$

$$\times \frac{AB \cdot VU - DE \left(\sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}} + OU \right) - GH \left(VO - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}} \right)}{AB \cdot VU - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}} (DE - GH)} + \\ + WO - \sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}}. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) дают значения наименьшего из возможных отверстий ловушки и наибольшей ее длины, при условиях, что ловушка полностью поглощает первичный луч, а дифрагированные лучи ею не задерживаются.

Для расчета необходимо измерить длину хорды AB , диаметр диафрагмы GH , диаметр пятна на экране DE , расстояния от экрана до образца VO , от образца до диафрагмы и от пятна до диафрагмы VU . Радиус камеры WO известен.

В расчет входит лишь диаметр второй (конечной) диафрагмы. Диаметр первой диафрагмы влияет на угол раствора конуса первичного пучка. Но, измеряя диаметр пятна на экране, мы тем самым учитываем это влияние. Для измерения диаметра пятна за экраном можно поместить кусочек пленки.

След первичного луча можно измерять и на вставленной в камеру обычным способом пленке, отверстие для ловушки в которой не вырезается. При этом несколько упростятся приведенные выше формулы, но понизится точность расчета ввиду уменьшения диаметра пятна.

Фиксирование рефлексов с малыми углами отблеска

При фазовом анализе глин встречается необходимость фиксировать рефлексы от систем плоскостей с большими межплоскостными расстояниями. Для этого, как описано в [1], кассета убирается, а пленка закладывается по ободу камеры и применяется упомянутая вначале ловушка — желобок из свинца. Для расчета описываемой ловушки в этом случае за дугу AB нужно взять $2l$ — расстояние между рефлексами от системы плоскостей с наибольшим межплоскостным расстоянием, которое может встретиться в исследуемых образцах.

По значению этого d_{\max} в порядке, обратном порядку расшифровки рентгенограммы, находится $2l$. Например, при $d_{\max} = 20kX$ для камеры диаметром 65,5 мм на железном излучении $2l = 7$ мм.

Вследствие малости дуги $AB = 2l$ ее можно считать равной хорде AB , отрезок CO равным радиусу камеры WO и т. д. Пренебрегая поэтому в (5) и (6) величиной $\frac{(AB)^2}{4}$, получаем упрощенные формулы:

$$MN = AB \frac{GH \cdot VO + DE \cdot OU}{AB \cdot VU - WO(DE - GH)}; \quad (7)$$

$$WR = WO \frac{AB \cdot VU - DE \cdot WU - GH \cdot VW}{AB \cdot VU - WO(DE - GH)}. \quad (8)$$

Расхождение результатов, вычисленных по формулам (5) и (6) и по (7) и (8), в этом случае ($AB = 7$ мм) получается порядка 0,01 мм, что несущественно. При значении же хорды порядка 20 мм (в непеределанной камере) расхождение достигает нескольких десятых миллиметра, а поэтому считать лучше по (5) и (6).

Конусообразную часть ловушки можно заменить цилиндром с наружным диаметром основания, равным диаметру отверстия ловушки. На расчете это не скажется.

Если отверстие изнутри заострить, то при помещении ловушки в камеру можно этим острым краем вырезать отверстие в укрепленной в камере пленке.

Чтобы применять одну ловушку для нескольких разных анодов, расчет нужно произвести, очевидно, для наиболее коротковолнового излучения.

Кроме изготовления ловушки необходимо переделать колпачок — ловушку коллиматора, служащий для поглощения рассеянных второй диафрагмой лучей, что не указано в [1].

На пленке в центре, при получении описанным способом линий с малыми θ , появится пятно, которое закрывает центральные рефлексы. Вызывается пятно тем, что колпачок рассчитан на работу с кассетой, на получение линий со сравнительно большими θ порядка 10° и имеет слишком широкий канал.

Необходимо уменьшить этот канал до таких размеров, чтобы рассеянные лучи, идущие из колпачка, либо попадали в ловушку, если ее отверстие сделано с "запасом" (см. ниже), либо давали такое пятно, которое не закрывало бы центральных рефлексов. При этом первичный пучок не должен задевать стенок колпачка.

Нужный диаметр отверстия колпачка легко найти, зная расстояние OF (рис. 3) конечной диафрагмы до конца ловушки (или до обода камеры), расстояние OC от конечной диафрагмы до обреза колпачка и диаметр DE отверстия ловушки (или диаметр допустимого пятна).

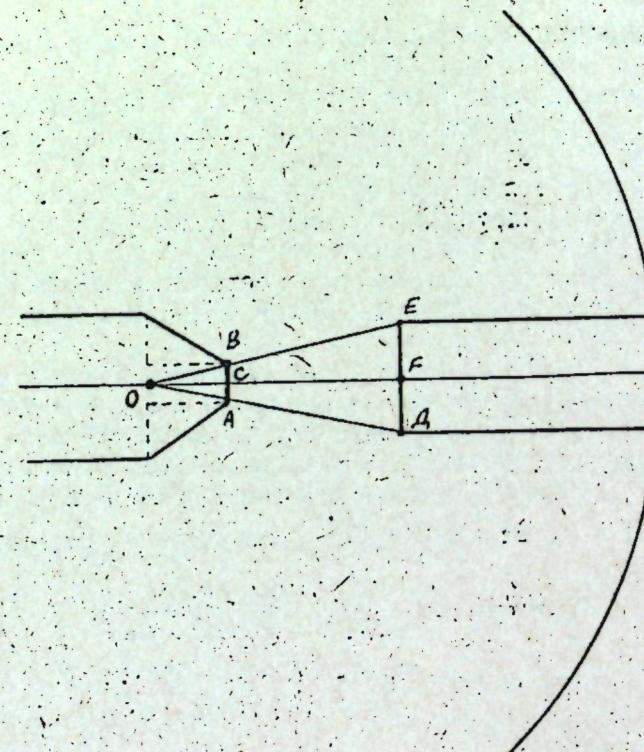


Рис. 3. O — отверстие конечной диафрагмы; AB — диаметр канала колпачка; DE — диаметр отверстия ловушки; OF — первичный пучок; EOD — конус рассеянных диафрагмой лучей, идущих из колпачка.

Конечную диафрагму O можно принять за точку или сделать несколько более сложный расчет с учетом размера ее отверстия.

Из рис. 3 следует:

$$AB = \frac{OC \cdot DE}{OF} \quad (9)$$

Если это отверстие получается слишком малым и при неточном изготовлении первичный пучок задевает стенки колпачка, отверстие

колпачка можно увеличить, не увеличивая угла раствора конуса рассеянных лучей.

Для этого нужно увеличить длину колпачка OC , что следует из выражения (9).



Рис. 4. Рентгенограмма парасепиолита. Ближайший к центру рефлекс соответствует $d = 12,5 \text{ kX}$. Излучение железного анода. Диаметр камеры 65,5 м.м.

как без переделок данная камера позволяла фиксировать рефлексы, соответствующие d не более 5—6 kX (везде имеется в виду железное излучение).

Если этого делать не требуется, можно использовать и прежний колпачок. Отверстие его запресовывается латунным стержнем, и в нем высверливается нужное меньшее отверстие.

Для иллюстрации работы с камерой, в которой произведены указанные переделки, приводится рентгенограмма (рис. 4), на которой ближайшее к центру кольцо соответствует $\theta = 4,4^\circ$ $d = 12,5 \text{ kX}$, тогда как без переделок данная камера позволяла фиксировать рефлексы, соответствующие d не более 5—6 kX (везде имеется в виду же-

Некоторые замечания

На практике целесообразно для ликвидации влияния неточностей в измерении и изготовлении, оценив величины минимального отверстия и максимальной длины, диаметр отверстия ловушки брать несколько больше (PQ на рис. 2), с "запасом".

Соответственно необходимо взять меньшую длину WI . Она находится как $WI = WC + CI$; CI находится из формулы (2), в которой нужно за x принять $1/2 PQ$, а за y принять CI ; CO заменить на

$\sqrt{(WO)^2 - \frac{(AB)^2}{4}}$, если расчет производился по (5) и (6), или считать $CO = WO$ (радиус камеры), если рассчитывать по (7) и (8).

Если имеется необходимость применять одну ловушку для набора диафрагм, расчет, очевидно, нужно произвести для наибольшей диафрагмы.

Для иллюстрации работы с описанной ловушкой приводятся рентгенограммы, полученные в пустой камере с ловушкой и без нее при прочих равных условиях, и снимки с NaCl , полученные точно так же (рис. 5).



Рис. 5. a, b — рентгенограммы, полученные в пустой камере: a — с ловушкой; b — без ловушки; c, d — рентгенограммы NaCl , полученные с ловушкой (c) и без ловушки (d). Диаметр камеры 57,3 м.м. Си — анод, экспозиция 3 часа.

ЛИТЕРАТУРА

- Седлецкий И. Д. Заводская лаборатория, № 11, 1344 (1940).
- Уманский М. М. Рентгеновские методы исследования в химической промышленности. Госхимиздат. (1953).

Л. Г. Берг, Н. П. Аношина

ТЕРМОГРАФИЯ И ГАЗОВОЛЮМЕТРИЯ КАК МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА СТРОИТЕЛЬНЫХ И ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Существующие методы химического анализа очень часто не отвечают требованиям технологии. Так, например, химический анализ часто не может дать ответа на вопрос о фазовом составе сырья, полуфабриката, а также и готовой продукции. Между тем знание фазового состава материала очень важно на всех стадиях производства, так как позволяет заранее предугадать качество получаемого продукта, а также вовремя повлиять и изменить условия ведения технологического процесса.

Большую помощь в разрешении вопросов фазового анализа может оказать метод термографии и газоволюметрии.

Нами были проведены опыты по применению этого метода в количественном фазовом анализе некоторых строительных материалов. Так, например, в производстве силикатного кирпича, где сырьем являются песок и известняк, а иногда и несколько доломитизированного известняка, метод термографии и газоволюметрии может быть успешно применен для анализа исходного сырья и готовой продукции.

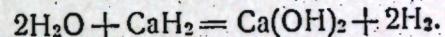
Метод термографии был разработан в нашей стране Н. С. Курнаковым и получил весьма широкое распространение [1]. Сущность его заключается в получении кривых нагревания с исследуемых веществ (записываемых в координатах температура — время) с помощью зеркальных гальванометров, включенных в сеть термопар, опущенных в исследуемое и эталонное вещества. Записанные на кривых нагревания (термограммах) тепловые эффекты подвергаются затем расшифровке.

Большую помощь в распознавании природы тепловых эффектов, имеющих место при нагревании вещества, может оказать метод газоволюметрии. Сконструированная Л. Г. Бергом и Б. Я. Тейтельбаумом автоматическая самоуравнивающаяся регистрирующая газовая бюретка [2] позволяет проводить запись выделения газа одновременно с записью кривой нагревания на пирометре Курнакова. Таким образом, процессы, протекающие с выделением газа, могут быть легко обнаружены на термограммах по изменению хода кривой газовыделения при температурах, соответствующих тепловым эффектам, а количество газа может быть отсчитано [3].

Запись газовыделения производится с помощью зеркального гальванометра, включенного в цепь моста Уитстона. При поступлении газа в бюретку уровень запирающей жидкости в ней опускается, а вместе с ним опускается и уравнительный сосуд, подвешенный на нити к шкиву реверсивного мотора. Переменной частью моста сопротивлений является реохорд, жестко соединенный с зубчатым колесом, получающим вращение от этого же мотора. Таким образом, в момент выделения газа происходит одновременное опускание уравнительного сосуда и поворот реохорда на некоторый угол, вызывающий нарушение баланса моста, а следовательно, и отклонение зеркальца гальванометра.

Сочетание термографической записи с записью газовыделения позволяет изучать процессы дегидратации, термической диссоциации отдельных веществ, а также реакции взаимодействия, протекающие с выделением газовой фазы.

При изучении процессов, идущих с выделением воды, необходимо применять вещества, вступающие с ней в реакцию и дающие газ, так как при обычных условиях водяные пары сконденсируются и их объем не сможет быть измерен. Такими веществами могут быть гидриды некоторых металлов, например кальция. Реакция проходит с выделением водорода по следующему уравнению:



При проведении рядовых анализов совершенно не обязательно каждый раз снимать кривую нагревания материала (при условии однообразия его). Можно ограничиться лишь визуальным отсчетом объема газа при определенных температурах.

При анализе карбонатных пород можно проводить разложение вещества соляной кислотой и по объему выделившегося углекислого газа рассчитать процент карбонатов.

Как уже указывалось выше, метод термографии и газоволюметрии был применен нами в фазовом анализе строительных материалов, в частности в производстве силикатного кирпича и строительного гипса.

Как известно, при обжиге известково-доломитовых пород, наряду с получением активных MgO и CaO , часть карбонатов может быть обожжена намертво и присутствовать в смеси в виде неактивных окислов, а часть исходного материала может быть и в виде карбоната, преимущественно кальция. Знание фазового состава материала, получаемого после обжига, особенно важно, так как позволяет заранее судить о качестве изготовленных из него изделий и, вероятно, вовремя устранить возможные дефекты последних.

Техника проведения анализа состоит в следующем.

Навеску тонкоизмельченного продукта около 0,2 г помещают в стеклянную трубочку диаметром 0,5—0,6 см и длиной около 3 см, нижний конец которой закрыт ватным тампоном. Трубочку с навеской помещают в пробирку, лучше из жаростойкого стекла, с заранее налитой в нее соляной кислотой (около $\frac{1}{3}$ объема пробирки). При внесении трубочки с навеской в пробирку последнюю держат наклонно и трубочку кладут так, чтобы она не касалась кислоты. Затем закрывают пробирку пробкой с отводной трубкой, соединенной с газовой бюреткой, и только тогда осторожно сбрасывают трубочку в кислоту.

Выделение углекислого газа заканчивается за 1—2 минуты, но часть его остается растворенной в полученном солянокислом растворе. Чтобы учесть и это количество газа, поступают следующим образом: когда растворение навески заканчивается, пробирку осто-

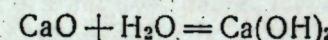
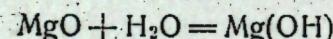
рожно нагревают до кипения. Полное удаление газа из раствора замечают по прекращению опускания уровня жидкости в бюретке и по изменению характера кипения раствора — жидкость начинает кипеть толчками. Убедившись в полноте выделения газа, опускают пробирку в высокий стакан или цилиндр с водой комнатной температуры. Дождавшись охлаждения, записывают объем выделившегося газа, температуру воздуха около бюретки и атмосферное давление. Последующий расчет дает процент углекислого газа в породе.

Для определения процента доломита в породе поступают следующим образом: отдельную навеску породы около 0,2 г помещают в пробирку из кварца или стекла „пирекс“ диаметром 0,6—0,7 см и длиной 15—20 см. Последняя соединяется резиновой трубкой с газовой бюреткой. Нагрев пробирки с навеской проводится в печи Марса. Сначала температуру печи поднимают до 750—800° и дождаются полного выделения газа при этой температуре. Записывают его объем и, если позволяет материал пробирки, поднимают температуру до 930—950°. После того как весь газ выделился, записывают его объем и производят соответствующие расчеты. Если взята пробирка из стекла „пирекс“, то нагревание проводят только до температуры 750—800°, по объему выделившегося при этой температуре углекислого газа определяют процент доломита, а после соответствующих расчетов (по сопоставлению объемов газа, выделившегося при разложении материала кислотой и при термическом разложении) находят процент кальцита в породе.

Для того, чтобы устранить влияние „вредного объема“ (воздушного пространства трубки, находящегося в печи), в пробирку вкладывают фарфоровую или стеклянную палочку, диаметр которой очень близок к внутреннему диаметру пробирки. Этим самым все свободное внутреннее пространство трубки, находящееся в печи, не оказывается на объеме выделяющихся газов и поправку на него вводить не надо.

Получающиеся вследствие обжига исходных продуктов негашеная известь (окись кальция), окись магния и частично карбонат кальция, если проведен неполный обжиг, могут быть определены следующим образом:

Часть пробы обожженного продукта, отобранной на анализ, подвергается гидратации (гашению) в соответствии со всеми предъявляемыми к этому процессу требованиями. При этом активные окиси кальция и магния перейдут в гидроокиси по уравнению:



а окислы, обожженные намертво, останутся без изменения. Карбонаты также не подвернутся изменению. После высушивания при температуре 100—110° некоторая часть такой смеси берется на анализ для определения активных окислов кальция и магния.

Навеска смеси около 0,3—0,4 г помещается в пробирку из стекла „пирекс“ диаметром 0,6—0,8 см и длиной 15—20 см. Поверх навески в трубку вставляется стеклянная палочка. Длина палочки 6—7 см. Затем в трубку вставляется небольшой тампон из прокаленной асbestовой ваты, а на него помещается гидрид кальция, CaH_2 . Трубка присоединяется к газовой бюретке и помещается в трубчатую печь. Сначала температуру печи поднимают до 420—450° и выдерживают исследуемую смесь при этой температуре до полного прекращения выделения газа. При такой температуре полностью разло-

жится гидроокись магния, образовавшаяся во время гашения из активной ее окиси. Отщепившаяся вода будет реагировать с гидридом кальция с выделением эквивалентного количества водорода. По его объему рассчитывается процент активной окиси магния в исследуемой смеси. Затем температуру печи поднимают до 600°. При этом полностью разлагается гидроокись кальция. После того как весь газ при этой температуре выделится, производят отсчет его объема и рассчитывают количество активной окиси кальция в навеске.

Для определения недожога отдельную навеску гашеного продукта разлагают кислотой так, как это было описано в разделе определения общего процента углекислого газа в породе. Расчет ведут обычно на кальцит. В табл. 1 и 2 приведены результаты анализов некоторых доломитизированных известняков и обожженных материалов.

Таблица 1

№ образцов	Общий % CO_2	% доломита	% кальцита	% MgO	% CaO
1	46,76	84,07	15,0	13,89	33,98
2	46,26	64,63	35,0	14,14	39,24
3	42,09	6,28	88,84	1,37	51,66
4	40,65	3,85	88,20	0,84	50,56

Таблица 2

№ образцов	Влажность, %	MgO акт., %	Недожог, %	Остаток (неакт. MgO и нераст. ост.), %
1	6,63	35,50	6,80	51,07
2		9,28	1,37	89,35

Ниже мы приводим формулы для расчета процентного содержания доломита и избыточного кальцита в породе, а также расчеты по определению активных окислов в обожженном материале:

1. Расчет процента доломита

$$\% \text{ доломита} = \frac{\% \text{ CO}_2 \text{ выдел. при } 800^\circ}{23,8} \cdot 100,$$

где 23,8 — теоретический процент CO_2 в доломите при обжиге его до 800°. Процент CO_2 рассчитывается следующим образом:

$$\% \text{ CO}_2 = V_r \cdot K_1 \cdot K_2,$$

где

$$K_1 = 0,07057, K_2 = \frac{P}{t + 273},$$

где P — атмосферное давление во время опыта (в мм рт. столба), t — температура воздуха около бюретки в °С.

V_r — объем газа, выделившийся при данной температуре. K_1 для каждого вещества можно рассчитать следующим образом:

$$K_1 = \frac{100 \cdot M}{R \cdot n},$$

где M — молекулярный вес искомого вещества,

R — газовая постоянная, равная 62351 мм. мл/град,

n — число молекул газа, выделяющихся из одной молекулы

исследуемого вещества при данной температуре,
g — навеска исследуемого материала в граммах.
Так, например, расчет K_1 для CO_2 выглядит следующим образом:

$$K_1 = \frac{100 \cdot 44}{R \cdot 1} = 0,07057.$$

Формулу для K_1 можно написать проще, если сразу разделить 100 на R .

$$\frac{100}{R} = 0,001604, \text{ отсюда } K_1 = 0,001604 \cdot \frac{M}{n}.$$

2. Расчет избыточного кальция

$$\% \text{ изб. CaCO}_3 = \frac{100 \cdot \text{общ. \% CO}_2 - (\% \text{ CO}_2 \text{ выдел. при } 800^\circ) \cdot 2}{44},$$

где общий процент CO_2 — процент углекислого газа, полученный при разложении навески материала кислотой, 44 — теоретический процент CO_2 в кальците.

3. Расчет активных CaO и MgO

Так как при определении активных CaO и MgO берется навеска гидратированного материала, а расчет необходимо вести на окислы, то необходимо знать вес исходного материала не в гидратированной форме, а также в виде окислов. Брать определенную навеску обожженного материала, замачивать ее и после высушивания переносить количественно в реакционную пробирку неудобно.

Мы предлагаем брать навеску гидратированного материала, но после проведения опыта производить пересчет на негидратированный продукт следующим образом:

Суммарный объем водорода, выделившийся при 420 и 600° (из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответственно), будет эквивалентен воде, затраченной на гидратацию навески. Если вес этой воды вычесть из взятой навески, то получится вес сухого негидратированного вещества. Отнеся к нему соответствующими расчетами объем водорода, выделившийся при 420° и затем — при 600° , получим соответственно активные окислы магния и кальция в процентах.

4. Расчет количества воды, затраченной на гидратацию

$$x = V_{\text{г. общ.}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_2,$$

где x — количество воды в граммах, затраченное на гидратацию, $V_{\text{г. общ.}}$ — общий объем водорода, выделившийся при нагревании навески.

5. Расчет процента активных MgO и CaO

$$\% \text{ MgO} = \frac{V_{\text{г. } 420^\circ} \cdot K_1 \text{ MgO} \cdot K_2}{\text{навеска} - x}$$

$$\% \text{ CaO} = \frac{V_{\text{г. } 600^\circ} \cdot K_1 \text{ CaO} \cdot K_2}{\text{навеска} - x}.$$

Анализ сырого гипса и алебастра

Сырой гипс анализируется на наличие в нем двуводного сульфата кальция. Примеси определяются химическими методами анализа.

Полученный после варочного котла алебастр, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, может содержать двуводный сульфат кальция (недожог), безводный сульфат кальция, способный гидратироваться, и безводный сульфат кальция, обожженный намертьво. Методика проведения анализа такая же, как и при определении активности извести.

Количество гипса определяется по объему водорода, который выделяется в результате взаимодействия гидрида кальция с кристаллогидратной водой гипса.

Обезвоживание двуводного гипса до полуводного происходит при температуре 120 — 140° . Поэтому навеску исходного материала нагревают сначала до этой температуры. Количество выделившегося водорода будет эквивалентно количеству двуводного гипса в исходной навеске. При дальнейшем повышении температуры до 180 — 200° происходит отщепление $0,5$ молекулы воды от полуводного гипса и образование безводного сульфата кальция. При этом количество водорода должно составлять $\frac{1}{3}$ от его объема, выделившегося при 120 — 140° .

Как уже указывалось выше, при анализе продукта, полученного после варочного котла, наряду с алебастром, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, будет присутствовать двуводный гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как продукт недожога, безводный гипс, CaSO_4 , способный гидратироваться, и безводный гипс, обожженный намертьво.

Следует помнить, что при температуре 180 — 200° наряду с обезвоживанием основной массы материала, полученного после варочного котла, происходит обезвоживание и полуводного гипса, образовавшегося из двуводного, если имел место недожог. В этом случае из объема водорода, полученного при 180 — 200° , необходимо вычесть $\frac{1}{3}$ объема его, выделившегося при 120 — 140° . Полученный после вычитания объем будет эквивалентен количеству алебастра, образовавшемуся в варочном котле.

Если далее отдельную навеску обожженного продукта загидратировать и высушить на воздухе, а затем снова провести такой же анализ, то увеличение объема газа, выделившегося при 120 — 140° , будет соответствовать количеству безводного гипса, способного гидратироваться. Разность между всеми этими формами гипса и взятой на анализ навеской можно считать неактивной формой гипса (пережог) и нерастворимым остатком, всегда имеющимся в породе. В табл. 3 приведены результаты анализа обожженного гипса. Формулы для расчета различных форм гипса приведены ниже.

Таблица 3

№ образцов	$\% \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{ CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{ CaSO}_4 \text{ акт. (раст. анг.)}$	$\% \text{ CaSO}_4 \text{ неакт.}$	При- меси, %
1	8,35	30,28	8,00	47,7	5,67
2	7,04	83,57	—	—	—
3	11,17	85,30	—	—	—
4	19,58	50,00	—	—	—

1. Расчет различных форм гипса

$$\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{г. } 140^\circ} \cdot K_1 \cdot K_2}{\text{навеска}},$$

где

$$K_{1\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,1839 \text{ (по 1,5 мол воды)},$$

$V_{\text{г. } 140^\circ}$ — объем газа, выделившийся при $120-140^\circ$;

$$\% \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{г. } 180^\circ} \cdot K_1 \cdot K_2}{\text{навеска}},$$

где

$$K_{1\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} = 0,4651 \text{ (по 0,5 мол воды)},$$

$V_{\text{г. } 180^\circ}$ — объем газа, выделившийся при $180-200^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. Изд. АН СССР, Москва, 1954.
2. Берг Л. Г., Тейтельбаум Б. Я. Докл. АН СССР, 79, 791, (1951).
3. Труды 1-го совещания по термографии, 108-115, изд. АН СССР, Казань, 1955.

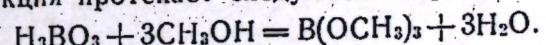
Л. Г. Берг, Н. П. Аношина

ГАЗОВОЛЮМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Для борной кислоты известно немного характерных реакций, используемых с целью количественного ее анализа. Прямое определение борной кислоты является довольно сложной и трудоемкой операцией. В ряде случаев, например при анализе шихты и готовой продукции стекольных заводов, анализ борной кислоты настолько осложнен присутствием большого количества компонентов, что ее вычисляют лишь по разности после определения всех составляющих смеси. При этом, естественно, все ошибки определений других компонентов падают на борную кислоту (содержание которой к тому же обычно невелико), и результаты такого анализа нельзя считать вполне достоверными:

Если же необходимо проводить прямое определение борной кислоты, прибегают обычно к объемному методу анализа.

Иногда находят борную кислоту и весовым методом. В первом случае используется способность борной кислоты давать с многоатомными спиртами, в частности с маниитом или глицерином, комплексные кислоты — маниитоборную и глицериноборную. Эти кислоты являются более сильными, чем сама борная кислота, и могут быть оттитрованы щелочью в присутствии фенолфталеина (константы диссоциации их $6 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-7}$ соответственно, константа же диссоциации борной кислоты — $6 \cdot 10^{-10}$) [1]. При определении борной кислоты весовым методом используется способность ее давать со спиртами летучие эфиры, например борнометиловый эфир, образующийся при взаимодействии борной кислоты и метилового спирта [2]. Реакция протекает следующим образом:



Полученный эфир отгоняется во взвешенное количество поглотителя (окиси кальция), и по привесу его определяют борную кислоту. Можно анализ видоизменить, оттитровывая борную кислоту щелочью после отгонки эфира и омыления его водой.

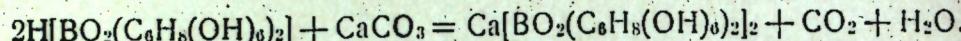
Существенным недостатком объемного метода анализа является недостаточно четкое определение точки эквивалентности, что приводит к значительным ошибкам. Титрование же с куркумой не дает лучших результатов.

Недостатком весового метода анализа является весьма длительная процедура отгонки борнометилового эфира.

В плане серии исследований по разработке газоволюметрических методов анализа нами была предпринята попытка найти простые и надежные газоволюметрические способы определения борной кислоты.

На основании проведенных исследований нами предлагаются два варианта этого метода для ее определения.

Сущность первого варианта заключается в том, что в водном растворе комплексная маниитоборная кислота разлагает на холду углекислый кальций по реакции:



Выделяющийся углекислый газ измеряется с помощью автоматической газовой бюретки [3]. По его объему рассчитывается количество борной кислоты или борного ангидрида в исследуемом веществе. По вполне понятным причинам в нем не должны присутствовать кислоты, а также соли, подвергающиеся гидролизу и дающие при этом свободную кислоту, так как последняя будет также реагировать с углекислым кальцием и давать дополнительное количество углекислого газа. В этом случае результаты анализа по борной кислоте будут выше истинного содержания ее в исследуемом объекте. Применяемый при анализе углекислый кальций не должен содержать окиси или гидроокиси кальция, так как последние будут нейтрализовать маниитоборную кислоту без выделения углекислого газа и результаты по борной кислоте будут заниженные.

Методика анализа проста и состоит в следующем:

Навеска борной кислоты вводится в обычную пробирку достаточно большого объема, туда же прибавляются 3 г маниита и 30–40 мл воды. Смесь нагревается для растворения маниита и снова охлаждается до комнатной температуры. После охлаждения к раствору прибавляются 1–2 г порошкообразного углекислого кальция и около 30 мл воды. Затем пробирка присоединяется к газовой бюретке. Для облегчения выделения углекислого газа в системе создается некоторое разрежение путем небольшого опускания уравнительного сосуда бюретки.

Комплексная маниитоборная кислота обладает наибольшей устойчивостью при комнатной температуре. При этих условиях она является достаточно сильной кислотой и может взаимодействовать с карбонатом кальция, вытесня из него углекислый газ. При повышении температуры комплекс распадается с образованием свободной борной кислоты, которая, обладая малой константой диссоциации, не может уже полностью взаимодействовать с карбонатом кальция. Поэтому попытки ускорить анализ нагреванием реакционной смеси приводили к тому, что количество выделяющегося углекислого газа было всегдаенным и меньше ожидаемого.

Таким образом, реакция проводится при комнатной температуре, и только через час, когда практически вся маниитоборная кислота прореагирует с карбонатом кальция, раствор нагревается до кипения для полного удаления растворенной CO_2 . Для поглощения водяных паров применяется трубка с хлористым кальцием, помещаемая непосредственно после реакционной пробирки. После полного выделения углекислого газа пробирка охлаждается до комнатной температуры (для приведения объема газа над раствором к объему, занимаемому им до опыта). Такое охлаждение достигается погружением пробирки в стакан с водой. По измеренному затем объему углекис-

лого газа рассчитывается количество борной кислоты по формуле [4]:

$$X = \frac{U_{\text{ист}} \cdot P \cdot M \cdot 100}{T_{\text{комп}} \cdot R \cdot g \cdot n}, \quad (1)$$

где

X — количество искомого вещества в процентах,

$U_{\text{ист}}$ — истинный объем выделившегося газа в мл ,

P — барометрическое давление в мм ртутного столба во время опыта,

M — молекулярный вес искомого вещества,

$T_{\text{комп}}$ — абсолютная температура газа в $^{\circ}\text{К}$ в бюретке (практически температура воздуха около бюретки),

R — газовая постоянная, равная 62351 мм. л/град ,

g — навеска исследуемого вещества в граммах,

n — число молекул газа, выделяющихся из одной молекулы исследуемого вещества при данной температуре.

Так как $\frac{M \cdot 100}{R \cdot n}$ представляет собой величину постоянную для каждого вещества, то формулу (1) можно упростить, обозначив вышеприведенное выражение буквой K_1 , а отношение $\frac{P}{T_{\text{комп}}}$ буквой K_2 . После упрощения формула (1) будет иметь следующий вид:

$$X = \frac{U_{\text{ист}} \cdot K_1 \cdot K_2}{g}.$$

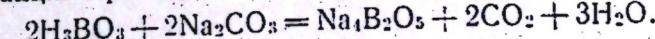
Для некоторых веществ значения K_1 вычислены и представлены в виде таблицы [5]. Для определения K_2 имеется nomogramma [6]. Результаты анализов приведены в табл. 1. Как видно из таблицы,

Таблица 1

№ определения	Взято H_3BO_3 , г	Найдено H_3BO_3 газомол. методом, г	Найдено H_3BO_3 , %	Отн. ошибка определения
1	0,2015	0,1969	97,73	-2,27
2	"	0,1965	97,54	-2,46
3	"	0,1987	98,62	-1,38
4	"	0,2031	100,81	-0,81
5	"	0,2023	100,41	+0,41
6	"	0,2000	99,24	-0,76
7	"	0,2020	100,29	+0,29

ошибки определений лежат в пределах $\pm 1,0$ относительного процента. Более низкие результаты двух опытов следует, вероятно, отнести за счет недостаточно полного удаления углекислого газа из раствора.

Другой вариант газоволюметрического анализа борной кислоты основан на том, что при сплавлении с карбонатами щелочных металлов при температуре $750-800^{\circ}$ борный ангидрид вытесняет из последних углекислый газ и образует с ними бораты. При избытке Na_2CO_3 реакция протекает по следующей схеме:



По объему выделившегося углекислого газа определяется количество борной кислоты. Анализ проводится следующим образом:

В небольшую платиновую пробирку вносится навеска борной кислоты и растертый в мелкий порошок безводный углекислый натрий в количестве, значительно превышающем вес борной кислоты. Пробирка неплотно закрывается платиновой крышкой с целью предотвращения разбрзгивания сплава и помещается в кварцевую пробирку. Последняя закрывается резиновой пробкой с вставленным в нее отводом и присоединяется к автоматической самоуравнивающейся газовой бюретке. Пробирка должна быть достаточной длины, чтобы избежать обгорания пробки. Для поглощения водяных паров непосредственно после пробирки присоединяется трубка с хлористым кальцием. Пробирка помещается в вертикальную трубчатую печь. Нагревание проводится сначала медленно, для того чтобы обезводить борную кислоту¹. После полного удаления воды из борной кислоты, которое наступает при 250°, температуру печи постепенно повышают до 750—800° и выдерживают смесь при этих условиях до полного выделения углекислого газа. Конец реакции легко наблюдать по прекращению опускания уровня жидкости в бюретке. Можно рекомендовать заранее переводить борную кислоту в ангидрид путем прогрева смеси при 250° в открытом сосуде. Когда выделение газа закончится, пробирка вынимается из печи и охлаждается до комнатной температуры. По объему выделившегося углекислого газа рассчитывается количество борной кислоты.

Определению борной кислоты этим методом мешают окислы алюминия, кремния, железа, хрома, а также полисиликаты, так как они способны вступать в реакцию взаимодействия с карбонатом натрия с образованием соответствующих алюминатов, силикатов и пр. и углекислого газа. По этой причине не допускается и вытекание сплава из платиновой пробирки в кварцевую.

Результаты опытов по анализу борной кислоты термическим методом приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что последний

Таблица 2

№ определения	Взято H_3BO_3 , г	Найдено H_3BO_3 , г	Найдено H_3BO_3 , %	Отн. ошибка определения
1	0,0940	0,0938	99,82	-0,18
2	0,0852	0,0847	99,42	-0,58
3	0,1017	0,1012	99,57	-0,43
4	0,0894	0,0891	99,72	-0,28
5	0,1028	0,1037	100,89	+0,89
6	0,0732	0,0727	99,40	-0,60
7	0,0867	0,0861	99,37	-0,63
8	0,0963	0,0952	98,94	-1,06

метод анализа является более точным по сравнению с методом разложения маниитоборной кислоты углекислым кальцием в водном растворе. Ошибки определений лежат в пределах 0,5 относительного процента.

В заключение следует сказать, что разработанные методы позволяют проводить прямое определение борной кислоты, по точности не уступают методам, применяемым для ее анализа в настоящее

¹ Быстрый нагрев приводит к тому, что вся масса в платиновой пробирке резко всучивается и вытекает из нее. Анализ в таком случае бывает испорчен по причине, указанной ниже.

время. В зависимости от характера анализируемого объекта можно применять тот или иной метод.

К недостаткам методов следует отнести значительную длительность анализа борной кислоты из водных растворов (приблизительно 2 часа), необходимость иметь платиновую пробирку при определении термическим способом. К недостаткам последнего метода следует отнести также необходимость предварительного отделения полуторных окислов и кремневой кислоты. С другой стороны, при необходимости определения этих окислов в некоторых объектах метод термического газоволюметрического анализа может быть применен и для них.

Выводы

1. Разработан газоволюметрический метод анализа борной кислоты в водных растворах. Метод прост, надежен. Точность определений — 1,0 относительный процент. Время, необходимое на одно определение, — 2 часа.

2. Разработан метод анализа борной кислоты путем сплавления ее с карбонатами щелочных металлов при температуре 750—800°. Продолжительность одного анализа — 1 час, точность определений — 0,5 относительного процента.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. Количественный анализ. Госхимиздат, 1955, стр. 571.
- Гредвел Ф. Курс аналитической химии. Т. 2 (количественный анализ). ГОНТИ, 1931, стр. 337—341.
- Тейтельбаум Б. Я., Берг Л. Г. Журнал анал. хим., 152—157, 1953.
- Берг Л. Г. Скоростной количественный фазовый анализ. Изд. АН СССР, 1952, стр. 30—31.
- Там же, стр. 55.
- Там же, приложение.

Дополнительно было проведено изучение химического состава двойной соли карбонатов кальция и магния, обнаруженной нами при изучении тройной системы Na^+ , Mg^{++} || $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$ [1] следующим образом:

1) содержание H_2O определялось газоволюметрически, нагреванием павески и измерением объема водорода, выделяющегося при взаимодействии паров воды с гидридом кальция CaH_2 ;

2) общее содержание CO_2 определялось измерением выделившегося углекислого газа при взаимодействии павески соли с соляной кислотой;

3) содержание Mg^{++} определялось в той же павеске после определения CO_2 трилонометрическим титрованием.

Данные по анализу приводятся в следующей таблице:

№ опыта	Состав, весовые %				$\text{MgO} : \text{CO}_2$	Соответствующая формула осадка
	MgO	CO_2	Na_2O	H_2O		
1	21,1	46,2	31,5	—	0,456	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
2	21,1	46,5	31,4	—	0,453	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
Теоретически	21,1	46,3	32,6	—	0,455	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$

Кривая нагревания двойной соли $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ подтвердила отсутствие кристаллизационной воды [1].

Для системы Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ были изучены лишь узловые точки. При этом основную трудность при исследовании составляла очень малая растворимость двойных солей карбонатов натрия и кальция — геллюсита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и магния и натрия состава $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$. В растворах, отвечающих узловым точкам при насыщении этими двойными солями, содержались лишь следы Mg^{++} и Ca^{++} ионов, не позволяющие нанести на диаграмму данные состава узловых точек по способу Иенеке. Поэтому нанесение их сделано ориентировочно и не соответствует выбранному масштабу.

Диаграмма системы, построенная по способу Иенеке, состоит при изученных условиях из пяти полей, соответствующих кристаллизации NaHCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (рис. 1). Метастабильное состояние системы сохраняется, и парагенезис карбонатов кальция и магния наблюдается и в области больших концентраций NaHCO_3 . При изучении системы мы сначала исходили из чистых солей NaHCO_3 , MgCO_3 и CaCO_3 .

После выпадения новых фаз — геллюсита и $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и установления равновесия мы получили состав узловой точки $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (точка 6 табл. 1).

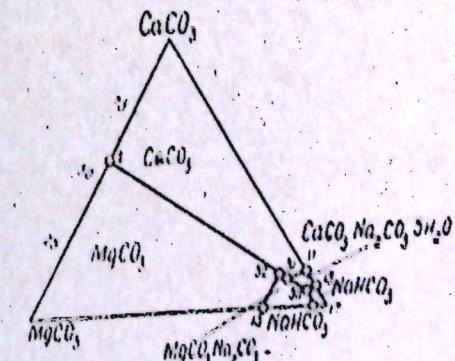


Рис. 1. Диаграмма системы Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$.

Л. Г. Берг и Л. А. Борисова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ПЯТЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ

Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$

Наши исследования равновесий в системах Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$ при $T = 25^\circ$ и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$ [1, 2] показали, что в них легко образуются устойчивые метастабильные состояния. Эти состояния сохранились даже и после введения затравки доломита. Представляло интерес изучить метастабильные равновесия в более сложной системе, где введение новых ионов могло бы нарушить их и перенести систему в устойчивое, стабильное состояние.

В литературе данные по изучению метастабильных равновесий в пятерной взаимной системе Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$ отсутствуют.

Изучение системы Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$ проводилось при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$ методом растворимости в изотермических условиях. Подробно методика исследования освещена в одном из предыдущих сообщений [1].

В качестве исходных солей, в дополнение к [1], были взяты: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки х. ч. и перекристаллизованные, NaHCO_3 — продажный, марки х. ч.

В состав изучаемой системы входят две простые и три взаимные четверные системы:

- 1) Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$,
- 2) Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$,
- 3) Na^+ , $\text{Mg}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$,
- 4) Na^+ , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$,
- 5) Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$.

Приступая к изучению равновесий в сложной системе, мы вначале проверили составы узловых точек $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ системы Na^+ , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-$, $\text{SO}_4^{'''} - \text{H}_2\text{O}$, данные для которых имеются в литературе. Полученные результаты хорошо сходились с литературными данными (табл. 1, точки 13, 13a и 20, 20a).

1. Простая четверная система Na^+ , Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Наши результаты по изучению тройных систем Mg^{++} , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, Na^+ , $\text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и Na^+ , $\text{Mg}^{++} \parallel \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ представлены в одном из предыдущих сообщений [1].

Таблица 1

Система Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} || $\text{CO}_3^{''}$, $\text{SO}_4^{''}$ — H_2O при 25°C и $\text{P}_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ atm}$

№-точка	Твердые фазы						Моли в 1000 г раствора						По Иченеке на 100 ч. сухих солей						Литература
	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	SO ₄ ^{''}	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '		
1	MgCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	93,53	27,1	—	—	120,63	—	—	22,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, NaHCO_3	516,5	—	—	—	516,5	100,0	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
3	CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	496,25	—	1,8	—	498,05	99,64	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
4	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3	512,5	—	—	—	512,5	100,0	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
5	MgCO_3 , CaCO_3	—	5,25	6,96	—	12,21	—	—	42,99	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	MgCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3	495,7	—	—	—	495,7	100	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
7	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3	491,3	—	—	—	491,3	100	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
8	MgCO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3	475,6	—	—	—	475,6	100	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
9	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2264,50	2,83	2267,33	—	—	—	—	99,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1532,4	—	14,4	1546,8	—	—	99,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1026,7	1655,8	—	2682,5	—	—	38,3	61,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1299,2	1315,0	—	2614,2	—	—	49,7	50,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3	1709,9	—	—	—	1459,6	250,3	100,0	—	—	—	14,63	—	—	—	—	—	—	
13а	То же	1697,0	—	—	—	1450,0	247,02	100,0	—	—	—	14,55	—	—	—	—	—	—	
14	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1571,0	—	—	—	1350,0	221,0	100,0	—	—	—	14,13	—	—	—	—	—	—	

Продолжение табл. 1

№-точка	Твердые фазы						Моли в 1000 г раствора						По Иченеке на 100 ч. сухих солей						Литература
	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	SO ₄ ^{''}	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '	2Na ⁺	Mg ⁺⁺	(HCO ₃) ₂ '		
15	MgCO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1806,5	—	—	—	1552,0	254,5	100,0	—	—	—	14,08	—	—	—	—	—	—	
16	MgCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ *	1505,0	4,36	—	—	1505,0	4,26	99,71	0,29	—	—	0,29	—	—	—	—	—	—	
17	MgCO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ *	—	2243,69	—	—	2241,3	3,97	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	
18	CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1424,5	—	—	—	1392,1	232,5	100,0	—	—	—	14,31	—	—	—	—	—	—	
19	CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1602,9	—	—	—	1374,2	228,7	100,0	—	—	—	14,26	—	—	—	—	—	—	
20	CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1578,72	—	15,30	1559,00	33,02	99,05	—	—	—	—	2,08	—	—	—	—	—	—	
20а	То же	1589,42	—	16,42	1568,0	37,84	98,98	—	—	—	—	2,32	—	—	—	—	—	—	
21	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3	—	—	20,48	12,74	7,74	—	—	—	—	—	37,74	—	—	—	—	—	—	
22	CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,77	17,64	—	—	11,46	6,95	—	—	—	—	4,18	—	—	—	—	—	—	
23	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	2092,67	20,18	2111,5	1,35	—	—	—	—	—	99,04	0,06	—	—	—	—	—	
24	MgCO_3 , CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1294,74	2,37	15,01	1300,03	12,11	98,70	0,17	—	—	—	0,92	—	—	—	—	—	—	
25	MgCO_3 , CaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1661,8	—	1449,0	212,8	100,0	—	—	—	—	—	12,76	—	—	—	—	—	—	
26	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1789,3	—	1579,0	210,3	100,0	—	—	—	—	—	13,9	—	—	—	—	—	—	
27	NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , Na_2CO_3	1564,4	—	1334,4	230,0	100,0	—	—	—	—	—	14,7	—	—	—	—	—	—	

* Неравновесные точки.

Добавлением к твердой фазе этой точки кальцита мы перешли к следующей узловой точке $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (точка 7 табл. 1), а прибавив к последней магнезит — к составу узловой точки $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (точка 8 табл. 1).

2. Простая четверная система $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$.

Данные для тройных систем, ограничивающих четверную $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$, взяты из литературы [3, 4, 5]. Составы растворов для узловых точек с донными твердыми фазами $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + астраханит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + астраханит + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нами не изучались и были построены интерполяцией.

Построенная диаграмма системы $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ включает поля кристаллизации эпсомита, мирабилита, астраханита и гипса (рис. 2), где большую часть площади занимает область гипса.

3. Четверная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} \parallel \text{SO}_4^-, \text{CO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

Изучение этой системы в целом проводилось нами впервые. В литературе имеются данные лишь для двух ограничивающих ее тройных систем $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} \parallel \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ [5] и $\text{Na}^+ \parallel \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ [6], а система $\text{Mg}^{++} \parallel \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ изучена лишь с несквегонитом [16]. Мы исследовали ее, применяя магнезит. При изучении составов эвтоник, соответствующих совместной кристаллизации MgCO_3 с $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и MgCO_3 с $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, нами констатировалось, что рав-

новесие наступало крайне медленно и не было достигнуто за 4–5 месяцев. Узловые точки совместной кристаллизации 3 солей $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + астраханит + MgCO_3 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + астраханит + MgCO_3 не были изучены и нанесены также интерполяцией. При изучении точки совместной кристаллизации $\text{MgCO}_3 + \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мы исходили из состава равновесного раствора, насыщенного

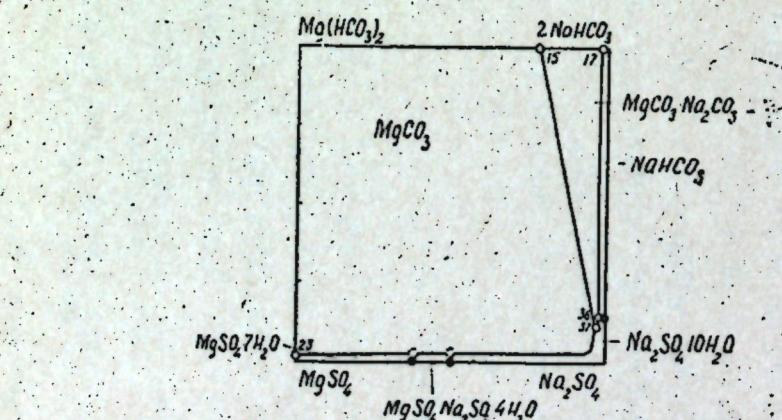


Рис. 2. Диаграмма системы $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$.

Рис. 3. Диаграмма системы $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$.

MgCO_3 и $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, и прибавляли к нему $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Из равновесного раствора, насыщенного $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, была получена точка совместной кристаллизации солей $\text{NaHCO}_3, \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при добавлением двойной соли $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 3. Диаграмма взаимной системы, построенная по способу Иенеке, состоит из шести полей, отвечающих кристаллизации $\text{MgCO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Большую часть диаграммы занимает поле наименее растворимого магнезита. Поле двойной соли $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ выклинивается в области больших концентраций SO_4^- -иона.

4. Четверная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$.

В литературе имеются данные этой системы при $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$ и 25° [7], полученные Никольской и Мошкиной. Однако ими не было обнаружено поле двойной соли $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — гей-люссита. Нами обнаружена область гей-люссита [1] как в тройной $\text{Na}^+, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$, так и в четверной системе $\text{Na}^+, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$. Диаграмма

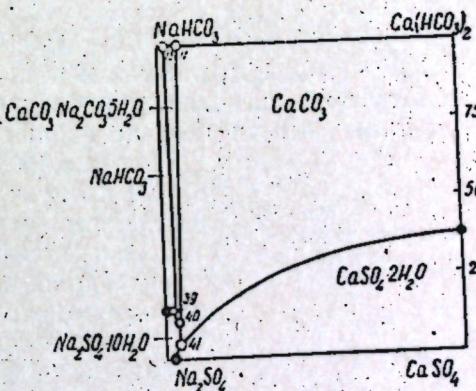


Рис. 4. Диаграмма системы $\text{Na}^+, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$.

грамма растворимости системы имеет поля кристаллизации $\text{CaCO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и клинообразное поле гей-люссита (рис. 4). При изучении совместной растворимости солей $\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мы исходили из равновесных растворов, насыщенных $\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$ при добавлении мирабилита. Состав эвтоники $\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ был получен одновременной загрузкой всех 3 фаз в избыточном количестве, что хорошо согласуется с литературными данными [7].

5. Четверная взаимная система $\text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$.

Результаты изучения метастабильных равновесий в четверной взаимной системе $\text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ представлены в отдельном сообщении [2].

РАВНОВЕСИЯ В ПЯТЕРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$

при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ атм}$

В состав изучаемой пятерной системы входят шесть солей: $\text{MgCO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, \text{CaSO}_4$, составляющие 4 независимых компонента. Взаимную систему из шести солей можно изобра-

зить посредством трехгранной призмы, в вершинах которой помещаются чистые соли. При изученных нами условиях (температура и давление постоянные) область кристаллизации в системе одной твердой фазы, находящейся в равновесии с жидким, должна представляться объемом.

С целью полной характеристики пятикомпонентной взаимной системы нами воспроизведены, на основании имеющегося материала, границы существования всех солей в системе и построена пространственная модель системы (рис. 5). Она включает 9 объемов кристаллизации следующих солей: кальцита (CaCO_3), магнезита (MgCO_3), нахолита (NaHCO_3), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), эпсомита ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), гейлюссита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и двойной магниевой соли (состава $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Для наглядности небольшие объемы кристаллизации двойных и хорошо растворимых солей на рис. 5 увеличены и не соответствуют выбранному масштабу. Из рисунка видно, что самые большие объемы занимают области кристаллизации наименее растворимых солей — кальцита, магнезита и гипса.

Метастабильное равновесие, возникшее в тройной карбонатной системе $\text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^{\prime\prime} - \text{H}_2\text{O}$, сохраняется и в сложной пятерной взаимной системе, вплоть до насыщения мирабилитом. Образования стабильной фазы — доломита — в системе не наблюдалось.

По мнению многих авторов [8—15] следует, что в областях, насыщенных или близких к насыщению сульфатами магния и натрия, доломит неустойчив, и поэтому можно предположить, что метастабильный парагенез кальцит-магнезит в крепких растворах сульфатов магния и натрия будет устойчивым; при малых концентрациях сульфатов магния и натрия в первую очередь возникает метастабильный парагенез кальцит-магнезит, который впоследствии, как менее устойчивый, по-видимому, перейдет при определенных условиях в парагенез кальцит-доломит или доломит-магнезит. Это подтверждают и большие величины растворимости кальцита и магнезита по отношению к растворимости доломита. Таким образом, можно предполагать, что в природе в условиях, близких к изученным нами, в осадочных породах образование доломита может быть в ряде случаев вторичным. Вначале выпадает одна из метастабильных фаз — гидромагнезит или несквегонит, которые с течением времени могут переходить в доломит при соответствующих условиях. Подтверждением этому служат термографические анализы донных осадков залива Кара-Богаз-Гол, проведенные нами. В так называемом „белом иле“, взятом со дна залива, было установлено термографическим

путем наличие гипса, гидромагнезита, глинистой примеси типа каолинита и небольшого количества кальцита. В ряде же других образцов ила со дна залива, но из прибрежных районов неоднократно обнаруживался доломит.

Выводы

- Изучены изотермы растворимости 25° четырех взаимных систем $\text{Na}^{+}, \text{Mg}^{++} \parallel \text{CO}_3^{\prime\prime}, \text{SO}_4^{\prime\prime} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}^{+}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^{\prime\prime}, \text{SO}_4^{\prime\prime} - \text{H}_2\text{O}$ простой четырехной системы $\text{Na}^{+}, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^{\prime\prime} - \text{H}_2\text{O}$ и пятерной взаимной системы $\text{Na}^{+}, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^{\prime\prime}, \text{SO}_4^{\prime\prime} - \text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ atm}$.

- Взаимная пятерная система является метастабильной вследствие отсутствия области кристаллизации доломита — карбонатной фазы, наименее растворимой при изученных условиях.

- Полученные данные представляют интерес для вопросов выяснения геохимии карбонатных пород, генезиса и парагенеза карбонатов кальция и магния, а также метаморфизации природных рассолов.

- Полученные данные позволяют сделать вывод, что образование доломита в природе может быть и вторичного характера.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л. Г. и Борисова Л. А. ЖНХ, 5, 6, 1283, 1960.
- Берг Л. Г. и Борисова Л. А. ЖНХ, 5, 6, 1287, 1960.
- Самегор F. Bell Journ. amer. Chem. Soc., 10, 212 (1906).
- Hill A. E., Wills J. H. Journ. amer. Chem. Soc., 60, 1650—1653 (1938).
- Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. Изв. СФХА, 1, в. I, 200 (1919).
- Макаров С. З., Ваксберг Н. М. ЖРФХО, ч. хим. 62, вып. 8—9, 1866—1867 (1930).
- Никольская Ю. П., Мошкина И. А. ЖНХ, т. III, в. 2, 498, 1958.
- Теодорович Г. И. ДАН СССР, т. XXXIV, № 6, 175, 1942.
- Теодорович Г. И. ДАН СССР, т. LIII, № 9, 825, 1946.
- Янатьева О. К. ДАН СССР, т. LXVII, № 3, 479, 1949.
- Янатьева О. К. Изв. СФХА, т. 20, 252, 1950.
- Янатьева О. К. Изв. СФХА, 26, 266, 1955.
- Янатьева О. К. ЖНХ, № 4, 751, 1956.
- Валяшко М. Г., Пельш Г. К., Нечаева А. А. Тр. ВНИИГ, вып. 23. Сообщ. I—III, 177—200, 1952; вып. 27. Сообщ. IV—V, 241—274, 1953.
- Рыковский А. Е. и Нещадимова-Некляев Н. М. Тр. I совещ. химиков ГГРУ, 153, 1931.
- Gloss G. Цитировано по Янтьевой [11].
- Штернина Э. Б. и Фролова Е. В. ДАН СССР, 47, № 1, 35 (1945).

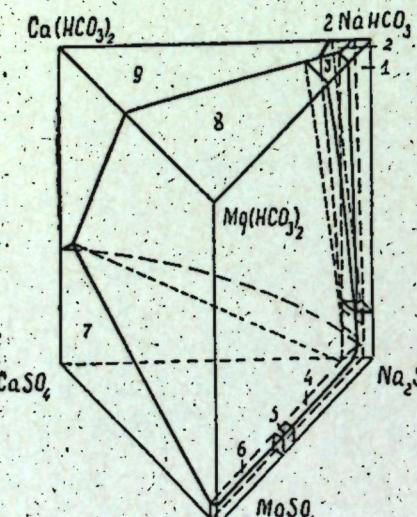


Рис. 5. Пространственная диаграмма системы $\text{Na}^{+}, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++} \parallel \text{CO}_3^{\prime\prime}, \text{SO}_4^{\prime\prime} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1 \text{ atm}$.

Объемы кристаллизации:

- нахолита,
- гейлюссита,
- $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$,
- мирабилита,
- астраханита,
- эпсомита,
- гипса,
- магнезита,
- кальцита.

чаев вторичным. Вначале выпадает одна из метастабильных фаз — гидромагнезит или несквегонит, которые с течением времени могут переходить в доломит при соответствующих условиях. Подтверждением этому служат термографические анализы донных осадков залива Кара-Богаз-Гол, проведенные нами. В так называемом „белом иле“, взятом со дна залива, было установлено термографическим

Л. Г. Берг и Н. П. Бурмистрова

ОДНОВРЕМЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ТЕРМОГРАММЕ КАК МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНИИ СОЛИДУСА В СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Одним из наиболее распространенных методов физико-химического анализа является метод измерения электропроводности исследуемых систем. Он был введен в практику физико-химических исследований Н. С. Курнаковым и учеными его школы. Также Н. С. Курнаковым и Н. В. Агеевым [1] впервые была описана установка для регистрации изменения электросопротивления с температурой сплавов золота с медью на пирометре. Однако для изучения диаграмм состояния различных металлических систем необходимо было знать истинные значения электропроводности равновесных сплавов вполне определенного состава. Поэтому регистрация изменения электропроводности с температурой на пирометре Н. С. Курнакова не нашла широкого распространения в физико-химическом анализе. Между тем применение этого метода может принести очень большую пользу, например при исследовании механизма некоторых твердофазных реакций. Основоположники учения о твердофазных реакциях Тамман и Хедвалл [2] и их ученики пользовались измерением электропроводности для доказательства отсутствия влияния жидкой фазы на реакции взаимодействия между твердыми веществами. Но если для изучения диаграмм состояния необходимо знать истинные значения электропроводности сплавов определенного состава, находящихся в равновесном состоянии, то для изучения механизма твердофазных реакций нужно проследить за ее изменением в процессе всего хода взаимодействия, в процессе возникновения и исчезновения всех промежуточных и неравновесных фаз в системе. Возникновение последних может оказать существенное влияние на механизм протекания реакции. С целью регистрации электропроводности исследуемой системы создана специально приспособленная установка [3], которая позволяет получать на термограмме одновременно три кривые: кривую изменения температуры, кривую разности температур и кривую изменения электросопротивления или электропроводности. С появлением в системе малейших следов расплава происходит резкое увеличение электропроводности, что дает возможность определять температуру, при которой в системе появляется жидкая фаза, т. е. точки солидуса. Методом электропроводности давно уже пользуются при определении солидуса в металлических системах. Для определения линий солидуса в солевых системах применяется дифференциальный термический анализ.

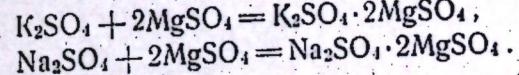
Появление первых порций жидкой фазы вызывает отклонение дифференциальной кривой. Температура, отвечающая появлению жидкой фазы, находится по величине отклонения гальванометра, записывающего изменение температуры. Применение регистрации электропроводности на термограмме дает возможность использовать это свойство для определения точек солидуса в солевых системах.

При изучении механизма некоторых твердофазных реакций мы имели возможность неоднократно убеждаться в том, что появление в системе эвтектического расплава всегда отмечается на комплексной термограмме резким увеличением электропроводности. Например, взаимодействие безводных порошкообразных хлорида бария с сульфатом, карбонатом, хроматом и фосфатом натрия происходит с большими экзотермическими эффектами, которые на термограммах наблюдаются в виде острых пиков. Одновременно происходит резкое увеличение электропроводности, что говорит о появлении в этот момент в системе жидкой фазы, представляющей собой расплав наиболее низкоплавкой в данной системе эвтектики. В табл. 1 приведены данные по этим реакциям. Причем для первой и второй реакций

Таблица 1

№	Уравнение реакции	Темпер. взайн. °С	Состав наиболее низкоплавкой эвтектики	Темпер. е плав. °С
1	$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2NaCl$	620	$NaCl + BaSO_4 + Na_2SO_4$	615
2	$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + 2NaCl$	585	$BaCO_3 + NaCl + Na_2CO_3$	562
3	$BaCl_2 + Na_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + 2NaCl$	570	$BaCrO_4 + NaCl + Na_2CrO_4$	~570
4	$3BaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightleftharpoons Ba_3(PO_4)_2 + 6NaCl$	620	$Ba_3(PO_4)_2 + NaCl + Na_3PO_4$	~620

состав и температуры плавления наиболее низкоплавких эвтектик известны из литературных данных [4, 5]. Для третьей и четвертой реакций состав и температуры плавления наиболее низкоплавких эвтектик даются на основании аналогии с первыми двумя и увеличения электропроводности при температурах 570° и 620°. То, что запись электропроводности для солевых систем действительно показывает температуру появления эвтектического расплава в системе, подтверждается при исследовании других реакций, например реакций между нитратом серебра и хлоридом калия, сульфатом калия и сульфатами кальция и свинца и др. Исключение составляют те случаи, когда взаимодействие происходит с участием лабильной эвтектики исходных компонентов, где увеличение электропроводности показывает температуру плавления последней. Примером могут служить реакции:



В первой реакции взаимодействие протекает при 725°, т. е. ниже температур плавления возможных в системе эвтектик (750 и 836°). При 725° происходит увеличение электропроводности (рис. 1). Затем было произведено исследование системы хлорид натрия — хлорид серебра [6], где компоненты дают непрерывный ряд твердых растворов

ров. В случае совпадения температур отклонения электропроводности с известными из литературы можно было сделать заключение о применимости этого метода для определения точек солидуса в солевых системах образующих непрерывный ряд твердых растворов. Предварительно с чистых солей были сняты термограммы с записью двух свойств: термических эффектов и электропроводности. Полученные термограммы свидетельствовали о том, что соли были достаточно чистыми. Увеличение электропроводности точно совпадало с началом плавления соответствующей соли. Затем были приготовлены смеси, содержащие от 10 до 80 мол% хлорида серебра. Смеси помещались в тигель, в них опускались термопара и платиновые электроды, и производилось двукратное нагревание и охлаждение. Оказалось, что кривая изменения электропроводности при охлаждении образца резко меняет свое направление в момент исчезновения в системе жидкой фазы (рис. 2). Если из точки А, в которой произошел перегиб кривой электропроводности, опустить перпендикуляр к оси абсцисс, то в точке пересечения его с простой температурной кривой (В) будет показана температура конца кристаллизации. На термограмме (рис. 2) записаны кривые нагревания и электропроводности для смеси, содержащей 20 мол% хлорида серебра. Точка В соответствует началу резкого падения электропроводности в точке А. Температура исчезновения равновесного расплава равна для данного случая 680°, что хорошо согласуется с литературными данными. Для каждого состава было произведено несколько опытов, которые показали хорошую воспроизводимость. Расхождение в определении температур в разных опытах лежит в пределе 2–5°С. Значения полученных температур точек солидуса системы, изученной по электропроводности, также хорошо согласуются с известными значениями, в чем можно убедиться, рассмотрев табл. 2.

Таблица 2

$m\%$ AgCl	Температ. ликвидуса по литер. данным, °С	Температ. ликвидуса из термогр. с элек.-ю, °С	Температ. солидуса по литер. данным, °С	Температ. солидуса из термогр. с элек.-ю, °С
10	775	775	743	745
20	743	740	680	680
30	710	710	622	625
40	675	680	575	570
60	598	600	490	490
70	561	560	475	475
80	524	530	460	460

Заслуживает внимания то обстоятельство, что точки солидуса однозначно определяются по изменению электропроводности независимо от того, что охлаждение производится достаточно быстро (5–6° в минуту) и кристаллизующийся твердый раствор не достигает равновесного состояния. Поэтому при таком быстром нагреве и охлаждении нет возможности определить точки солидуса пользуясь дифференциальной кривой. Как видно из рис. 2, при нагревании

отклонение дифференциальной, а также и кривой электропроводности начинается примерно при 555°. Нельзя также определить температуру конца кристаллизации и по кривым охлаждения, так как простая кривая не показывает в этот момент заметного перегиба,

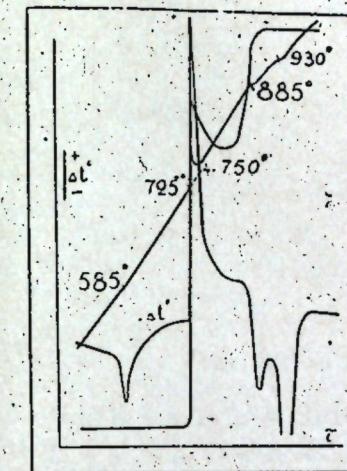


Рис. 1. Термограмма с записью электропроводности для реакции между сульфатами калия и натрия.

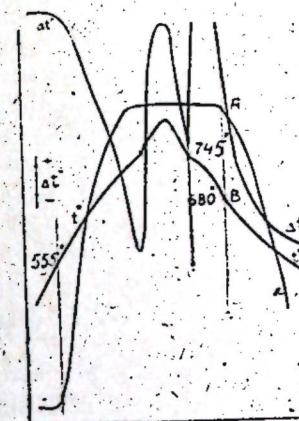


Рис. 2. Термограмма с записью электропроводности смеси, содержащей 20 мол% хлорида серебра и 80 мол% хлорида натрия.

а дифференциальная плавно выравнивает свой ход, начиная с остряка и далее вплоть до более низких температур. И только кривая изменения электропроводности в момент исчезновения равновесного расплава резко отклоняется вниз. Таким образом, применяя одновременно регистрацию на термограмме термических эффектов и электропроводности, можно определять точки солидуса в солевых системах. Можно также определять температуры плавления наиболее низкоплавких в системе эвтектик, даже не предпринимая подробного изучения этой системы. Затем можно определить состав этой эвтектики способом, описанным уже в литературе [7]. Большое значение такой метод определения температур плавления наиболее низкоплавких эвтектик может иметь для многокомпонентных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Куриаков Н. С. и Агеев Н. В. ИФХА, т. 4, 25 (1933).
- Hedvall J. A. Reaktionsfähigkeit in fester Stoffe. 1938.
- Берг Л. Г. и Бурмистрова Н. П. ЖНХ, т. 5, № 3 (1960).
- Нагорный Г. И. и Зимина Т. Д. Изв. физ.-хим. научно-исследоват. института при Иркутском ун-те, т. 2, вып. 1 (1953).
- Беляев И. Н. и Шолохович М. Л. Сб. статей по общей химии, т. 1, 134 (1953).
- Zhemchuzhni. Z. f. anorg. u. allg. Ch. 153, 47 (1926).
- Берг Л. Г. и Лепешков И. Н. Изв. СФХА, т. 15, 144 (1947).

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

процесса плавления замерзшего раствора, являющегося обратным процессу замерзания, т. е. снятием кривых нагревания [4].

В основу разрабатываемого нами метода определения молекулярного веса положена запись кривых плавления, показывающая непосредственно разность температур двух веществ: чистого растворителя и исследуемого раствора. С помощью дифференциальной термопары и пиromетра Курнакова ПК-52 определялся ход понижения температуры плавления раствора (Δt), т. е. разница температуры плавления растворителя и раствора ($T_1 - T_2$) или депрессия. При проведении опытов применялась термопара медь-константит. Оформление термопары и ее присоединение к пиromетру ПК-52 представлены на рис. 1. В данном случае используется один гальванометр пираметра. Так как медные концы термопары присоединялись к медным контактам пираметра, то не было нужды в специальных холодных спаях.

На рис. 2 схематически изображен прибор для определения молекулярного веса, которым мы пользовались. Прибор состоит из двух пробирок с внешним диаметром 1,45 см и высотой 23 см. В пробирки помещались электромагнитные мешалки и спаи дифференциальной термопары. Спаи термопары находились в центре пробирок на расстоянии радиуса от дна. В одну пробирку наливался чистый растворитель, а в другую — раствор по 2 кубика в каждую. При этом высота жидкости превышала значение радиуса более чем вдвое, что затрудняло поступление тепла по проводам термопары к спаю. Электромагнитные мешалки работали одновременно в обеих пробирках с одинаковой скоростью. С помощью этих мешалок легко производилось перемешивание в течение долгого времени. В качестве электромагнитов брались одинаковые катушки, которые надевались сверху на пробирки. Катушки через автотрансформатор «ЛАТР» и через вращающийся прерыватель присоединялись к сети.

Для работы применялись два термостата: один для замораживания, другой для плавления. Прибор (криоскоп) помещался в термостат для замораживания, и после появления достаточного количества кристаллов как в чистом растворителе (бензole), так и в растворе прибор переносился в заранее подготовленный термостат для нагревания, и при равномерном помешивании записывался ход Δt (понижение температуры плавления раствора) до полного плавления раствора. Кристаллы же в чистом растворителе не плавились.

Для сокращения продолжительности записи кривой Δt и для обеспечения равномерного плавления в начале записи в жидкости должно находиться небольшое количество мелкораздробленных кристаллов, рассеянных по всему объему.

Термостатом для плавления служил сосуд Дьюара, наполненный водой, температура которой была 3,5—4°C и в течение опыта очень медленно поднималась до 4—4,5°C (рис. 2).

Дифференциальная термопара калибровалась при помощи тер-

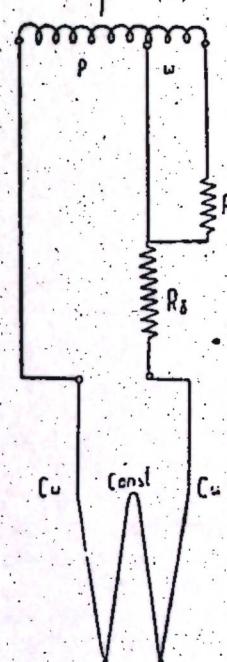


Рис. 1.
Схема присоединения дифференциальной термопары к пираметру ПК-52.

мометра Бекмана (цена 1 мм. соответствовала $0,0114^\circ$ или $1^\circ - 88$ мм, и вся шкала равнялась $2,5^\circ\text{C}$).

В качестве растворителя был взят криоскопический бензол, который был дважды перекристаллизован, высушен над металлическим натрием и дважды переган с дефлегматором. Температура кипения бензола была $80,1^\circ\text{C}$ при давлении 759 мм рт. ст., температура плавления $-5,5^\circ\text{C}$.

Работа проводилась следующим образом. К навеске бензола, являющегося растворителем, постепенно прибавлялось исследуемое вещество, и после каждой добавки записывался ход понижения температуры плавления раствора (Δt), по которому уже находилась Δt .

На рис. 3 приведена термограмма, отражающая ход понижения температуры плавления раствора нафталина в бензole (Δt) при разных концентрациях и чистого бензола. В последнем случае в обе пробирки наливается только чистый бензол, что делалось с целью проверки правильности работы и чувствительности прибора. В данном случае запись хода Δt должна совпадать с нулевой линией. Однако на термограмме эта линия несколько отклонилась от нулевой примерно на 0,9 мм, что соответствует $0,01^\circ$ и находится в пределах точности измерения.

Для определения молекулярного веса за Δt принимается отрезок AB (рис. 3), представляющий собой перпендикуляр, восстановленный из точки пересечения

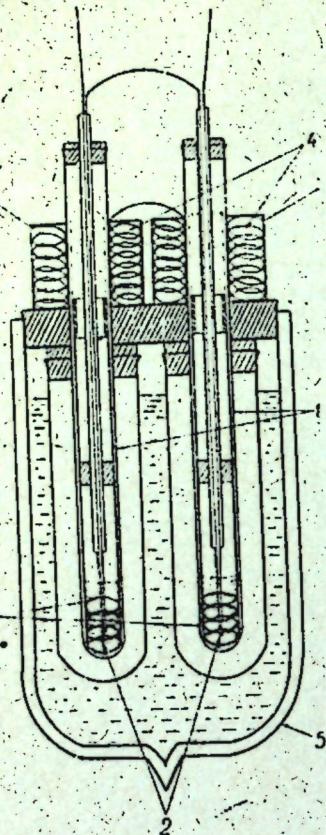


Рис. 2. Принципиальная схема прибора.

1 — пробирки; 2 — спай дифференциальной термопары; 3 — мешалки; 4 — электромагнит; 5 — сосуд Дьюара.

двух касательных, проведенных к ветви плавления раствора и к ветви нагревания жидкости до нулевой линии. На рис. 4 приведена термограмма записи хода Δt для предельного углеводорода $C_{13}H_{28}$ при трех концентрациях.

Молекулярный вес (M) вычислялся по формуле:

$$M = \frac{g(1000 \cdot K - M_0 \cdot \Delta t)}{\Delta t \cdot g_0},$$

где
 K — криоскопическая постоянная,

g — вес растворенного вещества,

g_0 — вес растворителя,

M_0 — молекулярный вес растворителя.

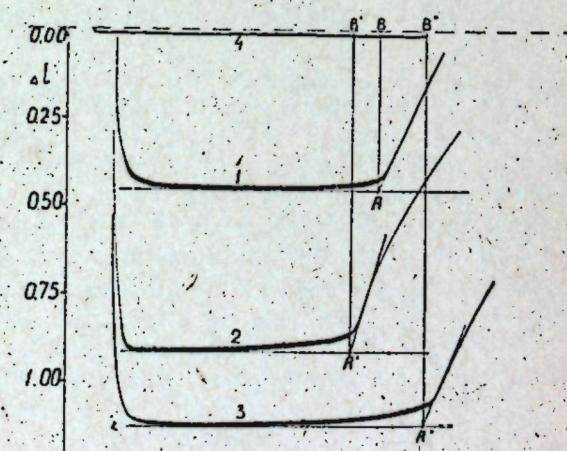


Рис. 3. Термограмма нафталина:

1 — 0,98 весовых % $C_{10}H_8$; 2 — 2,21 весовых % $C_{10}H_8$; 3 — 2,87 весовых % $C_{10}H_8$; 4 — чистый бензол.

Эта формула выведена на основании уравнений Рауля и Клаузуса-Клапейрона [5]. Обычная же формула применима только к разбавленным растворам. При более концентрированных растворах, с которыми нам приходится иметь дело, она не дает правильных значений молекулярного веса.

Результаты определения молекулярного веса по вышеописанной методике для нафталина и предельных углеводородов $C_{12}H_{26}$ и $C_{13}H_{28}$ приводятся в табл. 1, 2, 3.

Таблица 1

Молекулярный вес нафталина

№	Навеска вещества, г	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Вычисленный молекулярный вес	Средний молекулярный вес	Теоретический молекулярный вес
1	0,0184	0,3871	128,14		
2	0,0184	0,3873	128,01		
3	0,0184	0,3661	129,93		
4	0,0325	0,7647	126,28		
5	0,0325	0,7468	129,30	128,41	128,16
6	0,0343	0,7894	127,52		
7	0,0343	0,7894	127,52		
8	0,0510	1,0966	130,59		
9	0,0500	1,1487	128,44		

Нафталин марки «х. ч.» дважды перекристаллизовался и дважды возгонялся.

Таблица 2

Молекулярный вес предельного углеводорода $C_{12}H_{26}$

№	Навеска вещества, г	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Вычисленный молекулярный вес	Средний молекулярный вес	Теоретический молекулярный вес
1	0,0182	0,3167	166,70		
2	0,0182	0,3084	171,24		
3	0,0346	0,5913	168,71		
4	0,0346	0,5937	168,10		
5	0,0523	0,8679	172,94	170,63	170,32
6	0,0523	0,8267	174,80		
7	0,666	1,1508	171,70		
8	0,696	1,1519	170,90		

Таблица 3

Молекулярный вес предельного углеводорода $C_{13}H_{28}$

№	Навеска вещества, г	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Вычисленный молекулярный вес	Средний молекулярный вес	Теоретический молекулярный вес
1	0,0177	0,4725	189,40		
2	0,0177	0,2628	186,40		
3	0,0177	0,2729	181,04		
4	0,0174	0,2648	184,90		
5	0,0334	0,5499	183,40		
6	0,0334	0,5499	183,46	184,71	184,35
7	0,0539	0,8545	184,35		
8	0,0539	0,8044	187,50		
9	0,0610	0,8156	187,24		
10	0,0610	0,8362	182,49		
11	0,0610	0,8401	181,63		

Чистые препараты предельных углеводородов $C_{12}H_{26}$ и $C_{13}H_{28}$ были нам любезно предоставлены лабораторией нефти КФАН СССР. Сравнение средних молекулярных весов с теоретическими в приведенных таблицах показывает, что они мало различаются. Наблюдаемый разброс некоторых данных (см. третий столбец в таблицах) обусловлен тем, что в приводимых опытах еще недостаточно соблюдались одинаковые условия.

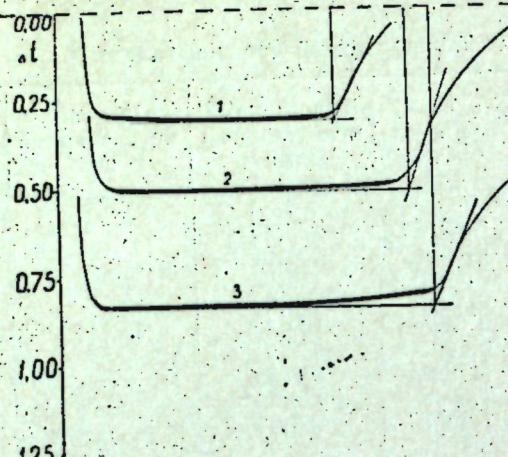


Рис. 4. Термограмма предельного углеводорода $C_{13}H_{28}$.

1 — 0,98 весовых % $C_{13}H_{28}$; 2 — 1,84 весовых % $C_{13}H_{28}$; 3 — 3 весовых % $C_{13}H_{28}$.

В заключение можно сказать, что разрабатываемый метод определения молекулярного веса несложен, достаточно точен и требует не много времени. Наличие термограмм придает методу объективный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herrington E. F. G. *Analyt. Chim. Acta*, vol. 17, 15, 1957.
2. Kienitz, Hermann. *Analyt. Chim. Acta*, vol. 17, 43, 1957.
3. McCullough John P. and Waddington Guy. *Analyt. Chim. Acta*, vol. 17, 80, 1957.
4. Бакеев М. Определение молекулярного веса по кривым нагревания, автореферат.
5. Удовенко В. В. Журн. общ. химии, т. XI, вып. 4, 276, 1941.

М. Ш. Ягбаров, Л. Г. Берг

К МЕТОДИКЕ ПРЯМОЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА

Несмотря на то, что в настоящее время разработано большое количество приборов для регулирования температуры, получение прямолинейного нагрева в широком интервале температур связано с определенными трудностями. Это объясняется, прежде всего, сложностью вопросов теплообмена, трудностью учета потери или притока тепла в нагревательных установках. Методы прямолинейного нагрева, основанные или на принципе равномерного повышения напряжения на спирали нагревателя, или на принципе периодического включения и выключения печи в соответствии с программой, задаваемой реохордом напряжения, или же на поддержании постоянной разности температур в двух точках нагревательной установки, — не учитывают и не компенсируют потерю тепла с повышением температуры во всех частях нагревательной установки.

Нами был предложен простой метод прямолинейного нагрева, позволяющий учитывать и компенсировать потери тепла [1]. Суть его заключается в поддержании возрастающей разности температур в спаях управляющей дифференциальной термопары при одновременном сохранении в цепи термопары постоянной т. э. д. с. Это достигается путем шунтирования в холодных спаях спая термопары, приваренного к спирали нагревателя. Тогда часть тока, развиваемого данным спаем, отводится в шунт. Поскольку в цепи термопары поддерживается постоянная разность потенциалов при помощи нульприбора, оставшаяся часть тока должна быть достаточной для компенсации противоположно направленной т. э. д. с. второго спая. Следовательно, спай, приваренный к спирали, должен быть нагрет до более высокой температуры. Причем с повышением температуры возрастает и разность температур между спаями, соответственно повышается и скорость нагрева. Изменяя величину шунта в начале опыта, можно добиться любого ускорения и соответственно компенсировать любую потерю тепла установкой. При помощи двух-трех опытов можно подобрать такое ускорение нагрева, которое будет точно компенсировать потерю тепла для данной печи, тем самым достигнуть прямолинейного нагрева установки.

Для практического использования этого метода достижения квазистационарного нагрева необходимо обратить внимание на следующие факторы.

Один из спаев термопары должен обязательно плотно касаться спирали нагревателя, а не просто быть приставленным. Существова-

вание даже небольшой изоляции между спаем и нагревателем значительно снижает точность управления. В этом случае нагрев спирали будет доходить до спая термопары с некоторым запаздыванием, что приводит к образованию температурных волн, отражающихся на температурной записи в виде волнообразных линий. Поэтому лучше всего приварить спай термопары к спирали нагревателя точечной сваркой. При этом необходимо обратить внимание, чтобы приваривание спая не приводило к значительному увеличению диаметра спирали, иначе она в месте сварки будет слабее нагреваться. Если этого нельзя избежать ввиду того, что диаметр спирали меньше диаметра спая, сварка исключается. В этом случае спай необходимо укрепить так, чтобы он надежно касался спирали.

Существенно также, чтобы первый и второй спай управляющей дифференциальной термопары были разделены между собой только через твердый термоизолатор. Существование между спаями воздушных прослоек может привести к полному нарушению хода нагрева из-за влияния конвекции, случайных притоков или оттоков тепла и т. д.

В данном методе прямолинейного нагрева особое внимание должно быть обращено на расположение второго, более низкотемпературного спая управляющей термопары. Он должен быть расположен так, чтобы температура его целиком определялась только температурой первого, более высокотемпературного спая. Случайные притоки или оттоки тепла к этому спаю должны быть целиком исключены. Всякое случайное понижение температуры этого спая приводит к ослаблению нагрева, так же как повышение — к усилению. Это нарушает линейный режим нагрева. Из вышеизложенного ясно, что второй, более низкотемпературный, спай должен быть помещен подальше от торцов и, если есть возможность, приварен или же прижат винтом к той части установки, которая имеет большую теплоемкость. Данный метод прямолинейного нагрева является весьма чувствительным, но это качество его будет использовано полностью только в том случае, если обращено серьезное внимание на расположение более низкотемпературного спая термопары.

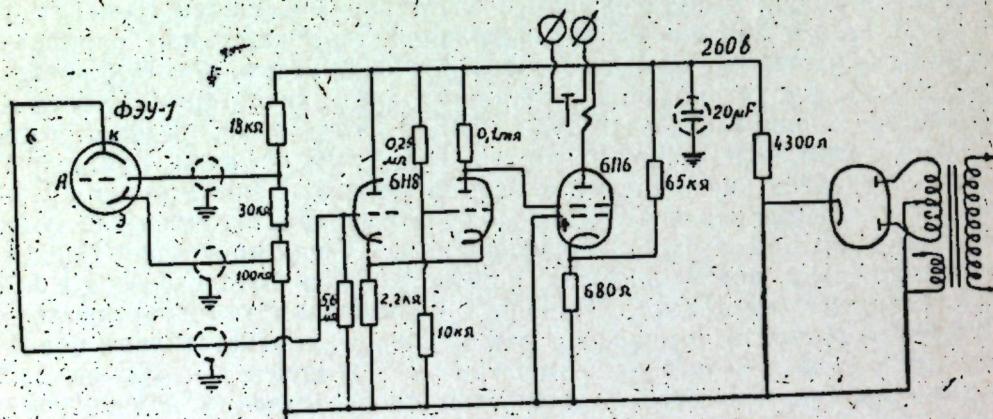


Рис. 1.

Точечную сварку термопар в условиях обычных лабораторий можно производить при помощи трансформаторов электрических печей. При этом спай термопары плотно прижимается к месту сварки при помощи медных стержней. Через эти зажимы пропускается в течение короткого времени ток от трансформатора. Место сварки по возможности должно быть защищено. Полезно использовать буру

в качестве флюса. Таким путем нам легко удавалось приваривать спаи термопар как к спирали, так и к массивным блокам.

В качестве нуль-прибора, поддерживающего постоянство задаваемой управляющей термопаре э. д. с., можно применить обычные контактные гальванометры, электронные регуляторы температуры и т. д. Но лучше для достижения более тонкого регулирования воспользоваться зеркальным гальванометром с фотореле.

На рис. 1 представлена схема фотореле, использованного нами в работе.

Данное фотореле достаточно просто по устройству и надежно в работе. В качестве фотоэлемента здесь использован фотоэлектронный умножитель ФЭУ-1. Применение умножителя позволяет располагать его на достаточно большом расстоянии от гальванометра, тем самым повысить чувствительность регулировки температуры.

Нами использовалась также обычная тиатронная схема фотореле, переделанная применительно к фотоэлектронному умножителю ФЭУ-1. Схема его дана на рис. 2.

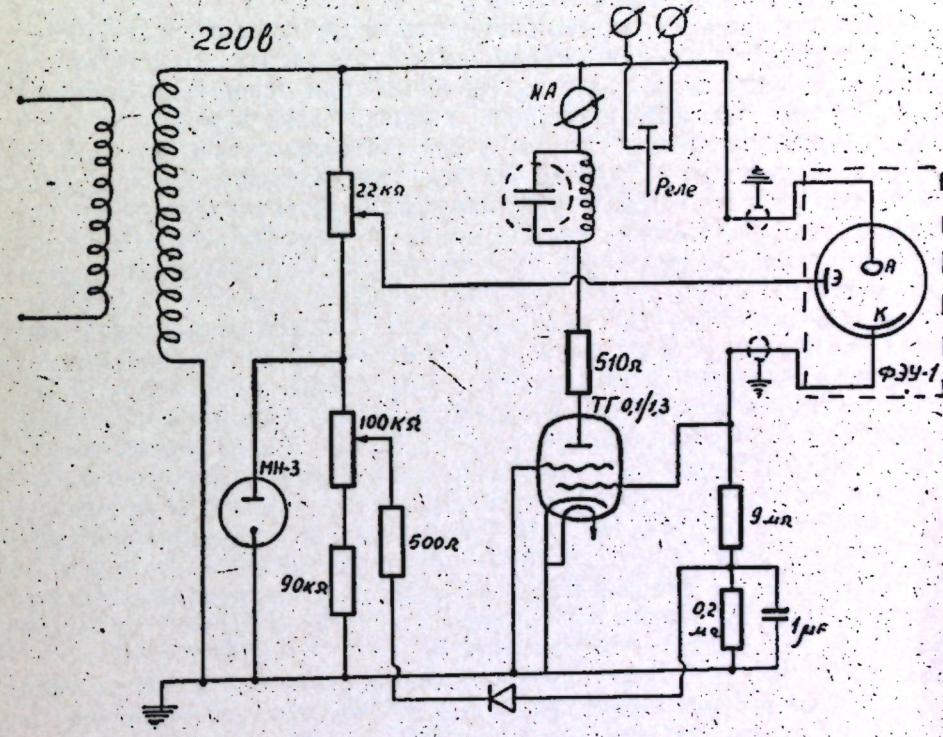


Рис. 2.

В обеих схемах для включения и выключения нагревательной установки применено двухступенчатое реле: промежуточное (телефонного типа) и силовое.

При использовании этих фотореле необходимо иметь в виду, что ФЭУ-1 восприимчив к воздействию магнитных полей. Поэтому фотоэлектронный умножитель должен быть помещен в стальной кожух. В качестве соединительных проводов к ФЭУ-1 должны быть использованы малоемкостные провода.

Скорость нагрева задается углом поворота зеркальца гальванометра, устанавливаемого в начале нагрева. Процесс скорость нагрева можно варьировать, изменяя величину балластного сопротивления в цепи гальванометра. Однако при этом должно быть соблюдено условие, что общее сопротивление в цепи (т. е. балластное и шун-

тальное) должно равняться критическому сопротивлению для данного гальванометра. По этой причине в управляющей схеме лучше использовать гальванометр марки М21/6. Он имеет две независимые обмотки, одну из них можно щунтировать сопротивлением, равным критическому, другую — присоединить к схеме управляющей термопары. Тогда балластное сопротивление можно изменять в широких пределах (при соблюдении условия, что оно будет больше или равно критическому) для сохранения оптимального режима работы гальванометра.

При работе с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-1 надо учить, что он утомляется быстрее, чем обычные фотоэлементы. Поэтому при продолжительном управлении нагревом чувствительность его может начать падать. Это приводит к изменению угла поворота зеркальца гальванометра и тем самым к изменению скорости нагрева. Указанного явления удается избежать, пропустив свет к фотоэлектронному умножителю через поперечную щель шириной 6—8 мм. Световой зайчик от гальванометра тоже лучше концентрировать в виде узкой полосы (10—15 мм).

Телефонное реле лучше присоединить так, чтобы нагревательная установка включалась при освещении фотоэлемента. В противном случае, т. е. если печь будет выключаться при освещении фотоэлемента, из-за тепловой инерции спирали нагревателя световой элемента, проскочит через фотоэлемент и управление нагревом нарушится. Можно, конечно,ставить специальные ограничители или же поставить в ряд несколько фотоэлементов, но все это связано с большими неудобствами. К тому же при этом из-за инерции спирали нагревателя чувствительность управления становится меньше.

При использовании способа управления нагревом по принципу включения и выключения тока (или части тока), применяемого в данном методе, возникают температурные волны, величина которых зависит от чувствительности схемы управления. Эти волны могут проявляться на записи температуры, особенно если спираль нагревателя намотана через слой теплоизоляции непосредственно на нагреваемый объект. Это имеет место, например, в методах определения тепловых характеристик, основанных на квазистационарном режиме нагрева, когда блок обычно одновременно является и нагревателем. В этом случае для избежания влияния температурных волн на запись толщину теплоизоляционного материала между спиралью нагревателя и блоком необходимо взять достаточно большой.

Разработанная методика прямолинейного нагрева позволяет получить в нагреваемых объектах квазистационарный температурный режим с высокой степенью точности. Это особенно важно для методов определения тепловых величин, основанных на этом режиме. Простота и удобство данного метода делают его перспективным также в обычной термографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягфаров М. Ш., Берг Л. Г. Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим. наук, 3, 27 (1957).

Л. Г. Берг, М. Ш. Ягфаров, Т. А. Горталова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Исследование веществ при нагревании, являющееся одним из важных вопросов науки и техники, нуждается в количественных методах. Довольно многочисленные эмпирические попытки применить термографию для количественных расчетов тепловых величин (т. е. путем подбора условий опыта, более тщательного проведения эксперимента и т. д.) не дали желаемых результатов. Причина заключается в самом принципе метода. Разность температуры, измеряемая дифференциальной термопарой в термографии, показывает лишь разность температуропроводностей между эталоном и образцом, и то только в идеальном случае. Практически из-за влияния различного рода факторов эта разность температуры вообще теряет простой физический смысл. Поэтому термография дает лишь качественные данные о величинах тепловых характеристик веществ.

Однако, рассматривая термографию просто как метод регистрации кривых нагревания, т. е. не связывая ее с указанным выше общепринятым в термохимии, минералогии, петрографии качественным методом исследования, можно сказать, что применение ее при измерениях тепловых величин является весьма перспективным.

В нашей лаборатории термография была применена в методе, разработанном для количественного определения тепловых величин на основе законов квазистационарного температурного поля [1]. Этот метод позволяет одновременно определять коэффициент температуропроводности, теплопроводности, теплоемкость и величину тепловых эффектов в функции от температуры. Измерения ведутся в широком интервале температур. Применение метода регистрации кривых нагревания, т. е. термографии, позволяет получать объективную запись результатов измерения.

Суть этого метода состоит в определении тепловых характеристик (теплоемкости, коэффициента теплопроводности и температуропроводности) путем измерения разности двух тепловых потоков, проходящих через исследуемое вещество. Величина одного из тепловых потоков зависит от температуропроводности исследуемого вещества, другого — от известной теплоемкости эталона (называемого контрольным веществом) и позволяет найти теплопроводность образца. Температуропроводность и теплопроводность однозначно определяют теплоемкость исследуемого вещества. Таким образом

метод позволяет одновременно измерять все термические характеристики исследуемого вещества. Определение тепловых характеристик позволяет найти величину тепловых эффектов превращений.

Практически этот принцип осуществляется при помощи двух коаксиальных цилиндров, между которыми помещается исследуемое вещество. Наружный цилиндр, изготовленный из хорошо теплопроводного жаростойкого материала, является блоком и служит для создания инградиентного температурного поля по образующей цилиндра. Внутренний цилиндр предназначен для создания двух разных тепловых потоков через исследуемое вещество. Он представляет собой две тонкостенные металлические полые оболочки, по торцам которых до выхода из блока укреплены стержни из теплоизоляционного материала (фарфора или шамота). Между собой эти оболочки соединяются тоже теплоизоляционным материалом. Внутрь одной из них помещается вещество с известной теплоемкостью («контрольное вещество»), вторая — полая — служит в качестве воздушного эталона («нулевого» эталона теплоемкости).

Температурное поле внутри блока измеряется при помощи двух дифференциальных термопар, одна из которых позволяет найти разность температур между оболочками; другая — между «нулевым» эталоном и блоком. (Более подробно с принципом метода можно познакомиться по названной выше работе [1].)

Метод в том варианте, который описан в работе [1], применим для измерений тепловых характеристик порошкообразных неметаллических веществ и вязких жидкостей. Опыты показали, что он может быть использован для прецизионных измерений тепловых величин с точностью, близкой к точности калориметрических определений. Вместе с тем это требует некоторой тщательности в проведении опытов и соблюдения определенной методики. Поэтому в данной работе, наряду с приведением результатов измерений, особенно обращено внимание на вопросы методики проведения опыта.

Расчетная формула для измерения теплоемкости исследуемого вещества ($c_{\text{уд}}$) имеет следующий вид:

$$m \cdot c = m_{\text{к.в.}} \cdot c_{\text{к.в.}} \cdot \frac{L_1}{L_2} \cdot K - m_s \cdot c_s \cdot K,$$

где

m — масса образца;

$m_{\text{к.в.}}$ — масса контрольного вещества;

$c_{\text{к.в.}}$ — теплоемкость контрольного вещества;

L_1, L_2 — отклонение дифференциальных записей от нулевой линии на термограмме при одинаковой чувствительности гальванометров;

m_s, c_s — масса и уд. теплоемкость оболочки для воздушного пространства;

$$K = \frac{1}{\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2}} \quad \text{постоянная величина для данной установки}$$

$$\frac{2 \cdot \ln \frac{r_1}{r_2}}{r_1^2 - r_2^2}$$

здесь r_1, r_2 — наружный и внутренний радиусы пространства, где помещено исследуемое вещество.

Однако на практике в эту формулу приходится вносить некоторые поправки, особенно при измерениях тепловых характеристик с большой точностью. Так, при выводе этой формулы предполагалось, что тонкостенные металлические оболочки с контрольным веществом и воздушным эталоном одинаковы по размерам и по теплоем-

кости и разность между ними определяется лишь теплоемкостью контрольного вещества. На практике же изготовление совершенно одинаковых оболочек в обычных лабораторных условиях, при отсутствии хорошо оборудованных мастерских, представляет некоторые трудности. Оболочки могут оказаться немного разными, например по толщине стенок, следовательно, и по массе. При точных расчетах это приходится учитывать и вносить соответствующую поправку в первый член уравнения, т. е. прибавлять или вычитать из теплоемкости контрольного вещества ($m_{\text{к.в.}} \cdot c_{\text{к.в.}}$) разницу в теплоемкостях оболочек.

Далее, неоднородность оболочек может быть вызвана самими термопарами, приваренными изнутри к ним. Действительно, по принципу метода к оболочке для воздушного эталона привариваются два спая термопары, к оболочке для контрольного вещества — один. Кроме того, в целях удобства при загрузке исследуемого вещества вывод термопар осуществляется только с одной стороны блока, что тоже вызывает определенную неоднородность. Это должно быть учтено при изготовлении блока. Для этого в зависимости от того, с какой стороны сделан вывод концов термопар, в оболочку, находящуюся с другой стороны, нужно вставлять уравновешивающие по теплоемкости фарфоровые трубки с кусками термопарных проволок. Если это не сделано, разницу в теплоемкостях фарфоровых трубок и термопарных проволок нужно внести в виде соответствующей поправки в первый член уравнения, как указано выше.

При точных расчетах необходимо также учесть, что во второй член уравнения входит не только масса и теплоемкость оболочки для воздушного пространства, но и масса, теплоемкость фарфоровых трубок, термопарных проволок, находящихся в этой оболочке.

Наружный цилиндр должен иметь достаточную длину, чтобы в рабочем пространстве блока, т. е. в области нахождения оболочек, теплопередача осуществлялась радиально (иначе говоря, соблюдалось условие бесконечного цилиндра). С целью исключения из расчетов некоторого неизбежного влияния теплообмена с торцами оболочек, лучше взять для расчетов небольшое (например, длиной 5—10 мм) пространство около спаев, т. е. в середине оболочек.

Исследуемое вещество в пространство между двумя цилиндрами набивается при помощи центрирующих втулок, что позволяет получить одинаковую плотность его по всей длине цилиндра.

Существенным вопросом для данного метода является создание линейного режима нагрева, так как метод основан строго на законах квазистационарного температурного поля. Для этого желательно, чтобы блок, в котором производятся опыты, был одновременно и нагревателем для исследуемого вещества, что достигается путем наматывания спирали нагревателя на слой изоляционного материала, уложенного непосредственно на блок.

Линейный нагрев установки может быть осуществлен различными способами. Хорошие результаты дал разработанный нами способ повышающейся разности температур в двух точках блока [2]. Этот метод является весьма чувствительным и позволяет создавать квазистационарный режим нагрева с большой точностью. Вместе с тем, методика применения его требует от экспериментатора некоторой внимательности. (См. статью данного сборника «К методике прямолинейного нагрева».)

Точность измерения теплоемкости при соблюдении описанной выше методики составляла в среднем 0,5%. Воспроизводимость между опытами при измерении коэффициента теплопроводности и

Таблица 3

Удельная теплоемкость окиси алюминия (3-й опыт)

Температура, °C	Удельная теплоемкость, кал/г·град		
	по литературным данным	найдено	разница, %
87	0,217	0,219	0,9
92	0,218	0,219	0,5
97	0,219	0,218	0,5
102	0,219	0,220	0,5
107	0,220	0,220	—
112	0,221	0,221	—
117	0,222	0,221	0,5
122	0,222	0,221	0,5
127	0,223	0,222	0,4
132	0,224	0,222	0,9
137	0,225	0,223	0,9
142	0,225	0,223	0,9
147	0,226	0,225	0,4
152	0,227	0,227	—
157	0,228	0,228	—
162	0,228	0,228	—
167	0,229	0,229	—
172	0,230	0,230	—
177	0,230	0,230	—
182	0,231	0,230	0,4
187	0,232	0,231	0,4
192	0,232	0,231	0,4
197	0,233	0,232	0,4
202	0,233	0,232	0,9
207	0,234	0,233	0,4
212	0,234	0,233	0,9
217	0,235	0,233	0,9
222	0,235	0,233	0,9

Таблица 1

Удельная теплоемкость окиси алюминия (1-й опыт)

Температура, °C	Удельная теплоемкость, кал/г·град		
	по литературным данным	найдено	разница, %
87	0,217	0,219	0,9
92	0,218	0,219	0,5
97	0,219	0,218	0,5
102	0,219	0,220	0,5
107	0,220	0,220	—
112	0,221	0,221	—
117	0,222	0,221	0,5
122	0,222	0,221	0,5
127	0,223	0,222	0,4
132	0,224	0,222	0,9
137	0,225	0,223	0,9
142	0,225	0,223	0,9
147	0,226	0,225	0,4
152	0,227	0,227	—
157	0,228	0,228	—
162	0,228	0,228	—
167	0,229	0,229	—
172	0,230	0,230	—
177	0,230	0,230	—
182	0,231	0,230	0,4
187	0,232	0,231	0,4
192	0,232	0,231	0,4
197	0,233	0,232	0,4
202	0,233	0,232	0,9
207	0,234	0,233	0,4
212	0,234	0,233	0,9
217	0,235	0,233	0,9
222	0,235	0,233	0,9

Таблица 2

Удельная теплоемкость окиси алюминия (2-й опыт)

Температура, °C	Удельная теплоемкость, кал/г·град		
	по литературным данным	найдено	разница, %
87	0,217	0,217	—
92	0,219	0,217	0,9
97	0,220	0,218	0,9
102	0,222	0,219	0,9
107	0,223	0,219	1,8
122	0,228	0,228	—
127	0,229	0,227	0,9
132	0,230	0,229	0,4
137	0,232	0,230	0,9
142	0,233	0,231	0,9
147	0,234	0,232	0,9
152	0,235	0,237	0,9
157	0,237	0,234	1,3

Таблица 4

Коэффициент теплопроводности порошка окиси алюминия

Температура, °C	$\lambda_1 \cdot 10^3$	$\lambda_2 \cdot 10^3$	$\lambda_3 \cdot 10^3$	$\lambda_{ср.} \cdot 10^3$	Отклонение от среднего значения, %		
	кал/см·сек·град	1	2		3	1	2
80	0,540	0,543	0,541	0,541	0,2	0,4	—
85	0,541	0,542	0,538	0,540	0,2	0,4	0,4
90	0,539	0,542	0,538	0,540	0,2	0,4	0,4
95	0,541	0,543	0,539	0,541	—	0,4	0,4
100	0,544	0,545	0,542	0,544	—	0,2	0,4
105	0,545	—	0,547	0,546	0,2	0,2	0,2
110	0,548	—	0,553	0,551	0,5	0,4	0,4
115	0,552	0,569	0,560	0,562	1,4	1,6	—
120	0,556	0,567	0,565	0,565	1,1	0,8	0,5
125	0,558	0,568	0,568	0,565	1,2	0,5	0,5
130	0,560	0,569	0,569	0,566	1,1	0,5	0,5
135	0,561	0,569	0,570	0,567	1,0	0,4	0,5
140	0,563	0,569	0,571	0,568	0,9	0,2	0,5

В табл. 4 приведены результаты трех опытов по измерению коэффициента теплопроводности порошка окиси алюминия, прессованного путем набивки в блоке. Из этих трех опытов вычислено среднее значение коэффициента теплопроводности и найдена степень воспроизводимости между опытами.

Коэффициент теплопроводности λ вычислялся по формуле:

$$\lambda = m_{к.п.} \cdot C_{к.в.} \cdot \frac{v}{\Delta t} \cdot \frac{\ln \frac{r_1}{r_2}}{2\pi \cdot l},$$

где

v — скорость нагрева;

Δt — разность температуры между оболочками;

l — длина измеряемого пространства.

Коэффициент температуропроводности (a) вычислялся по формуле [4]:

$$a = \frac{\lambda}{\gamma \cdot c},$$

где γ — плотность исследуемого вещества.

Результаты для порошка окиси алюминия, прессованного как указано выше, даны в табл. 5.

Таблица 5

Коэффициент температуропроводности порошка окиси алюминия

Темпера- тура, °C	Коэффициент температурупо- водности $a \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{сек}$
87	2,28
90	2,28
92	2,30
95	2,28
97	2,28
100	2,29
102	2,28
105	2,28
107	2,29
110	2,28
112	2,28
115	2,29
117	2,28
120	2,27
122	2,26
125	2,27
127	2,26
130	2,26
132	2,26
135	2,26
137	2,25
140	2,26
142	2,25

В табл. 6 приведены результаты измерений удельной теплоемкости порошкообразного KCl марки "чда". Литературные данные рассчитаны по формуле:

$$c_p = 12,64 + 1,35 \cdot 10^{-3} T - 0,67 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} (2\% 273 - 1050^\circ).$$

Таблица 6

Температура, °C	Удельная теплоемкость, кал/г·град		
	по литератур- ным данным	найдено	разница, %
53	0,167	0,166	0,6
58	0,167	0,165	1,0
64	0,168	0,164	2,0
70	0,168	0,165	2,0
76	0,168	0,167	0,6
82	0,169	0,167	1,0
89	0,169	0,166	2,0
96	0,169	0,168	0,6
102	0,170	0,169	0,6
108	0,170	0,171	0,6

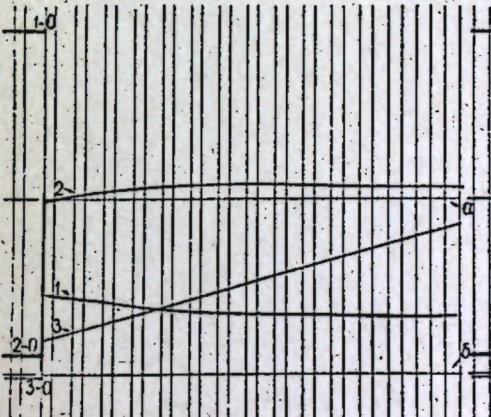
Для KCl были измерены также коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (a). Полученные данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

Темпера- тура, °C	Коэффициент теплопроводности $\lambda \cdot 10^3 \text{ кал}/\text{см} \cdot$ сек · град	Коэффициент температурупо- водности $a \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{сек}$
50	1,08	5,60
55	1,07	5,41
61	1,07	5,43
67	1,07	5,41
73	1,08	5,36
79	1,08	5,40
86	1,10	5,71
93	1,12	5,53
99	1,13	5,58
105	1,14	5,59

Вид одной из термограмм, примененной для расчетов, показан на рис. 1.

Рис. 1.



Здесь a и b — постоянные записи, получаемые от неподвижного осветителя, укрепленного на стене. Они служат (так же, как и поперечные линии) для облегчения измерения расстояний на термограмме и ведения расчетов. Кроме того, они могут служить в качестве контроля деформации фотобумаги. (В наших опытах применялся способ ликвидации деформации путем пропитки специальным раствором.)

1 и 2 — запись дифференциальных разностей температур; 3 — запись подъема температуры.

1-0, 2-0, 3-0 — "нулевые" линии, т. е. линии, записанные при отключенных термопарах.

Измерения расстояний на термограмме удобно производить на практике при помощи штангенциркуля. Производство опытов при оформленной установке сводится к загрузке и выниманию исследуемого вещества и обработке термограммы.

Как видно из приведенных таблиц, точность результатов достаточно высока, чтобы применить их не только для исследования зависимости термических характеристик от температуры или для измерения тепловых величин, но и для различных физико-химических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Ягфаров М. Ш. ДАН, т. 127, 3, 615 (1959).
- Ягфаров М. Ш., Берг Л. Г. Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим., 3, 27 (1957).
- Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР (1949).
- Лыков А. В. Теория теплопроводности. Гостехиздат (1952).

М. Ш. Ягбаров

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ
НОВОГО МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕРМОГРАФИИ —
МЕТОДА ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЭТАЛОНА

Квазистационарный температурный режим, т. е. линейный режим нагрева, применяемый в термографии, до сих пор мало используется для количественного термического анализа. Однако использование этого режима открывает широкие возможности для исследований в области высоких температур. В литературе сплошь и рядом отсутствуют данные о величинах термических характеристик веществ при высоких температурах, о зависимости их от температуры, многие физико-химические процессы при высоких температурах исследованы лишь качественно. На основе этих фактов задача разработки методов, позволяющих провести количественный термический анализ при высоких температурах, становится весьма актуальной. При этом для практики во многих случаях наряду с точностью метода весьма существенным является простота и удобство применения его.

Исходя из этих условий нами на основе использования квазистационарного режима нагрева разработан новый метод количественной термографии, названный методом промежуточного эталона, позволяющий измерять тепловые эффекты превращений и термические характеристики веществ (т. е. теплоемкость, коэффициент теплопроводности и температуропроводности) в зависимости от температуры. В данной работе изложены теоретические основы этого метода.

Принцип излагаемого метода базируется на анализе проходящего через исследуемое вещество тепла при линейном режиме нагрева. В условиях квазистационарного нагрева одна из термических характеристик, а именно, коэффициент температуропроводности, вычисляется из градиента температур и скорости нагрева. Остальные термические характеристики, т. е. коэффициент теплопроводности и теплоемкость, не могут быть непосредственно определены из градиента температур. Для нахождения этих величин мы применили принцип пропускания через исследуемое вещество определенного теплового потока, величина и направление которого задаются заранее. Если поместить внутри исследуемого вещества какое-нибудь другое вещество (назовем его эталоном), то необходимый для его нагрева тепловой поток, проходя через исследуемый образец, создает там определенный градиент температуры. Величина

этого градиента зависит от коэффициента теплопроводности исследуемого вещества и от теплоемкости эталона. Таким образом, находя указанный градиент и зная теплоемкость эталона для данной температуры, можно определить коэффициент теплопроводности исследуемого образца. На практике в общем случае нахождение разности температуры, вызванной в исследуемом веществе эталоном, представляет определенные трудности. В описываемом методе для решения этой задачи использовано свойство бесконечного цилиндра, заключающееся в радиальности теплового потока в нем.

Практическое оформление метода на основе вышеизложенных принципов осуществляется следующим образом. Из хорошо теплопроводного металла изготавливается полый цилиндр, длина которого в 3 раза превышает его диаметр. Если к торцам этого цилиндра укрепить теплоизоляционные втулки, а снаружи создать линейный нагрев, то в центральной его части будет осуществлено условие бесконечного цилиндра. В эту область, назовем ее рабочей частью данного блока, помещается эталон, изготовленный в виде полого цилиндра из металла, теплоемкость которого хорошо известна. Этalon устанавливается коаксиально с основным цилиндром. Исследуемое вещество помещается внутри эталона и между ним и основным цилиндром. Таким образом, наружный диаметр эталона практически должен быть на 5–8 мм меньше внутреннего диаметра основного цилиндра, а высота не должна превышать длину рабочей части блока. Для расчетов необходимо измерять, с одной стороны, разность температуры между основным цилиндром и эталоном, с другой стороны — разность температуры между эталоном и центром исследуемого вещества. Анализ температурного поля на основе этих величин позволяет найти все термические характеристики исследуемого вещества.

Падение температуры в исследуемом веществе между основным цилиндром и эталоном (обозначим его Δt_2) обусловливается тремя факторами: температуропроводностью данного слоя вещества, теплоемкостью эталона и теплоемкостью слоя вещества, находящегося во внутренней полости эталона. Для нахождения термических характеристик исследуемого вещества необходимо определить градиент температуры, вызываемый теплоемкостью эталона (обозначим этот градиент Δt_2^1). Эту величину можно найти вычитая из общего градиента Δt_2 разность температуры (Δt_2^{II}), вызываемую температуропроводностью данного слоя исследуемого вещества, и разность температуры (Δt_2^{III}), вызываемую теплоемкостью слоя вещества во внутренней полости эталона. Следовательно, задача сводится к нахождению двух последних величин.

Для определения Δt_2^{II} необходимо найти решение уравнения теплопроводности для полого цилиндра в условиях квазистационарного режима нагрева. Ниже приведены основные пункты этого решения. Падение температуры в полом бесконечном цилиндре, находящемся в квазистационарном температурном поле, обусловлено только его теплоемкостью (при данной теплопроводности). В сплошном цилиндре падение температуры на таком же участке обусловлено еще теплоемкостью той части цилиндра, которая находится внутри выделенного участка, т. к. тепло, необходимое для ее нагрева, проходит через первый слой и вызывает в нем определенный градиент температуры (обозначим этот градиент Δt_3).

На основании закона Фурье для количества тепла (Q_b), проходящего через первый слой и поглощаемого внутренним слоем за время t , можно вывести следующее уравнение:

$$Q_b = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda \cdot \Delta t_b \cdot \tau}{\ln \frac{r_1}{r_2}} = c \cdot m_b \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где l — длина рассматриваемого участка цилиндра;

λ — коэффициент теплопроводности;

r_1 — наружный радиус цилиндра;

r_2 — внутренний радиус полого цилиндра (или внутренний радиус выделенного слоя сплошного цилиндра);

c — теплоемкость;

m_b — масса внутреннего слоя сплошного цилиндра.

Используя уравнение теплопроводности для сплошного цилиндра, имеющее вид [1]:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} = \frac{v(r_1^2 - r_2^2)}{4 \cdot \Delta t_c}, \quad (2)$$

находим следующее равенство:

$$c \cdot m_n \cdot \Delta t = \frac{4 \cdot \Delta t_c \cdot \lambda \cdot m_n \cdot t}{v(r_1^2 - r_2^2) \cdot \gamma}, \quad (3)$$

где m_n — масса полого цилиндра;

γ — плотность;

Δt_c — падение температуры в выделенном слое сплошного цилиндра;

v — скорость нагрева.

Из уравнений (1) и (3) путем простых преобразований можно вывести следующее выражение:

$$\Delta t_c = \Delta t_n \frac{1}{1 - 2 \cdot \frac{r_2^2}{r_1^2 - r_2^2} \ln \frac{r_1}{r_2}}.$$

Подставляя значение Δt_c в формулу (2), получаем решение уравнения теплопроводности для полого цилиндра:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} = \frac{v(r_1^2 - r_2^2)}{4 \cdot \Delta t_n} - \frac{v \cdot r_2^2}{2 \cdot \Delta t_n} \cdot \ln \frac{r_1}{r_2}, \quad (4)$$

где Δt_n — разность температуры между наружной и внутренней поверхностями полого цилиндра.

С другой стороны, падение температуры (Δt_1) в слое исследуемого вещества внутри эталона определяется уравнением [1]

$$a = \frac{v \cdot r_3^2}{4 \cdot \Delta t_1} = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma}, \quad (5)$$

где r_3 — внутренний радиус эталона.

Подставляя значение температуропроводности из формулы (5) в (4), находим значение градиента температуры (Δt_2^{II}), вызываемого температуропроводностью слоя вещества, находящегося между основным цилиндром и эталоном.

$$\Delta t_2^{II} = \Delta t_1 \left[\frac{(r_1^2 - r_2^2)}{r_3^2} - 2 \cdot \frac{r_2^2}{r_3^2} \cdot \ln \frac{r_1}{r_2} \right] = A \cdot \Delta t_1, \quad (6)$$

где A — постоянная величина для данной установки,

из вывода этой формулы ясно, что Δt_1 взята для температуры, при которой определена Δt_2 .

Для нахождения Δt_2^{III} примем во внимание, что количество тепла (Q_1), необходимое для нагрева вещества, находящегося внутри эталона, проходит через слой вещества между основным цилиндром и эталоном. Следовательно, на основании формулы (1) можно написать:

$$Q_1 = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda \cdot \Delta t_2^{III} \cdot \tau}{\ln \frac{r_1}{r_2}} = m_1 \cdot c \cdot \Delta t. \quad (7)$$

Подставляя в это уравнение значение теплоемкости (c) из формулы (5), находим:

$$\Delta t_2^{III} = \Delta t \cdot 2 \ln \frac{r_1}{r_2} = B \cdot \Delta t_1, \quad (8)$$

где B — постоянная величина.

При выводе этого уравнения сделано некоторое упрощение, а именно не принята во внимание разность температуры между слоями исследуемого вещества, находящегося снаружи и внутри эталона. Ошибка, обусловленная этим, определяется отношением теплопроводностей исследуемого вещества при температурах наружного и внутреннего слоев. Именно на эту величину должна быть умножена правая часть равенства (8), если исключить указанное упрощение. На практике при точных расчетах или надо найти из двух измерений отношение теплопроводностей при различных температурах, или же взять Δt_1 при той температуре, при которой определена Δt_2^{III} , что легко сделать из термограммы.

На основании формул (6) и (8) можно написать:

$$\Delta t_2^I = \Delta t_2 - A \cdot \Delta t_1 - B \cdot \Delta t_1 = \Delta t_2 - \Delta t_1 (A + B), \quad (9)$$

где

$$A + B = \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_3^2} + 2 \left(1 - \frac{r_2^2}{r_3^2} \right) \cdot \ln \frac{r_1}{r_2} = K_1, \quad (10)$$

K_1 — постоянная величина.

Тепло, необходимое для нагрева эталона (Q_2), проходит через слой исследуемого вещества. Следовательно:

$$Q_2 = m_2 \cdot c_2 \cdot \Delta t = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda \cdot \Delta t_2' \cdot \tau}{\ln \frac{r_1}{r_2}}, \quad (11)$$

Отсюда для вычисления коэффициента теплопроводности исследуемого вещества найдем следующую расчетную формулу:

$$\begin{aligned} \lambda &= c_2 \cdot \gamma_2 \cdot \frac{v}{\Delta t_2 - K_1 \cdot \Delta t_1} \cdot \frac{r_2^2 - r_3^2}{2} \cdot \ln \frac{r_1}{r_2} = \\ &= c_2 \cdot \gamma_2 \cdot \frac{v}{\Delta t_2 - K_1 \cdot \Delta t_1} \cdot K_2 \left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где K_1 и K_2 — постоянные величины для данной установки, а Δt_1 взята для той температуры, при которой определена Δt_2 .

Найденное значение коэффициента теплопроводности соответствует температуре:

$$\left(t + \Delta t_1 + \frac{2}{3} \Delta t_2 \right).$$

При этом предполагается, что подъем температуры в установке измеряется спаем термопары, находящимся в середине исследуемого вещества.

Расчетную формулу для теплоемкости найдем, подставляя значение коэффициента теплопроводности из формулы (4) в (12).

$$c_p = \frac{c_3 \cdot t_3}{t} \cdot \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2 - K_1 \cdot \Delta t_1} \cdot K_3 \left[\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}} \right]. \quad (13)$$

Здесь K_3 — постоянная величина для данной установки.

$$K_3 = \frac{r_2^2 - r_3^2}{r_3^2} \cdot 2 \ln \frac{r_1}{r_3}.$$

Найденное значение теплоемкости соответствует той же температуре, при которой определен коэффициент теплопроводности в формуле (12).

Коэффициент температуропроводности определяется исходя из теплоемкости и коэффициента теплопроводности по уравнению (2).

Для вывода формулы, позволяющей определять величину тепловых эффектов превращений, необходимо принимать во внимание следующее. Количество тепла, поглощаемое или выделяемое во время теплового эффекта исследуемым веществом, пропорционально его массе. В цилиндрическом образце объем вещества, а следовательно, и его масса, отнесенные на каждую единицу длины радиуса, не одинаковы. Таким образом, при одинаковой плотности вещества количество тепла, приходящееся на единицу длины радиуса, будет определяться объемом вещества, соответствующим данному участку радиуса. Следовательно, на основании закона Фурье для количества тепла, поглощенного или выделенного единицей объема вещества за единицу времени, можно написать:

$$Q = -\frac{\lambda \cdot F}{V} \cdot \frac{dt}{dr}, \quad (14)$$

где F и V — поверхность и объем выделенного элемента образца соответственно.

Подставляя значение F и V для цилиндра, получаем:

$$Q = -\frac{2\pi \cdot l \cdot r \cdot \lambda}{\pi \cdot r^2 \cdot l} \cdot \frac{dt}{dr}, \quad (15)$$

$$r \cdot dr = -\frac{2 \cdot \lambda}{Q} \cdot dt.$$

Принимая в данном малом интервале температуры λ постоянной и интегрируя, находим:

$$\frac{r^2}{2} + C = \frac{2\lambda}{Q} \cdot t,$$

где C — постоянная интегрирования.

Отсюда

$$Q = \frac{4\lambda \cdot (t_2 - t_1)}{r_2^2 - r_1^2}.$$

Из этой формулы ясно, что количество тепла dQ , поглощенное или выделенное за время $d\tau$ образцом, имеющим форму сплошного цилиндра, определится выражением:

$$dQ = \frac{4\lambda (t_2 - t_1) d\tau}{r^2}.$$

Интегрируя и принимая во внимание, что интеграл $\int (t_2 - t_1) d\tau$

в плоскости координат температура — время представляет некоторую

площадь S , получаем расчетную формулу для определения величины тепловых эффектов превращений:

$$Q = \frac{4 \cdot \lambda \cdot S}{r^2}. \quad (15)$$

Из вышеизложенного видно, что измеряемыми величинами в расчетных формулах являются лишь разности температур, т. е. практически расстояния на термограмме (или площади — при вычислении тепловых эффектов). Для записи температуры применяется пиrometer Курнакова или потенциометр.

Принципиальные требования к изготовлению установки описаны на стр. 239. Практически установка состоит из блока-печи и вставляемых в него блоков с термопарами. Блок-печь представляет собой полый цилиндр с перегородкой в середине. Снаружи его укрепляются экран из жаростойкой жести и спираль нагревателя. Они друг от друга, а также и от цилиндра изолируются слоями слюды. Блок-печь теплоизолируется (например, при помощи асбеста) и устанавливается в кожух. Каждый блок изготавливается из жаростойкой стали в виде цилиндра с центральным каналом. Наружный диаметр блоков подбирается так, чтобы они свободно, но без зазоров могли вставляться в гнезда блока-печи. С одного конца блоки наглухо прикрепляются к теплоизоляционным втулкам, которые после вставления блоков в блок-печь являются торцевыми теплоизоляторами блока-печи. С другого конца каждого блока (являющегося рабочей частью их) в центральный канал устанавливается эталон. Блоки вынимаются из блока-печи для загрузки исследуемого вещества, охлаждения и очистки от вещества после опытов. Изготовленная автором установка имела следующие размеры (в мм): длина цилиндра блока-печи 360, диаметр его 65, диаметр кожуха 110, диаметр гнезд (а также диаметр блоков) 50, длина блоков 170, диаметр центрального канала нижнего блока 30 (наружный и внутренний диаметры эталона 22 и 10 мм соответственно), диаметр центрального канала верхнего блока 24 (наружный и внутренний диаметры эталона 18 и 8 мм).

Принцип метода не ставит опытам температурного ограничения. Ограничением в температуре исследования может явиться лишь теплостойкость примененных материалов и термопар.

Метод может быть использован для непосредственного измерения тепловых величин, определения зависимости их от температуры, для термического анализа, определения количества компонентов в смесях на этой основе, для различных физико-химических исследований при линейном росте температуры.

ЛИТЕРАТУРА

- Лыков А. В. Теория теплопроводности, М. (1952).

М. Ш. Ягбаров

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОГРАФИИ

Термография как метод регистрации кривых нагревания находит в настоящее время все более широкое применение в количественном термическом анализе, для измерения термических характеристик веществ и величин тепловых эффектов превращений. Однако все разработанные до сих пор методы основывались на измерении градиента температур, создаваемого тепловым потоком, поступающим в исследуемое вещество или проходящим через него. Эти принципы не дают возможности измерять коэффициент теплопроводности хороших проводников тепла — металлов и сплавов, так как в них нельзя создать при обычных скоростях нагрева измеряющую разность температур. Между тем именно этот параметр представляет особенный интерес для промышленности и техники.

В настоящей работе излагается новый принцип, позволяющий применять термографию для измерения коэффициента теплопроводности металлов и сплавов. Суть его сводится к пропусканию через металл большого теплового потока, достаточного для создания измеряемого градиента температуры при обычных скоростях нагрева. В условиях квазистационарного режима нагрева этого можно добиться, если исследуемый металл будет являться своего рода узким каналом, через который проходит тепло, необходимое для нагрева вещества с большой массой и, следовательно, с большой теплоемкостью.

Практическое осуществление метода, основанного на этом принципе, производится следующим образом. В металлическом цилиндре небольших размеров (отношение диаметра к длине которого не более чем один к трем) просверливается два цилиндрических гнезда с плоским дном. Гнезда должны иметь совершенно одинаковые размеры. Глубина их берется немного более половины длины цилиндра. Дно гнезд должно быть отшлифовано. В эти гнезда вставляются два совершенно одинаковых по форме и по весу медных цилиндра, в центре которых прижимаются спаи дифференциальной термопары. К фарфоровым трубкам термопар укрепляются крышки, закрывающие гнезда сверху. Диаметр цилиндров подбирается так, чтобы при коаксиальном установлении их в гнезда зазор между наружной стенкой цилиндра и внутренней стенкой гнезда был не менее 3—4 мм.

Исследуемый металл изготавливается в виде цилиндра диаметром равным диаметру медных цилиндров и высотой 3—5 мм. Такой же

цилиндр изготавливается из металла с известной и хорошо воспроизведенной теплопроводностью. Второй цилиндр необходим в качестве эталона, так как принцип вычисления коэффициента теплопроводности основан на сравнении с известной теплопроводностью. Эталон и исследуемое вещество помещаются в соответствующие гнезда между дном и медным цилиндром. Медные цилинды, а также этalon и образец центрируются при помощи теплоизоляционных втулок и плотно прижимаются пружинными прижимами.

Линейный нагрев блока, необходимый по принципу метода, лучше всего осуществить по способу блока-печи, т. е. при помощи нагревателя, укрепленного непосредственно снаружи блока. По торцам блок-печь теплоизолируется втулками из шамота или из прессованного асбеста.

Одни из спаев дифференциальной термопары используется одновременно для измерения подъема температуры. Таким образом для опыта необходимы два гальванометра. Для измерения разности температур лучше всего использовать дифференциальный гальванометр марки М21/6 с двумя независимыми обмотками. Это необходимо в связи с тем, что спаи дифференциальной термопары электрически контактируют друг с другом и в схеме гальванометра будут возникать паразитные термотоки. Если из-за отсутствия дифференциального гальванометра приходится пользоваться обычным гальванометром, то в качестве эталона нужно или взять электроизоляционное вещество, или между металлическим эталоном и блоком положить тонкий слой слюды. В том и в другом случае эталон должен быть предварительно проградуирован на основе другого вещества. Разумеется, использование в качестве эталона электроизоляционных материалов, являющихся одновременно и теплоизоляторами, увеличивает ошибку опыта, во-первых, потому, что термические характеристики теплоизоляционных материалов зависят от внешних условий, во-вторых, при малой температуропроводности эталона медные цилинды будут иметь не совсем идентичные условия теплообмена.

Методика проведения опытов простая. Она сводится лишь к загрузке и выниманию исследуемого вещества. Эталон может быть закреплен постоянно при сборке блока. Положение блока-печи вертикальное. При проведении опытов необходимо обратить особенно серьезное внимание на качество теплоизоляции сверху. Плохая теплоизоляция может сильно искажить результаты. Как показали опыты, наиболее надежной является насыпная теплоизоляция из мелкого асбеста. Можно использовать также асбестовую вату.

Для вывода расчетной формулы рассмотрим условия теплопередачи к медным цилиндром. При установленвшемся квазистационарном режиме разность температур между блоком и медным цилиндром будет определяться температуропроводностью исследуемого вещества (соответственно, эталона в другом гнезде), теплопроводностью его и количеством прошедшего через него тепла для нагрева медного цилиндра. Но поскольку исследуемое вещество и эталон обладают хорошей теплопроводностью, практически первый из этих факторов, т. е. температуропроводность, не создает градиента температуры.

Количество тепла, необходимое для нагрева медного цилиндра (Q_1), проходит через хорошо теплопроводное исследуемое вещество ($Q_{обр}$) и через слой воздуха и фарфоровую трубку термопар (Q'_1). Очевидно, что Q'_1 составляет лишь незначительную часть $Q_{обр}$.

$$Q_1 = Q_{обр} + Q'_1. \quad (1)$$

Для медного цилиндра, находящегося в гнезде для эталона, можно написать подобное же уравнение:

$$Q_2 = Q_s + Q'_2. \quad (2)$$

Поскольку теплоемкость медных цилиндров совершенно одинакова, то

$$Q_1 = Q_2 \quad (3)$$

или

$$Q_{\text{обр}} + Q'_1 = Q_s + Q'_2. \quad (4)$$

Ввиду того, что цилиндры совершенно идентичны, количество тепла, поступившее через воздух и фарфоровые трубы, одинаково, т. е.

$$Q'_1 = Q'_2 \quad (5)$$

(небольшой разностью их, обусловленной неодинаковой температурой цилиндров, практически можно пренебречь).

Из выражений (4) и (5) видно, что:

$$Q_{\text{обр}} = Q_s. \quad (6)$$

В условиях квазистационарного режима нагрева разность температуры в исследуемом веществе и в эталоне сохраняется постоянной. Исходя из этого, на основе закона Фурье для количества тепла, прошедшего через исследуемое вещество и эталон, можно вывести следующие формулы:

$$Q_{\text{обр}} = \frac{\lambda_{\text{обр}}}{l_{\text{обр}}} \cdot \Delta t_{\text{обр}} \cdot F \cdot \tau, \quad (7)$$

$$Q_s = \frac{\lambda_s}{l_s} \cdot \Delta t_s \cdot F \cdot \tau, \quad (8)$$

где

$\lambda_{\text{обр}}$, λ_s — коэффициенты теплопроводности образца и эталона соответственно;

$\Delta t_{\text{обр}}$, Δt_s — разность температуры в образце и эталоне;

$l_{\text{обр}}$, l_s — толщина образца и эталона;

F — площадь поперечного сечения образца (или эталона);

τ — время.

Из уравнения (6) следует:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_{\text{обр}}} \cdot \frac{l_{\text{обр}}}{l_s} = \frac{\Delta t_{\text{обр}}}{\Delta t_s};$$

$$\frac{\lambda_s \cdot l_{\text{обр}} - \lambda_{\text{обр}} \cdot l_s}{\lambda_{\text{обр}} \cdot l_s} = \frac{\Delta t_{\text{обр}} - \Delta t_s}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t}{\Delta t_s},$$

где Δt — разность температуры, измеряемая в процессе опыта.

Отсюда для случая, когда $\lambda_{\text{обр}} > \lambda_s$, следовательно, для $\Delta t_s > \Delta t_{\text{обр}}$, можно вывести следующую формулу:

$$\lambda_{\text{обр}} = \lambda_s \cdot \frac{l_{\text{обр}}}{l_s} \cdot \frac{\Delta t_s}{\Delta t_s - \Delta t}. \quad (9)$$

Если $\lambda_{\text{обр}} < \lambda_s$, следовательно, $\Delta t_s < \Delta t_{\text{обр}}$, получаем

$$\lambda_{\text{обр}} = \lambda_s \cdot \frac{l_{\text{обр}}}{l_s} \cdot \frac{\Delta t_s}{\Delta t_s + \Delta t}. \quad (10)$$

Для определения Δt_s примем во внимание, что

$$Q_s = m \cdot c \cdot t, \quad (11)$$

где

m — масса медного цилиндра;

c — удельная теплоемкость меди;

t — подъем температуры за данный отрезок времени.

Из уравнений (8) и (11) можно вывести:

$$\Delta t_1 = \frac{m \cdot c \cdot v \cdot l_s}{\pi \cdot \lambda_s \cdot r_s^2}. \quad (12)$$

Здесь v — скорость нагрева; r — радиус эталона.

Подставляя выражение (12) в формулы (9) и (10), получаем следующие расчетные формулы:

1) для случая, когда $\lambda_{\text{обр}} > \lambda_s$,

$$\lambda_{\text{обр}} = \lambda_s \cdot \frac{l_{\text{обр}}}{l_s} \cdot \frac{\frac{K \cdot \frac{c \cdot v}{\lambda_s}}{K \cdot \frac{c \cdot v}{\lambda_s} + \Delta t}}{\Delta t}; \quad (13)$$

2) для случая, когда $\lambda_{\text{обр}} < \lambda_s$,

$$\lambda_{\text{обр}} = \lambda_s \cdot \frac{l_{\text{обр}}}{l_s} \cdot \frac{\frac{K \cdot \frac{c \cdot v}{\lambda_s}}{K \cdot \frac{c \cdot v}{\lambda_s} + \Delta t}}{\Delta t}; \quad (14)$$

Здесь K — постоянная установки.

Для повышения точности измерений на практике выгодно немного усложнить установку: проводить измерения не одной дифференциальной термопарой, а двумя; и воспользоваться для расчета формулами (9) и (10). При использовании формул (13) и (14) величину K приходится находить градуировкой, так как значение ее влияет теплообмен медных цилиндров со средой, трудно поддающийся учету.

Желательно также сделать блок разборным, состоящим из двух частей: из нижнего основания с полированной поверхностью и из верхней части, представляющей блок с двумя каналами. Это необходимо для того, чтобы при помещении исследуемого вещества и эталона можно было приподнять верхний блок и контролировать плотность контакта их с цилиндрами. Можно верхнюю часть блока и не делать, заменяя ее двумя направляющими цилиндрами с установленными в верхней части их пружинными зажимами.

Описанный метод можно сочетать с методом определения теплоемкости по принципу измерения разности тепловых потоков, поступающих в исследуемое вещество и в эталон. Для этого в блок-печи снизу делается дополнительное гнездо для помещения блока, позволяющего измерять теплоемкость по методу, описанному в статье [1]. Причем используется упрощенный вариант метода (блок только с двумя каналами). Тогда установку можно применять для комплексного измерения всех термических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л. Г. и Ягфаров М. Ш. Тр. 5-го сов. по эксп. и тех. мин. и петр., 63 (1958).

Г. А. Горбачук, Ю. И. Созин

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ ОКИСЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРении МЕДИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ

Электронографическому исследованию электролитически полированных поверхностей металлов, в частности поверхности меди, посвящено значительное число работ, результаты которых, однако, существенно противоречивы. Так Жакэ [1] указывает, что медь и алюминий, электрополированные в уксусно-хлорных электролитах, дают электронограммы, характерные для чистого металла без какого-либо нарушения кристаллической структуры или наличия пленок окислов или других химических соединений. Лишь после нескольких дней пребывания образцов в воде электронограмма фиксирует образование окисла. Металл, электрополированный в промышленных фосфорно-хромовых ваннах, оказывается покрытым пленкой окиси толщиной 50–80 Å. Жакэ делает общее заключение, что по электронографическим данным электролитически полированные металлические поверхности являются очень ровными, имеют нормальную структуру металла и практически свободны от различных химических включений.

Буйон [2] также считает, что поликристаллическая медь и медные монокристаллы в процессе электролитической полировки приобретают полностью гладкую поверхность, на которой нет кристаллической или аморфной пленки толщиной более 5 Å.

Наличие пленок окиси меди на электрополированной поверхности меди отмечается в работах Моора [3], Нельсона [4] и Кранерта [5].

Однако Финч [6] считает, что обнаруженная этими исследователями окись меди образуется не в процессе электрополировки, а после нее в результате взаимодействия образцов с воздухом. В свою очередь Финч и его сотрудники показали, что электрополированная поверхность меди состоит из чистого металла.

Подобные же результаты получены Фрисби [7].

В работе Аллена [8] указывается, что при электролитической полировке меди образуются окисные пленки толщиной 6,5 Å. Дальнейший рост окисных пленок происходит на воздухе и зависит от применяемого способа промывания. Поверхности, освобожденные от фосфатных загрязнений, окисляются быстро, образуя пленку окиси толщиной 15 Å после пребывания на воздухе в течение получаса

и толщиной 20–25 Å после 17 часов пребывания на воздухе. Поверхности, загрязненные фосфатами, частично защищаются от окисления.

Вильямс и Барретт [9] электронографическим методом обнаружили на медном аноде, обработанном в режиме электролитической полировки, наличие фосфатов, а на обработанном в режиме электролитического травления — наличие основного окисла меди.

Окисные пленки, возникающие при электролитической полировке меди, изучались и другими методами. Измерением емкости и переходного сопротивления на границе металла — раствор Н. П. Федотьев и С. Я. Грилихес [10] обнаружили на поверхности полирующихся меди и никеля окисные пленки.

А. И. Турашев и Г. С. Воздвиженский [11] методом снятия кривых анодного заряжения меди в растворах фосфорной кислоты показали окисляемость меди, причем первой стадией окислительного процесса авторы считают образование окиси меди.

Таким образом мнения исследователей о возможности образования окислов при электрополировке меди различны. Противоречивость приведенных данных может иметь различные причины, в том числе и чисто методического характера. С одной стороны лимитирующим фактором может оказаться малая толщина образующихся окисных слоев. Окисные слои могут образовываться в процессе электрополировки, но иметь толщину недостаточную для обеспечения дифракции электронов. Возможности электронографического метода при решении поставленного вопроса будут, таким образом, ограничены.

С другой стороны, образующиеся окисные слои могут растворяться в электрополировочном электролите и, следовательно, не обнаруживаться, если не будут приняты специальные меры. Эти обстоятельства побудили нас к изучению окислительного процесса двумя независимыми методами. Нами были выбраны электрохимическое исследование (снятие кривых катодного заряжения анодно поляризованной поверхности) и метод дифракции электронов.

Результаты наших исследований позволяют сделать вывод о том, что в процессе электролитической полировки поверхность меди покрывается окисной пленкой, толщина которой зависит от условий электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронографические исследования методом отражения проводились на электронографе ЭМ-4 конструкции ГОИ.

Кривые катодного заряжения снимались на установке, собранной по принципу, описанному в работе А. Хиклинга [12]. На вертикальную развертку электронно-лучевой трубы осциллографа подавалась разность потенциалов между испытуемым электродом и электродом сравнения (насыщенный каломельный), по горизонтальной развертке отмечалось время поляризации.

Исследуемые поверхности получались электролитической полировкой медных поликристаллических прокатанных образцов в 11,35 M растворе фосфорной кислоты при предельном токе диффузии.

На рис. 1 приведены электронограммы и кривые катодного заряжения для образцов, полученных при различных анодных потенциалах ($\alpha = 1,8 \text{ в}$; $\beta = 1,37 \text{ в}$; $\gamma = 1,25 \text{ в}$; $\delta = 0,99 \text{ в}$; $\theta = 0,80 \text{ в}$). Приведенные результаты показывают, что при потенциале 1,8 в окисной пленки нет. Слабая электронограмма (рис. 1, α) принадлежит меди. При потенциале 1,37 в

электронограмма (рис. 1, б) принадлежит уже и меди, и закиси меди. Рефлексы этой электронограммы сильно размыты, что свидетельствует о малой толщине пленки закиси меди. При потенциалах 1,25; 0,99 и 0,8 в (рис. 1, в, г, д) получаются четко выраженные электронограммы закиси меди. Расчет одной из них приведен в табл. 1.

Таблица 1

$I\lambda = 31,15$

№	Образец		Cu_2O (Михеев) ¹		
	I	d	I	d	hkl
1	4	3,04	2	3,03	011
2	10	2,45	10	2,456	111
3	5	2,12	8	1,130	002
4	5	1,74	—	—	112
5	10	1,503	9	1,505	022
6	7	1,280	10	1,280	113
7	2	1,235	4	1,226	222
8	1	1,143	3	1,139	321
9	6	0,963	7	0,977	133
10	3	0,940	5	0,953	024
11	5	0,865	7	0,870	224
12	4	0,823	7	0,820	333

При дальнейшем снижении потенциала до 0,67 в пленка закиси остается примерно одинаковой по качеству и толщине. Текстура закиси меди воспроизводит с некоторыми искажениями текстуру прокатки медной основы, поскольку ввиду близости типов и параметров решеток рост закиси меди на меди происходит эпитаксически.

Аналогичные результаты даёт и метод кривых заряжения. На всех кривых неизменно наблюдается горизонтальный участок при потенциале +250 мв, соответствующем процессу электрохимического восстановления закиси меди в 1 н. H_3PO_4 . Когда восстановление на большей части поверхности электрода заканчивается, потенциал плавно снижается и принимает значение потенциала выделений водорода.

По длине горизонтального участка, соответствующего количеству электричества, прошедшего на восстановление закиси, можно рассчитать среднее значение толщины окисной пленки, если допустить, что она равномерно покрывает всю поверхность.

Длина горизонтального участка на кривых заряжения неодинакова для образцов, отполированных при различных значениях анодного потенциала. Из рис. 1 видно, что длина горизонтального участка для образца, полированного при потенциале 0,8 в, в 3 раза больше, чем для образца, полированного при потенциале 1,37 в. Это указывает, что степень заполнения поверхности окислом падает с возрастанием потенциала.

Кривые заряжения дают представление лишь о средней толщине пленки. Электронографическим методом выявляется разница в толщине пленки закиси меди на различных участках образца. Пленка закиси меди четко выявляется на нижних участках образца и не обнаруживается на верхних. Очевидно, разные участки образца на-

¹ В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов, 1957, Москва.

ходятся в различных условиях обтекания электролитом во время анодной обработки. Вертикально расположенный анод окружен инсходящим потоком раствора, поступление к образцу свежего электролита начинается с верхних участков, и здесь скорости образования окисных слоев и их химического растворения почти одинаковы. Нижележащие участки омываются электролитом, в известной мере насыщенным медью, здесь скорость образования окисла выше, чем скорость растворения.

Были проведены исследования электрополированных образцов, подвергнутых катодному восстановлению. Толщина пленки закиси меди при этом резко уменьшилась, но на определенных участках пленка сохранилась и дала слабую электронограмму. На кривой заряжения после катодного восстановления горизонтального участка не обнаруживается и сразу устанавливается потенциал, соответствующий катодному выделению водорода на восстановленных участках металла.

Таким образом, одновременное электронографическое и электрохимическое исследование состояния поверхности позволяет провести оценку пределов чувствительности электронографического метода в отношении тонких закисных пленок. Так, ориентировочная толщина закисной пленки, в предположении ее равномерности и сплошности (электронограмма 1, б), оценивается по кривым заряжения в 9 Å. Эта пленка дает слабую электронограмму с размытыми рефлексами.

Следовательно, величину 9 Å можно считать за примерный предел чувствительности электронографа к закисной пленке. Толщина пленок (электронограмма 1, в и г) равна 15 Å и 38 Å соответственно. Эту толщину следует, конечно, считать ориентировочной, поскольку, как указано ранее, пленка нарастает и растворяется неравномерно на разных участках образца.

В процессе исследования нами установлен один странный на первый взгляд результат, связанный с поведением образцов, находившихся после анодной обработки на воздухе.

Если электронограммы, снятые с образцов непосредственно вслед за их анодной обработкой, совершенно четко указывают на наличие пленки закиси меди, то на электронограммах образцов, находившихся некоторое время после обработки на воздухе, рефлексы, отвечающие закиси меди, становятся значительно слабее. Не располагая пока данными, позволяющими судить о причинах такого явления, мы ограничимся его констатацией.

Это явление, возможно, объясняет, почему иногда при электронографических исследованиях электрополированной меди не обнаруживается пленки закиси. Разрыв между электрохимической и электронографической стадиями эксперимента приводит к исчезновению пленки закиси меди. Нами, как правило, электронографическое исследование проводилось тотчас же за электрохимической обработкой.

К этому следует добавить, что полученная нами кривая катодного заряжения с восстановленного образца, оставленного на воздухе в течение 18 часов, не имеет горизонтального участка. Это говорит о том, что пленка закиси меди на воздухе не растет по толщине.

Нашим исследованием установлено, что закись меди имеет определенную область существования на поляризационной кривой, точнее на ее горизонтальном участке.

При потенциале 0,60 в получена электронограмма меди. При потенциале 0,67 в с одного и того же образца с различных его участков

получены электронограммы, соответствующие Cu, Cu₂O и смеси Cu и Cu₂O. При приближении потенциала к области высоких значений производной $\frac{dI}{d\varphi}$ четкая картина Cu₂O, наблюдающаяся для потенциалов от 0,8 до 1,31 в, сменяется или смешанной картиной Cu₂O + Cu или Cu.

Возможно, при некоторых условиях происходит образование на медном аноде слоя вторично осаждившейся меди. Такое явление было отмечено для алюминия [13], не исключена возможность того, что оно имеет место и для меди. Второй возможной причиной появления электронограммы меди может быть подтравливание образца в процессе электрохимической обработки. Но для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Непонятным на первый взгляд обстоятельством является отсутствие закиси меди на участке кривой в области высоких потенциалов. В условиях, казалось бы наиболее благоприятствующих образованию окислов (при потенциале ~1,4 в на аноде начинается выделение кислорода), электронограф и кривая заряжения их не обнаруживают.

Это может быть объяснено усилением перемешивания электролита около электрода и превышением скорости растворения окисла над скоростью его нарастания. Поэтому при увеличении потенциала и по мере приближения его к области выделения кислорода пленка закиси также постепенно исчезает.

Выводы

1. Электронографическим методом и методом снятия кривых катодного заряжения установлено образование тонких пленок закиси меди на поверхности электрохимически полированных медных образцов.

2. Установлено, что образование пленки закиси зависит от потенциала анода. Выявлена область существования закиси меди на поляризационной кривой.

3. Выявлены и объяснены закономерные различия в толщине пленки закиси меди на различных участках одного и того же образца.

4. Проведено сравнительное исследование анодно поляризованных и вслед за тем катодно восстановленных образцов меди.

5. Оценена чувствительность электронографического метода к определению пленки закиси меди путем расчета толщины последней по кривым катодного заряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jacquet P. Metal Finishing, September, 1949.
2. Bouillon-Nysen, Delplancke. Bull. Soc. Chim. belges., 1956, 65, № 3—4.
3. Mooge. Ann. Physik, 1938, 33, 133.
4. Nelson. Physik. Rev. 1940, 57, 559.
5. Kranert, Leise and Raether. Z. Physik, 1944, 122, 248.
6. Finch. See e. g. Halfawy Proc. 3rd Intern. Electrodeposition Conf., 1947, p. 43, цитируется по работе 8.
7. Frisby H. Compt. Rend., 224, 1003-5 (1947).
8. Allen I. A. Trans. Far. Soc., 48, 273-279 (1952).
9. Williams E. C., Barrett M. A. J. Electrochem. Soc., 103, 363 (1956).
10. Федотов Н. П. и Грилихес С. Я. Журнал прикл. хим., 30, 643 (1957).
11. Турашев А. И. Воздвиженский Г. С. ДАН СССР, 114, 358 (1957).
12. Hickling A. Trans. Farad. Soc., 41, 388 (1945).
13. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А. и Авдеева О. И. Журн. физ. химии, т. XXXIII, № 8, 1959.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Арбузов А. Е. Речь на выездной сессии Отделения химических наук АН СССР	3
Камай Г. Х. Доклад на торжественном заседании, посвященном 80-летию со дня рождения и 55-летию научно-педагогической и общественной деятельности академика А. Е. Арбузова	11
Воздвиженский Г. С. К вопросу о нулевом периоде системы химических элементов Д. И. Менделеева	22
Турашев А. И. К вопросу о фосфонитрилгалогенидах и их полимерах	31
Алимов П. И., Федорова О. Н. О получении амидов N-фосфорилированных аминокарбоновых кислот	48
Алимов П. И., Чепланова И. В. Синтезы и свойства некоторых диалкил-, n-хлорфенил- β -трихлорэтилфосфитов, -тиофосфатов и -фосфинов	54
Алимов П. И., Чепланова И. В. Синтезы некоторых хлороганических производных кислот фосфора	61
Никоноров К. В. Синтез ацильных и этилугольных производных некоторых диалкокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты	68
Никоноров К. В., Никоненко В. А. Синтез некоторых ацильных и этилугольных производных дипропокси- α -окси- β , β , β -трихлорэтилфосфиновой кислоты	75
Гильм Камай, Чадаева Н. А. Получение хлорангидрида аллильмышиаковистой кислоты	81
Гришина О. Н. Нормальные парафиновые углеводороды керосина бавлинской нефти	84
Мухамедова Л. А., Байбурова М. Х. Исследование моноциклических ароматических углеводородов керосина миннибаевской нефти по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области	87
Виробянц Р. А., Нечаева М. А., Гоник В. К. Структурно-групповой состав ароматических углеводородов керосиновой фракции бавлинской нефти	93
Виробянц Р. А., Амирханова Н. Г., Мартынов А. А., Нечаева М. А., Гоник В. К. Химический состав керосинов бавлинской нефти	101
Тейтельбаум Б. Я., Дианов М. П. Светопоглощение растворов никриновой кислоты в присутствии ароматических углеводородов керосиновых фракций нефти Татарской АССР	116
Шагидуллин Р. Р. Колебательные спектры некоторых фосфороганических соединений	123
Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А., Дезидерьев Г. П. Механизм электролитической полировки металлов и структура электрополированной поверхности по данным электронномикроскопических исследований	129
Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. Структурные изменения поверхности в процессе электролитической полировки меди в фосфорной кислоте	144
Дезидерьев Г. П., Березина С. И. О поляризационной емкости платинового катода при предельном токе диффузии	150
Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. Об образовании окисленного слоя при электролитической полировке меди	155
Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. Осцилляторный процесс и механизм электрополировки	163
Авдеева О. И., Дмитриев В. А. Исследование электрохимического поведения алюминия в растворах фосфорной кислоты	171
Дмитриев В. А., Авдеева О. И., Созин Ю. И. К вопросу об образовании дисперсного осадка на алюминиевом аноде	176
Валеев А. Ш., Гречухина Т. Н. Применение фотогальванического метода к изучению механизма электродных процессов	183
Созин Ю. И. Некоторые усовершенствования рентгеновской порошковой камеры и их расчет	192

Берг Л. Г., Аношина Н. П. Термография и газоволюметрия как метод фазового анализа строительных и вяжущих материалов	198
Берг Л. Г., Аношина Н. П. Газоволюметрическое определение борной кислоты	205
Берг Л. Г., Борисова Л. А. Исследование метастабильных равновесий в пятерной взаимной системе Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} CO_3^{2-} , SO_4^{2-} — H_2O при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ атм	210
Берг Л. Г., Бурмистрова Н. П. Одновременная регистрация электропроводности на термограмме как метод определения линии солидуса в солевых системах	218
Берг Л. Г., Сидорова Е. Е. О применении термографического метода к определению молекулярного веса (Сообщение первое)	222
Ягфаров М. Ш., Берг Л. Г. К методике прямолинейного нагрева	227
Берг Л. Г., Ягфаров М. Ш., Горталова Т. А. Исследование зависимости термических характеристик некоторых веществ от температуры	231
Ягфаров М. Ш. Принципиальные основы нового метода количественной термографии — метода промежуточного эталона	238
Ягфаров М. Ш. Некоторые приложения термографии	244
Горбачук Г. А., Созин Ю. И. К вопросу об электронографическом изучении окислов, возникающих при анодном растворении меди в условиях электролитической полировки	248

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
69	1 сверху	$\begin{array}{c} R_1 O \\ \\ R_{II} O \end{array} > P - CHOCOR \\ \quad \\ O \quad CCl_3 \end{array}$ (COOC ₃ H ₅)	$\begin{array}{c} R_1 O \\ \\ R_{II} O \end{array} > P - CHOCOR \\ \quad \\ O \quad CCl_3 \end{math>(COOC2H5)$
89	29 снизу	мета-изомеров	мета-изомеры
	25	замещенных	замещенные
123	12 снизу	2856	2846
	9	716(1)	716(1)
	8	1102(31)	1102(31)
125	20 сверху	1099(1)	1099(31)
128	5 снизу	3	34
143	11 сверху	18	10
	13	Wojcik Z. Metaux	Wojcik Z. Metaux
	3 снизу	375	3, 75
156	17 сверху	П. Жакэ	П. Жакэ [12]
162	11	(159)	(1959)
201	11 снизу	$\% CO_2 = V_r \cdot K_1 \cdot K_2$	$\frac{V_r \cdot K_1 \cdot K_2}{g}$
214	6 сверху	Данные	Данные

Заказ А-517. Известия КФАН