

О НОРМАХ ПОТЕРЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗДЕЛИЙ

И. Н. Плаксин и Е. А. Маренков

Из лаборатории благородных металлов МИНЦВЕТМЕТЗОЛОТО

Процесс изготовления изделий из сплавов золота, серебра и металлов платиновой группы включает в себя операции переплавки слитков и многократную обработку заготовок в горячем и холодном состоянии. Переплавка слитков вызывает потери благородных металлов через улетучивание (угар), происходящее во время плавки, и через разбрызгивание, получающееся при выливании расплавленного металла в изложницу. Значительная часть операций обработки заготовок вызывает потери благородных металлов, относящиеся, главным образом, к потерям, вызываемым механическими причинами.

Потери благородных металлов при переплавке слитков и обработке заготовок исследователями работами почти не изучены и в технической литературе весьма мало описаны. Работы в отношении определения указанных потерь проделаны преимущественно в части изучения летучести благородных металлов в расплавленном состоянии путем лабораторного экспериментирования и относятся только к золоту и серебру.¹

Что же касается исследований потерь благородных металлов при обработке, то из этой области можно указать только данные о летучести платиновых металлов при отжиге до температуры $= 1300^{\circ}$.² Систематических же исследований потерь в заводской обстановке обычно не производилось.

В данной статье описывается методика исследования, примененная нами при определении потерь серебра в процессе изготовления чайных и столовых ложек из сплава, содержащего 875 проб серебра.

Процесс изготовления ложек состоит из следующих семнадцати основных и двух вспомогательных операций: вальцевание листов, резка квадратов, рубка заготовок, трехкратный обжиг и отбеливание, штамповка, просечка, шлифование и кроме того переплавка слитков и отходов.

Для установления потерь определенное количество изделий (заготовок) взвешивалось до и после каждой операции. Разность в весе составляла потери, которые мы разделяли на две группы — возвратные и безвозвратные. К первой группе мы относили серебро, получившееся в виде стружек или обрезков,

Операции	Потери (в %)	
	возвратные	безвозвратные
1. Резка квадратов . . .	4.3210	0.0364
2. Рубка заготовок . . .	10.2832	0.0647
3. Шлифовка ручная . .	3.3775	0.0377
4. Просечка	41.0451	0.0445
5. Обливовка ручная . .	6.4433	0.0566

а также и то серебро, которое можно было извлечь из соров, получившихся при данной операции. Следовательно, к безвозвратным потерям относилось серебро, вычисленное по разности между весом заготовок до операции и весом заготовок после данной операции с одной стороны, и возвратными потерями, с другой.

При некоторых операциях (вальцевание, развальцовка, отжиг на слабом огне и травление в слабом растворе серной кислоты) практически никаких потерь не оказалось. После штамповки и ручной полировки не оказалось возвратных потерь. Нижеследующие операции дали возвратные потери в виде стружек и обрезков и безвозвратные потери в виде расплывшихся частиц сплава.

Наибольший интерес представляла группа операций, дававшая отходы в виде соров. Такими операциями являлись отжиг с последующим травлением и шлифование.

При травлении заготовок, которое производится в 15% растворе серной кислоты, с заготовок сходит окалина, получающаяся при отжиге. Эта окалина частично растворяется, а частью оседает на дно в виде шлама. Так как в растворе были обнаружены только следы серебра, то, следовательно, практически все серебро, потерянное при этих операциях, собирается в шламе.

Извлечение серебра из шлама производилось следующим образом. Раствор сливался через сифон в раковину до появления мути. После этого трубка сифона переводилась в эмалированный сосуд и раствор взмучивался. Остаток шлама в ванне вычерпывался ковшом и сливался в тот же эмалированный сосуд. Отстоявшийся в сосуде раствор был слит сифоном, а остаток был отфильтрован и высушен. Сухой шлам взвешивался, затем смешивался с флюсами и восстановителем по следующей шихте:

Шлам — 100 частей	Кварц — 40 частей
Поташ — 75 "	Уголь — 10 "
Бура — 12 "	

Шихта плавилась в горне в графитовом тигле; после плавки получался слиток и отвальный шлак. От слитка высверливалась проба для анализа, после этого производился подсчет потерь.

Более сложный сор получался после шлифровки изделий. Шлифование производится на специальных кругах, состоящих из наждака, вареного на масле, с последующей зачисткой на круглых щетках из щетины. Сор состоит из наждачного порошка, металлической пыли и щетины. В него же добавляется осадок, получающийся от промывания изделий и костюмов рабочих в бензине.

Весь этот сор нами высушивался, затем обжигался, и полученная зола измельчалась. Путем предварительных плавок в лаборатории для этой золы была подобрана следующая шихта:

Зола 100 частей	Известь 10 частей
Поташ 100 "	Уголь 15 "

Проба слитков, полученных после плавки золы, колебалась в пределах 600—700.

Безвозвратные потери серебра при изготовлении ложек составили в %:

А. Потери от угара и разбрызгивания	}	1. Переплавка стружек	0.26
		2. " слитков	0.10
Б. Потери от распыления в виде стружки	}	1. Штамповка	0.003
		2. Полировка	0.001
		3. Облинтовка	0.0566
		4. Просечка	0.0445
		5. Шабровка	0.0377
		6. Рубка заготовок	0.0647
		7. Резка квадратов	0.0364
В. Потери в сорах	}	1. Шлифование	1.15
		2. Отбеливание I	0.0736
		3. Отбеливание II	0.0736

Следует отметить, что безвозвратные потери могут быть значительно снижены за счет более полного извлечения серебра из соров и лучшей организации рабочего места.

Таким образом, на ряду с установлением норм потерь, нами разрабатывались методы утилизации отходов, получающихся при изготовлении изделий из серебряных и платиновых сплавов.

В виде примера приводим описание метода извлечения платиноидов (платина, иридий и родий) из отработанного крокуса, состоящего из Fe_3O_4 который употребляется для шлифования изделий из платиноидов.

Влажный крокус помещался на железный противень и высушивался. После этого в нему добавлялся мелко измельченный древесный уголь в количестве 10% от веса крокуса, смесь осторожно отжигалась в тигле в печи при температуре $\approx 400^\circ$ для перевода Fe_2O_3 в FeO . Осторожность в этом случае необходим потому что карбонильные соединения, образующиеся в этом случае, обладают летучестью.

Обожженный материал смешивался с флюсами по следующей схеме:

Крокус — 100 частей	Кварц — 100 частей
Поташ — 120 "	Бура — 100 "
Глет — 40 "	Мука — 15 "

Так как в шихту необходимо было ввести серебро, являющееся отходом платиновых заводов, то вместо кварца мы ввели в шихту серебросодержащий материал, получающийся как отход при шлифовании изделий, покрытых серебром.

После плавки получался вериблей, содержащий платиновые металлы и серебро. Вериблей прокатывался в лист и разделялся кислотами следующим образом:

Вериблей растворялся в азотной кислоте при нагревании. Отфильтрованный и промытый горячей водой осадок состоял из иридия. К фильтрату добавлялась серная кислота, и он выпаривался до удаления азотной кислоты.

При этом из раствора осаждался сернистый свинец, который фильтровался и промывался горячей водой. Из полученного фильтрата осаждалось серебро при помощи соляной кислоты. Осадок хлористого серебра фильтровался и промывался водой, а фильтрат выпаривался досуха, затем осторожно прокаливался. Прокаленный остаток состоял из смеси платины с родием.

В процессе установления норм потерь, помимо утилизации отходов, неизбежно вытекают различные рационализаторские мероприятия, способствующие снижению потерь. Так, например, нами было предложено: а) заменить при плавке нефтяные горны, служащие для плавки серебряных сплавов, электрическими; б) вместо плавки платиновых сплавов в кислородно-водородной плазме поставить индукционную электрическую печь и в) контролировать температуру пирометром при проведении плавки*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор работ помещен в книге проф. И. Н. Плаксина. *Металлургия золота, серебра и платины*, ч. 1., М., изд., 1935. — 2. Р. Х. Аткинсон и А. Р. Рэпер. *Month. Jour. of the Inst. of Metals*, 1936, № 5.

Поступило в Редакцию
в 1939 г.

LES NORMES DE PERTES EN MÉTAUX PRÉCIEUX DANS LA FABRICATION D'ARTICLES INDUSTRIELS

I. N. Plaksin et E. A. Marenkov

On expose une méthode servant à déterminer les pertes en métaux précieux dans la fabrication d'articles avec des alliages d'or, d'argent et de métaux de la groupe du platine. A titre d'exemple on cite une détermination complète des pertes en argent dans toutes les opérations de remaniement dans la fabrication de cuillers avec un alliage d'argent au titre de 750.

A l'effet de faire baisser les pertes en métaux précieux on a élaboré des procédés pour leur dégagement des déchets se présentant dans la fabrication des articles. On décrit des procédés servant à dégager l'argent, le platine, l'iridium et le rhodium de différents déchets.

* На основе исследований нами были составлены инструкции по сбору и переработке отходов при изготовлении изделий из платиновых и серебряных сплавов.

МОЛЕКУЛЯРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СОЗДАНИЯ ЛИТООФСЕТНЫХ ФОРМ*

I. ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОРОШКАХ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

С. А. Плетенев и А. П. Сафонов

Лаборатория физической и коллоидной химии Московского полиграфического института

Как известно, создание формы для плоской печати (литография) сводится к достижению устойчивого избирательного смачивания печатающих элементов формы печатной краской, а пробельных элементов — водой. Возможность избирательного смачивания печатающих элементов малополярной жидкостью (связующим краски) достигается путем предварительной обработки печатающей поверхности (литографского камня, цинка или алюминия) специальными составами, содержащими поверхностно-активные вещества (свободные жирные кислоты мыла), так называемой литографской тушью, переводной краской и т. д.

В результате такой обработки на поверхности литографской формы должен получаться, как это было показано рядом работ проф. П. А. Ребиндера¹ и его школы, а также работ той Триттона,² ориентированный адсорбционный слой молекул поверхностно-активных веществ, обращенных своей полярной частью к форме и неполярной частью наружу.

В нашей работе мы в первую очередь стремились показать путем непосредственного измерения адсорбции характер и степень необратимости этого адсорбционного слоя.

С этой целью мы произвели исследование процесса адсорбции олеиновой кислоты на порошке химически чистого карбоната кальция и размолотого литографского камня.

Для проведения опытов нами применялись химически чистая олеиновая кислота (ИРЕА) и химически чистый бензол в качестве растворителя. Бензол подвергался предварительному освобождению от следов влаги путем перегонки над металлическим натрием. Осажденный порошок химически чистого CaCO_3 подвергался также предварительному высушиванию (6—8 час.) при температуре 110° и охлаждался в эксикаторе над NaOH . Навеска порошка CaCO_3 весом в 20 г помещалась в цилиндр с притертой пробкой, в который затем вводилось

ТАБЛИЦА 1

Время адсорбции (в часах)	Количество мл 0.0041 н. КОН на оттитрование пробы в 5 мл	
	опыт 1	опыт 2
До адсорбции . .	6.19	9.18
Через 0.5	5.60	8.90
" 1	5.22	8.63
" 3	5.22	8.38
" 5	5.10	8.20
" 30	5.08	8.20

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Количество мл 0.0041 н. КОН на оттитрование пробы в 5 мл		
	до адсорбции	через 5 час.	через 27 час.
1	0.20	0.07	0.05
2	1.08	0.81	0.77
3	1.80	1.50	1.48
4	4.15	3.75	3.70
5	9.39	8.86	8.85

* Настоящая работа представляет собою часть кандидатской диссертации А. П. Сафонова, выполненной под руководством С. А. Плетенева.

100 мл раствора олеиновой кислоты в бензоле; концентрация олеиновой кислоты в наших опытах лежала между 0.001 н. и 0.05 н. и определялась титрованием спиртовым раствором КОН (0.0041 н.) с фенолфталеином в качестве индикатора.

Прежде всего нами было определено время, необходимое в условиях наших опытов для достижения адсорбционного равновесия. Для этой цели упомянутый выше цилиндр с введенным в него порошком CaCO_3 и раствором олеиновой кислоты в бензоле подвергался непрерывному взбалтыванию с отбором проб раствора через 0.5, 1, 3, 5 и 30 часов.

Результаты двух опытов такого рода сведены в табл. 1.

Эти опыты достаточно ясно показали, что величина адсорбции олеиновой кислоты на порошке CaCO_3 является вполне измеримой и что достижение адсорбционного равновесия при принятой нами методике работы осуществляется, примерно, через 5 час. после начала опыта.

Для определения зависимости величины адсорбции от концентрации олеиновой кислоты в растворе нами были проделаны опыты, аналогичные указанным выше, при различной концентрации олеиновой кислоты, результаты которых приведены в табл. 2.

По известному титру КОН-0.0041 н. нами рассчитывалась начальная и конечная концентрации олеиновой кислоты в растворах, равно как и общее количество адсорбированной олеиновой кислоты (А-ГС).

Расчет равновесной концентрации („С“) и количества адсорбированного вещества (А-ГС), при времени адсорбции в 27 час., приводятся в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Концентрация до адсорбции в миллимолях на литр . . .	$0.82 * \times 0.2 =$ $= 0.164$	$0.82 \times 1.08 =$ $= 0.8856$	$0.82 \times 1.80 =$ $= 1.476$	$0.82 \times 4.15 =$ $= 3.4$	$0.82 \times 9.39 =$ $= 7.7$
„С“ после адсорбции $\frac{\text{мМол}}{\text{л}}$	$0.82 \times 0.05 =$ $= 0.041$	$0.82 \times 0.77 =$ $= 0.6314$	$0.82 \times 1.48 =$ $= 1.214$	$0.82 \times 3.7 =$ $= 3.034$	$0.82 \times 8.85 =$ $= 7.26$
Количество адсорбированной олеиновой кислоты в миллимолях	$(0.164 -$ $-0.041) 0.1^{**} =$ $= 0.0123$	$(0.8856 -$ $-0.6314) 0.1 =$ $= 0.0254$	$(1.476 -$ $-1.214) 0.1 =$ $= 0.0262$	$(3.4 -$ $-3.03) 0.1 =$ $= 0.037$	$(7.7 -$ $-7.26) 0.1 =$ $= 0.044$

Данные табл. 3 представлены графически на рис. 1.

Характер кривой $A = f(c)$, а именно наличие на ней S-образного перегиба, который регулярно отмечался нами при повторении соответствующих опытов, может быть объяснен, повидимому, тем, что при сравнительно высоких концентрациях олеиновой кислоты на поверхности карбоната кальция наступает образование второго адсорбционного слоя с обратной ориентацией, т. е. явление так называемого „перемасливания“, которое было весьма подробно изучено П. А. Ребиндером и его сотрудниками, в особенности в применении к явлению флотации.³

* При объеме пробы исследуемого раствора в 5 мл, 1 мл 0.0041 н. раствора КОН соответствует концентрации $0.82 \frac{\text{мМол}}{\text{л}}$.

** Так как общий объем раствора равен 100 мл.

Мы попытались доказать наличие такого перемасливания, исследовав, во-первых, вопрос об обратимости наблюдаемого нами явления адсорбции олеиновой кислоты на порошках карбоната кальция, а во-вторых, измерив величину краевого угла смачивания порошка, обработанного раствором олеиновой кислоты в бензоле различной концентрации.

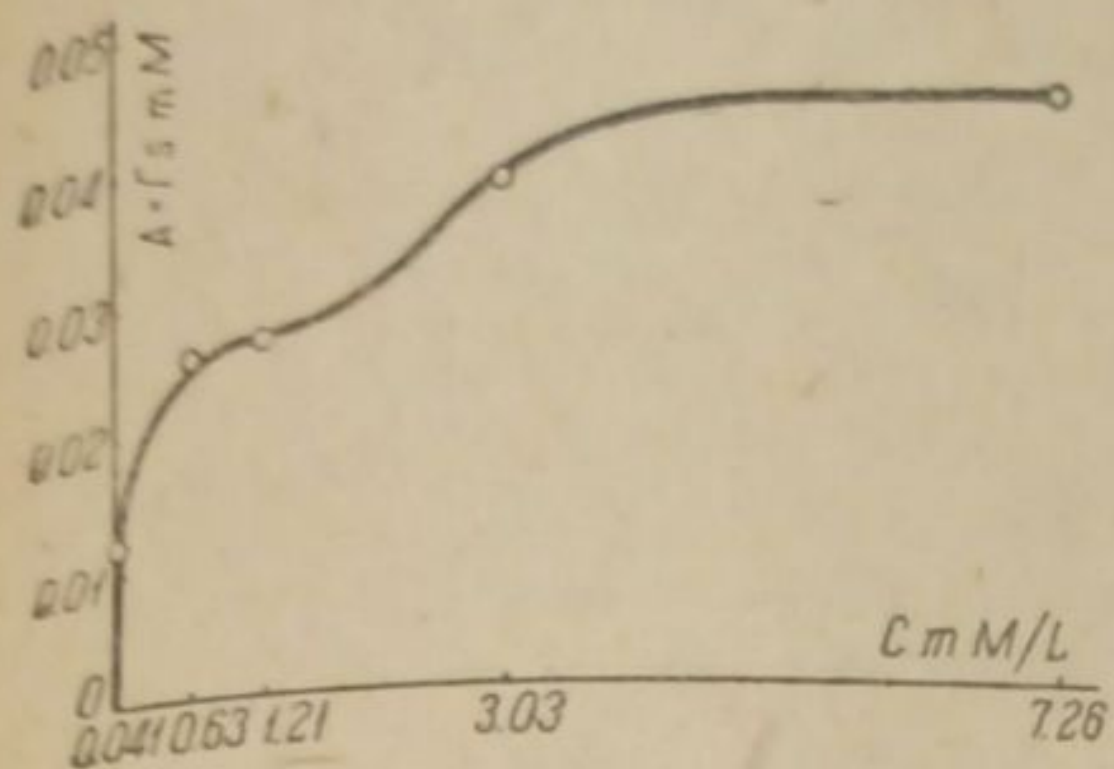


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации от количества адсорбированного вещества.

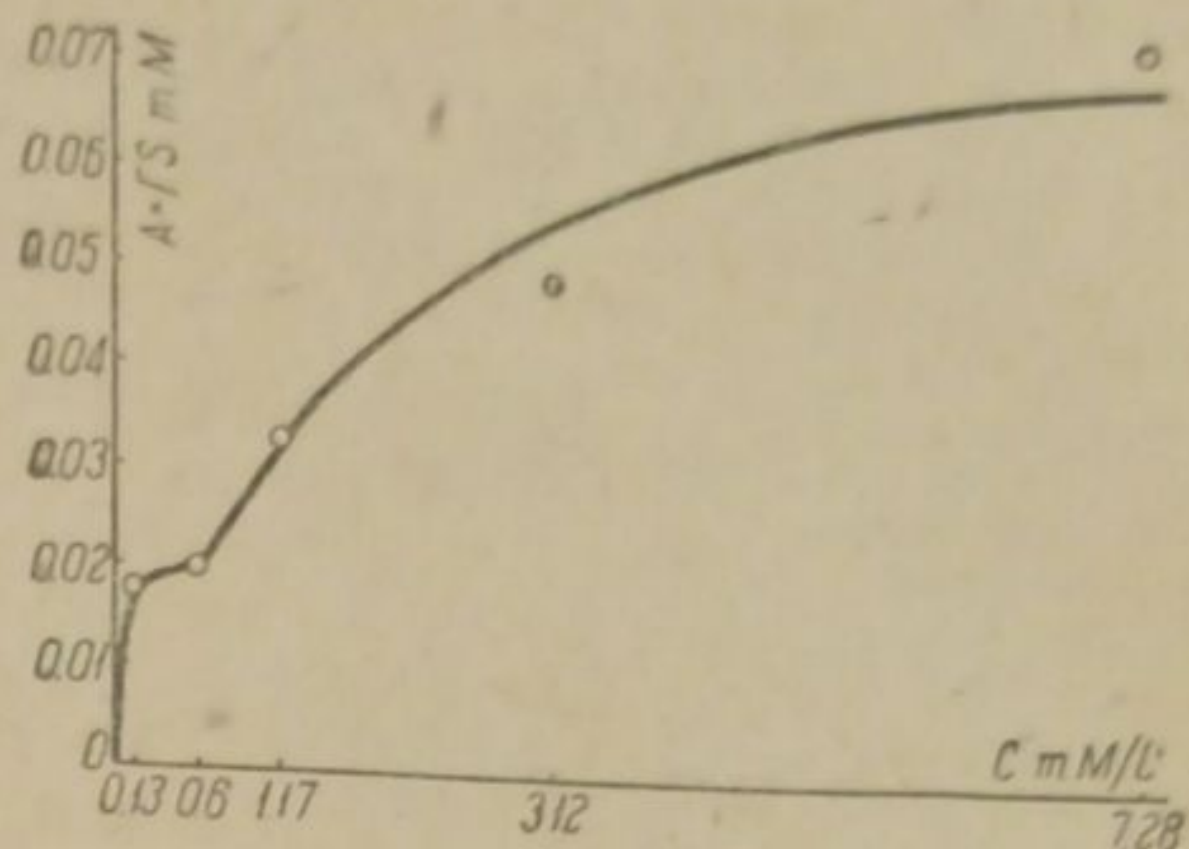


Рис. 2. Изотерма адсорбции до разбавления.

Обратимость адсорбции олеиновой кислоты на порошке карбоната кальция изучалась нами следующим образом. Сперва был поставлен опыт по определению адсорбции олеиновой кислоты, вполне аналогичный описанному выше. После достижения адсорбционного равновесия в каждый из цилиндров, содержащих после отбора проб для титрования по 75 мл раствора, было добавлено по 225 мл чистого сухого бензола, и после суточного встряхивания определялась титрованием конечная концентрация олеиновой кислоты в растворе. Результаты данных опытов приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Количество мл 0.0041 н. КОН на оттитрование пробы в 5 мл		
	до адсорбции	при достижении адсорбционного равновесия (через 5 час.)	при достижении адсорбционного равновесия после разбавления
1	0.38	0.16	0.03
2	0.98	0.73	0.21
3	1.71	1.43	0.44
4	4.42	3.81	1.10
5	9.78	8.88	2.44

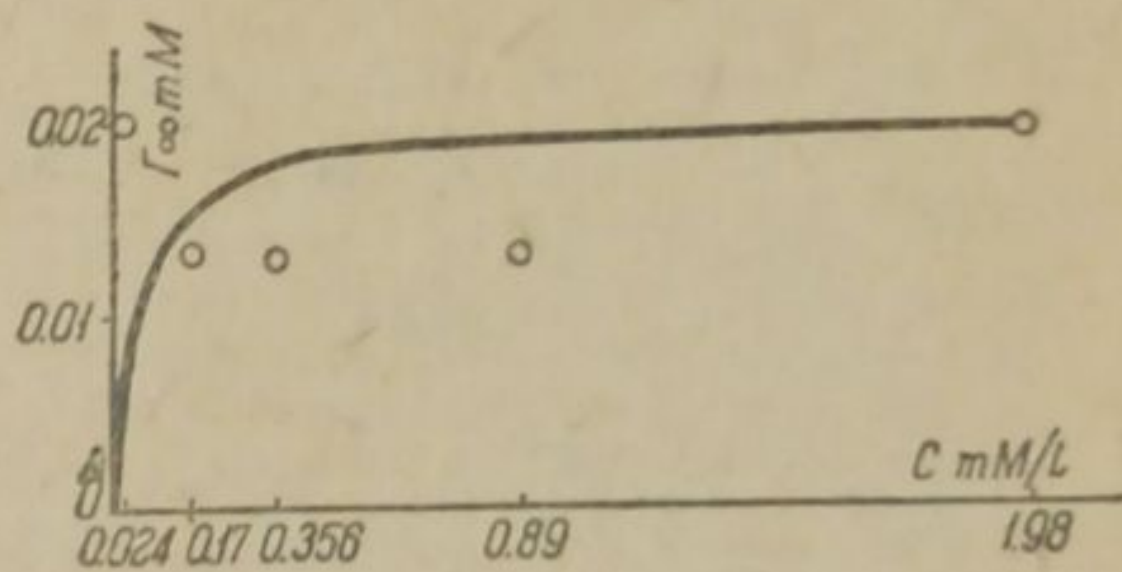


Рис. 3. Изотерма адсорбции после разбавления.

Если не считать результатов 1-го опыта, для которого концентрация олеиновой кислоты после разведения столь незначительна, что не может быть сколько-нибудь надежно определена титрованием, для всех остальных вполне четко видно относительное повышение концентрации олеиновой кислоты в растворе за счет десорбции (во всех этих опытах концентрация олеиновой кислоты после разведения в четыре раза уменьшилась менее чем в четыре раза).

Расчет количества адсорбированной олеиновой кислоты до и после разведения приведен в табл. 5.

Кривые изотермы адсорбции до и после разбавления представлены на рис. 2 и 3.

Несмотря на сравнительно большие колебания абсолютного значения количества необратимо адсорбирующейся олеиновой кислоты (от 0.013 до 0.02 миллимоля на взятое нами количество порошка карбоната кальция, что обусло-

ТАБЛИЦА 5

№ опыта	1	2	3	4	5
Концентрация до адсорбции в $\frac{\text{мМол.}}{\text{г}}$	$0,82 \times 0,8 = 0,656$	$0,82 \times 0,8 = 0,656$	$0,82 \times 1,78 = 1,4636$	$0,82 \times 4,42 = 3,6224$	$0,82 \times 9,78 = 8,0216$
Концентрация после адсорбции в $\frac{\text{мМол.}}{\text{г}}$	$0,82 \times 0,16 = 0,1312$	$0,82 \times 0,73 = 0,5986$	$0,82 \times 1,43 = 1,1726$	$0,82 \times 3,81 = 3,1202$	$0,82 \times 8,28 = 6,7896$
Количество адсорбированной олеиновой кислоты до разбавления в мМол.	$(0,656 - 0,1312) \times 0,1 = 0,05248$	$(0,656 - 0,5986) \times 0,1 = 0,00574$	$(1,4636 - 1,1726) \times 0,1 = 0,0291$	$(3,6224 - 3,1202) \times 0,1 = 0,05022$	$(8,0216 - 6,7896) \times 0,1 = 0,1232$
Равновесная концентрация после разбавления в $\frac{\text{мМол.}}{\text{г}}$		$0,82 \times 0,21 = 0,1722$	$0,82 \times 0,44 = 0,3608$	$0,82 \times 1,1 = 0,902$	$0,82 \times 2,44 = 2,0008$
Количество десорбированной олеиновой кислоты после разбавления в $\frac{\text{мМол.}}{\text{г}}$		$0,1722 \times 0,8^* - 0,6 \times 0,075^{**} = 0,0066$	$0,3608 \times 0,8 - 1,17 \times 0,075 = 0,02$	$0,9 \times 0,8 - 3,12 \times 0,075 = 0,086$	$2,00 \times 0,8 - 7,28 \times 0,075 = 0,054$
Количество адсорбированной олеиновой кислоты после разбавления в $\frac{\text{мМол.}}{\text{г}}$		$0,02 - 0,0066 = 0,0134$	$0,086 - 0,02 = 0,066$	$0,05022 - 0,086 = -0,03578$	$0,1232 - 0,054 = 0,0692$

влияется недостаточной для этих условий точностью титрования), сопоставление всех проделанных нами опытов позволяет сделать вывод, что наблюдаемый нами на кривой изотермы адсорбции S-образный перегиб отвечает образованию на поверхности карбоната кальция химически фиксированного (необратимого) мономолекулярного адсорбционного слоя ориентированных молекул олеиновой кислоты. Увеличение же адсорбции при более значительной концентрации олеиновой кислоты связано с образованием вторичных слоев с обратной ориентацией, не обладающих сколько-нибудь значительной прочностью („перемасливание“).

Совершенно аналогичные опыты были проведены нами и с природными литографскими камнями. Для этой цели нами были использованы образцы золенгофенского синего и отечественного абхазского (месторождение Гумиста) литографских камней.

Требуемые для работы порошки получались путем помола литографского камня с последующим просевом через сито в 200 меш.

Результаты данных опытов по адсорбции олеиновой кислоты из ее раствора в бензоле, проведенных нами с навесками в 10 г каждого из названных образцов литографских камней, приведены в виде кривых изотермы адсорбции на рис. 4.

Как показывает характер приведенных кривых, результаты этих опытов по существу совершенно аналогичны полученным при работе с порошком химически чистого карбоната кальция.

* Так как объем раствора после разведения = 300 мл.

** Так как объем перед разведением = 75 мл.

По абсолютному значению определяемое по S-образному перегибу кривой количество адсорбированной олеиновой кислоты на единицу веса порошка, необходимое для создания химически фиксированного мономолекулярного слоя, в случае порошков литографического камня несколько выше, чем в случае порошка карбоната кальция, что, конечно, должно быть отнесено за счет некоторой разницы в их степени дисперсности.

Абхазский камень оказался также более активным по сравнению с золенгофенским. Принимая во внимание, что степень дисперсности этих порошков была, примерно, одинакова, причину различия в их активности следует, повидимому, искать в некотором различии их физических свойств, в частности, как показали соответствующие испытания, проведенные в Научно-исследовательском институте полиграфической промышленности, абхазский камень гораздо более порист по сравнению с золенгофенским.

Для того чтобы подтвердить отмеченное нами при изучении адсорбции явление перемасливания при воздействии на порошок карбоната кальция и естественного литографического камня растворов олеиновой кислоты сравнительно высокой концентрации, мы провели исследование по определению краевого угла смачивания порошков литографического камня, обработанных раствором олеиновой кислоты в бензоле различной концентрации.

Методика этого исследования, любезно указанная нам проф. П. А. Ребиндером, за что мы, пользуясь случаем, считаем необходимым высказать ему нашу признательность, заключалась в следующем.

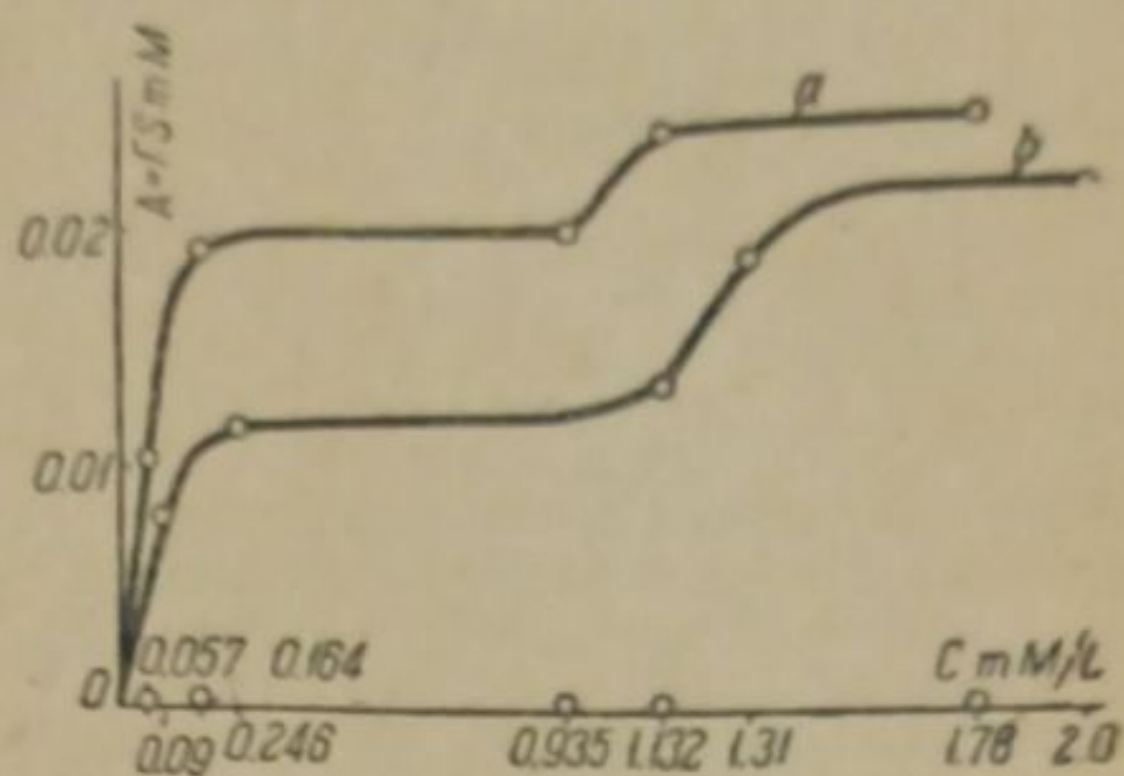


Рис. 4. Изотермы адсорбции олеиновой кислоты двумя образцами литографических камней.

ТАБЛИЦА 6

№ опыта	Равновесная концентрация олеиновой кислоты (в $\frac{\text{мМол.}}{\text{л}}$)	Количество адсорбированной олеиновой кислоты (в мм) на 10 г порошка	θ_{12} (в град.)	Среднее θ_{12} (в град.)	V_{12}
1	0	0	124	94	-0.07
2	0.0902	0.0078	128	126	-0.59
3	0.246	0.0119	152	151	-0.87
4	1.132	0.0135	150	149	-0.86
5	1.312	0.0190	148	144.5	-0.81
6	2.00	0.0220	146	139	-0.75
			134.5		
			144.0		

На очищенное покровное стекло наносился тонкий слой взвеси порошка литографического камня в чистом бензоле. Для получения этой взвеси использовался порошок от наших опытов по определению адсорбции, пришедший в адсорбционное равновесие с раствором. Небольшое количество такого порошка освобождалось от растворителя отжатием на фильтровальной бумаге, и затем получалась взвесь путем разбалтывания с небольшим количеством чистого бензола. После испарения бензола стекло со слоем порошка помещалось в кювету с чистым вазелиновым маслом, и на стекло с порошком наносилась капля воды. Измерение краевого угла смачивания для нанесенной таким образом капли

проводилось хорошо известным методом проф. П. А. Ребиндера (проектирование капли на экран).

Значения краевых углов смачивания на границе вода — вазелиновое масло θ_{12} и величина смачивания $V_{12} = \cos \theta_{12}$ для порошков с различным количеством адсорбированной на них олеиновой кислоты приведено в табл. 6.

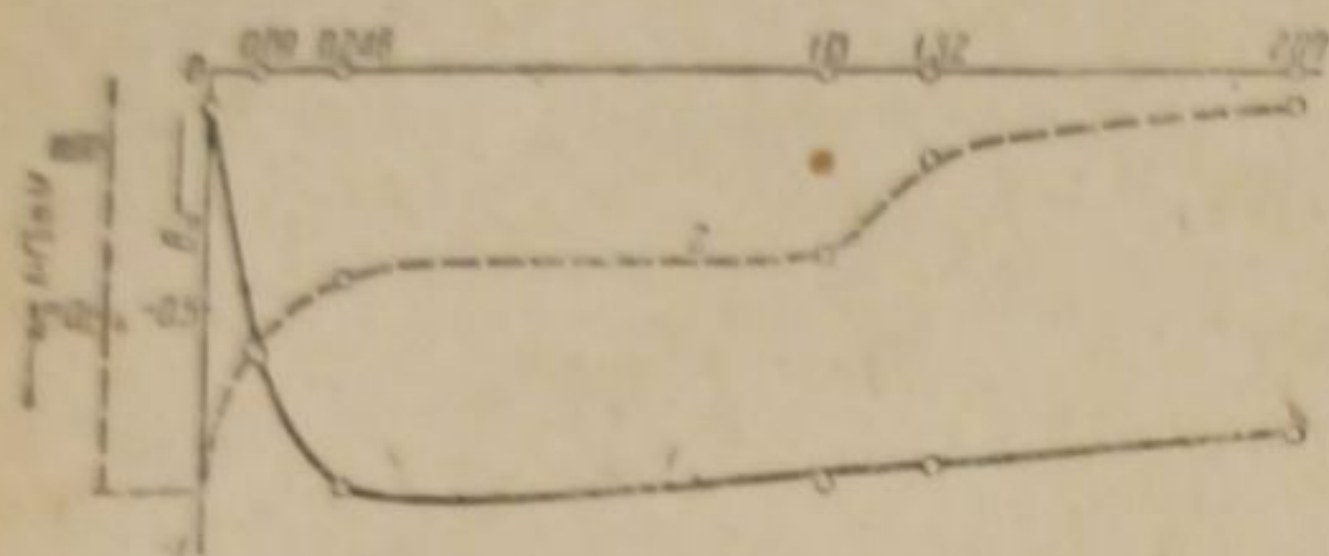


Рис. 5. Зависимость величины смачивания порошков от концентрации олеиновой кислоты (1) и кривая адсорбции как функция равновесной концентрации (2).

водой уменьшается, т. е. по мере возрастания адсорбции порошок делается все более гидрофобным. В точке, отвечающей перегибу кривой адсорбции, смачиваемость порошка достигает своего минимального значения ($V_{12} = -0.87$), что, по нашему представлению, отвечает насыщению мономолекулярного адсорбционного слоя. При дальнейшем росте количества адсорбированной олеиновой

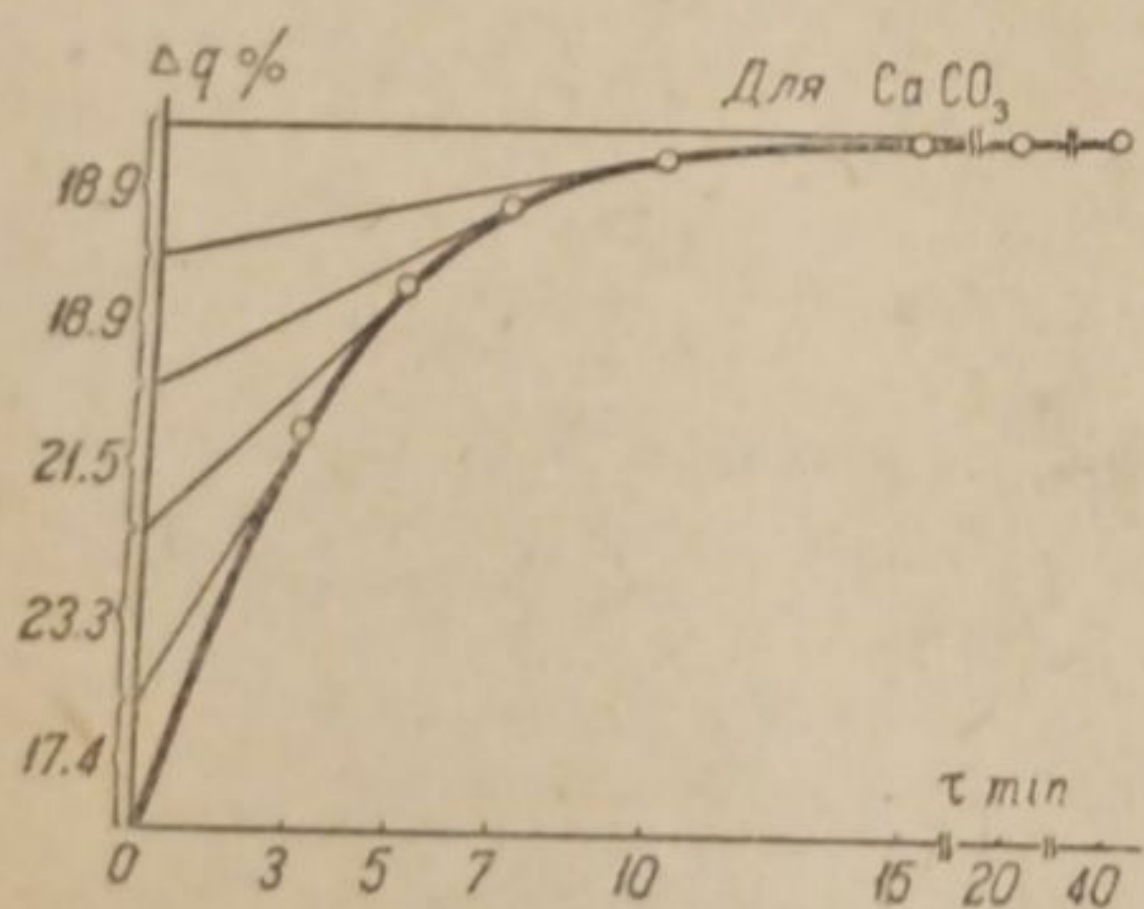
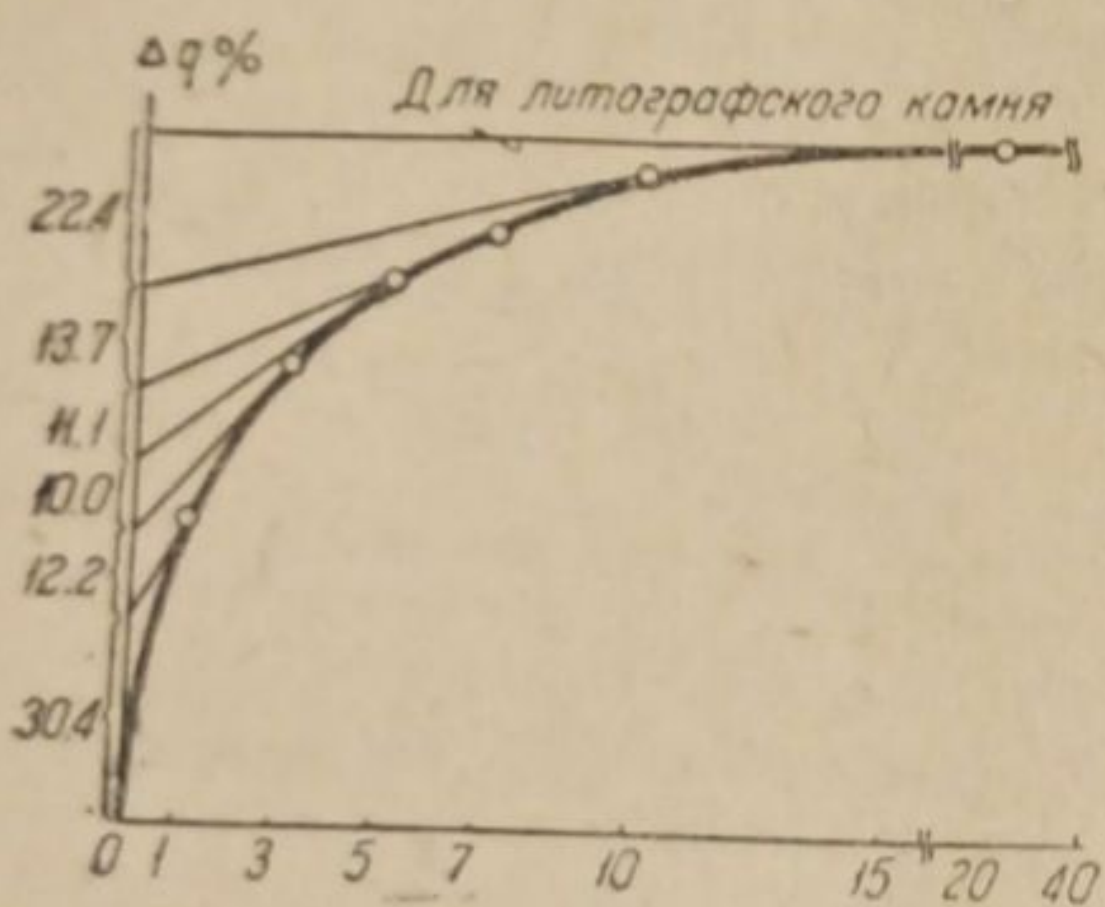


Рис. 6. Кривые седиментации суспензий порошков, стабилизированных добавкой 0.5% олеиновой кислоты.

кислоты, что соответствует образованию вторичных адсорбционных слоев („перемасливание“), величина смачивания порошка водой начинает повышаться. Таким образом оказалось возможным подтвердить отмеченное нами при изучении адсорбции олеиновой кислоты на порошках карбоната кальция образование вторичных адсорбционных („перемасливание“) слоев путем измерения величины избирательного смачивания этих порошков.

Для того чтобы быть вполне уве-

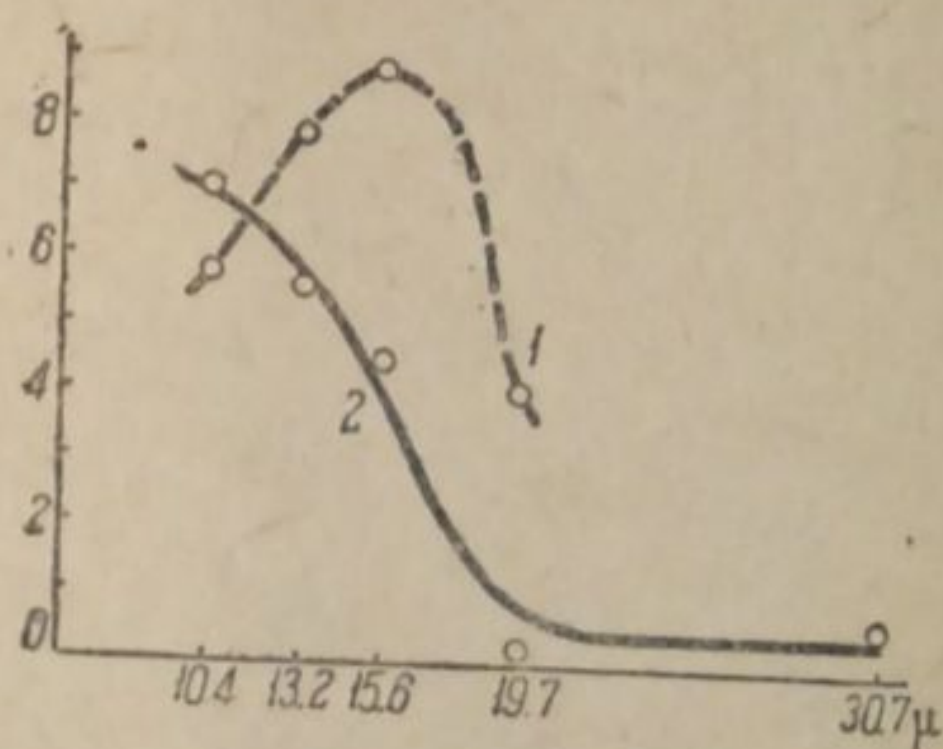


Рис. 7. Кривые распределения величины частиц суспензий карбоната кальция (1) и литографского камня (2).

ренным в полученных результатах представлялось весьма важным сравнить величину измеренной нами адсорбции с теоретически рассчитанной, исходя из суммарной поверхности применявшихся нами для опытов порошков.

Для этой цели мы подвергли наши порошки седиментометрическому анализу.

Седиментометрический анализ порошков проводился нами с помощью седиментометра П. А. Ребиндера, причем для этих опытов мы применяли суспензию порошков в бензоле, стабилизированную добавкой к ней 0.5% олеиновой кислоты.

Кривые седиментации применявшихся нами суспензий приведены на рис. 6.

По этим седиментационным кривым был произведен расчет величины фракций (Δq) с частицами определенных размеров и функций распределения $\frac{\Delta q}{\Delta r}$ (табл. 7) и построены кривые распределения, приведенные на рис. 7.

ТАБЛИЦА 7

Суспензия	r_{μ}	r_{μ} средн.	Δq %	Δr	$\frac{\Delta q}{\Delta r}$
Осажденный карбонат кальция	>22.5		17.4		
	22.5—16.8	19.7	23.3	5.7	4.1
	16.8—14.4	15.6	21.5	2.4	8.9
	14.4—12.0	13.2	18.9	2.4	7.9
	12.0—8.8	10.4	18.9	3.2	5.9
Литографский камень	>39		30.4		
	39—22.5	30.7	12.2	16.5	0.74
	22.5—16.8	19.7	10.0	5.7	0.17
	16.8—14.4	15.6	11.1	2.4	4.6
	14.4—12.0	13.2	13.7	2.4	5.7
12.0—8.8	10.4	22.6	3.2	7.1	

Полученный из кривой распределения наиболее вероятный радиус частиц суспензии, оказавшийся равным 15.6 μ для суспензии карбоната кальция и 10.4 μ для порошка литографского камня, и был нами принят для расчета суммарной поверхности порошков и для теоретического значения адсорбции олеиновой кислоты на этих порошках.

Если принять в первом приближении частицы суспензии за шарообразные, то соотношение между суммарной поверхностью (S) частиц и их суммарным объемом (U) определится равенством: $S = \frac{3U}{r}$, где r — радиус частицы. При значении $r = 15.6 \mu$ для карбоната кальция и $r = 10.4 \mu$ для литографского камня и плотности порошков равных в обоих случаях $d = 2.71$ г/мл, суммарная поверхность 1 г порошка будет равна:

$$а) \text{ для карбоната кальция } S = \frac{3.1}{2.7 \times 15.6 \times 10^{-4}} = 7.1 \times 10^2 \text{ см}^2$$

$$б) \text{ для литографского камня } S = \frac{3.1}{2.7 \times 10.4 \times 10^{-4}} = 10.7 \times 10^2 \text{ см}^2.$$

Если считать адсорбционный слой мономолекулярным и принять, согласно данным Лангмюра, что одна молекула жирной кислоты занимает в соответствии с поперечным сечением ее карбоксильной группы в адсорбционном слое поверхность равную 22 \AA^2 , то величина адсорбции на грамм порошка должна составить:

а) для карбоната кальция

$$A = \frac{7.1 \times 10^2 \times 10^3}{22 \cdot 10^{-16} \times 6.06 \times 10^{23}} = 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ мМол.}$$

олеиновой кислоты, а на применявшуюся нами навеску порошка в 20 г — 1.1×10^{-2} мМол.;

б) для литографического камня

$$A = \frac{10.7 \times 10^2 \times 10^3}{22 \times 10^{-16} \times 6.06 \times 10^{23}} = 8.10^{-4} \text{ мМол.}$$

олеиновой кислоты, а на применявшуюся нами навеску порошка в 10 г — 8.10^{-3} мМол.

Несмотря на то, что полученные путем теоретического расчета данные для количества адсорбированной олеиновой кислоты несколько расходятся с результатами прямого определения (титрованием), например, для порошка осажде- ного карбоната кальция мы имеем соответственные значения в 1.1×10^{-2} мМол. и $1.3 - 2 \times 10^{-2}$ мМол., следует признать совпадение в пределах точности соответствующих измерений вполне удовлетворительным, тем более что при расчете суммарной поверхности порошка нами принято для нее минимальное из возможных значений, поскольку мы считаем частицы порошка шарообразными.

Выводы

1. Проведено прямое измерение адсорбции олеиновой кислоты на порош- ках карбоната кальция и исследована обратимость этой адсорбции.
2. Путем сопоставления данных: а) по величине адсорбции олеиновой кислоты на порошках карбоната кальция, б) по изменению избирательного смачивания этих порошков в зависимости от концентрации олеиновой кислоты, применяемой для их зажиривания, и в) по суммарной поверхности этих порош- ков, определенной седиментометрическим методом, показано, что при воздей- ствии жирной кислоты на поверхность карбоната кальция на ней создается химически фиксированный мономолекулярный ориентированный слой молекул жирной кислоты, на котором при возрастающей концентрации олеиновой кислоты образуются вторичные адсорбционные слои с обратной ориентацией молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы процессов печатания и исследования печатных красок. Труды НИИ ОГИЗа, выпуск 5, 1937; P. Chomikowsky и P. Reh binder. Acta physico- chimica, VIII, № 3, 290 (1938); П. М. Хомиковский и П. А. Ребиндер. Доклады Акад. Наук СССР, XVIII, № 8, 575 (1938). — 2. F. I. Tritton. A Study of the Theory of Lithographic Printing. J. Soc. Chem. Ind., 1932. — 3. Ребиндер и др. Физико-химия фло- тационных явлений. ОНТИ, 1935.

Поступило в Редакцию
9 августа 1938 г.

LES PHÉNOMÈNES MOLÉCULAIRES SUPERFICIELS DANS LE PROCESSUS D'ÉTABLISSEMENT DES FORMES D'IMPRESSION LITHOGRAPHIQUE ET D'OFFSET. I

S. A. Pletnev et A. P. Safonov

1. On a exécuté une mesure directe de l'adsorption de l'acide oléique sur des poudres de carbonate de chaux et étudié la réversibilité de cette adsorption.
2. En se basant sur une comparaison de données concernant: a) la valeur de l'adsorption exercée sur l'acide oléique par les poudres; b) le changement de l'humectation sélective de ces poudres en dépendance de la concentration de l'acide oléique employé pour leur graissage, et c) la surface globale de ces poudres dosées par le procédé sédimentométrique, on a démontré qu'à l'action de l'acide gras sur la surface du carbonate de chaux il s'y forme une couche orientée monomoléculaire, chimiquement fixée, de molécules d'acide gras, sur laquelle on observe l'apparition, avec la concentration croissante de l'acide oléique, de couches d'adsorption secondaires à orientation des molécules inverse de la première.

ВЛИЯНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ

Н. Д. Бирюков и Г. И. Мелихов

Центральная гальваностегическая лаборатория

Следуя теории хромирования, развитой Е. Либрейхом¹ и Г. Сарджентом,² можно считать твердо установленным, что роль сильных кислот, добавляемых в хромовую кислоту при хромировании, заключается в следующем: сильные кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и ряд слабых кислот, как HF и др., химически действуют на те продукты, которые получаются при восстановлении хромовой кислоты на катоде. Окись хрома или основные хроматы по теории Е. Либрейха образуют с анионами кислоты SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- растворимые соединения, более диссоциирующие, и это препятствует созданию на катоде нерастворимого слоя восстановленных продуктов, препятствующих дальнейшему восстановлению окиси хрома сначала до закиси, а затем и до металла.

Американские исследователи Х. Гаринг и Х. Барроу³ впервые установили количественно зависимость выхода по току металлического хрома как функции концентрации серной кислоты, фтористого калия, сернокислого хрома. Авторами было найдено, что кривая выхода хрома по току дает максимум, положение которого зависит еще и от концентрации хромовой кислоты.

Выхода хрома при малых концентрациях H_2SO_4 в хромировочном растворе (при 0.01—0.02 н. H_2SO_4) составляют 1—2%, затем достигают максимума в 20—25% и снова падают почти до нуля при 0.2—0.5 н. H_2SO_4 . Этот простой и очевидный факт, хорошо изученный практически, ждет своего теоретического объяснения. В электрохимии металлов, в гальваностегии это, по видимому, единственный случай, когда выход металла по току (хрома) имеет максимум, как функция концентрации кислоты.

Очевидно, что выход хрома зависит, по крайней мере, от двух факторов. И если вначале кривой, при увеличении концентрации H_2SO_4 от нуля до 0.08—0.10 н., выход хрома возрастает от нуля до максимума, то очевидно, что в этом интервале преобладает действие одного фактора, а после максимума при дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 действует сильнее уже совершенно другой фактор.

Казалось бы, что теория Е. Мюллера,⁴ касающаяся механизма осаждения хрома, должна была бы дать объяснение этому факту — максимуму выхода хрома по току, как функции концентрации H_2SO_4 . Однако теория Е. Мюллера не в состоянии ответить нам на вопрос, почему выхода хрома дают максимум.

В самом деле, следуя теории Е. Мюллера, надо признать, что с того момента, как серной кислотой разрушена диафрагма, образовавшаяся на катоде*, уже не встречается никаких причин к тому, чтобы сокращался выход металла при увеличении концентрации H_2SO_4 . Если по теории Мюллера при некоторой концентрации H_2SO_4 — например при 0.01 н. — образование диафрагмы из основных хроматов невозможно, и на катоде осуществляется процесс кристаллизации хрома, то дальнейшее повышение концентрации H_2SO_4 не должно было бы снижать скорости осаждения хрома. Однако фактически имеет место обратное — падение выходов хрома при повышении содержания H_2SO_4 . Очевидно, что к теории диафрагмы Е. Мюллера надо внести существенный корректив для того, чтобы объяснить этот факт.

Теория Е. Мюллера совершенно не касается весьма важного вопроса о роли трехвалентного и двухвалентного окисного и закисного хрома, которые образуются на катоде и от которых зависит осаждение хрома. Между тем, развивая теорию Либрейха, согласно которой выделение металлического хрома зависит от растворимости продуктов восстановления, логически можно прийти к выводу, что выхода хрома должны зависеть и от концентрации серной кислоты и от концентрации трехвалентного хрома.

Следуя теории Е. Либрейха, мы в ряде опубликованных работ⁵ попытались развить эту теорию и пришли к выводу, что на процесс кристал-

* Мы не касаемся здесь совершенно взглядов Мюллера о том, каким путем отрицательно заряженный анион SO_4^{2-} втягивается электростатическими силами в поры „катодной“ диафрагмы, заряд которой, возможно, тоже отрицательный.

ликации хрома влияют два рода факторов: с одной стороны, на осаждение хрома оказывают действие факторы электрохимического порядка, влияющие на скорость восстановления окиси хрома в закись — red и с другой стороны, осаждение хрома зависит и от скорости чисто химических процессов окисления закиси хрома в окись электролитом — ox. Соотношение скоростей этих двух процессов $\frac{red}{ox} = C$ и определяет положение: будет ли осаждаться на катоде металлический хром или не будет. Только в том случае, если C больше единицы, может идти практически осаждение металла.

Более подробно значение величины $C = \frac{red}{ox}$ было изложено в опубликованной работе, касавшейся влияния температуры электролита на процесс хромирования.⁶

Представляло значительный интерес а) исследовать влияние изменения концентрации H_2SO_4 в хромировочном электролите на кинетику всех процессов с точки зрения дальнейшего развития теории Е. Либрейха и б) попытаться объяснить причину образования максимума выхода хрома.

В ранее опубликованной работе⁷ была уже дана предположительная схема распределения выходов по току трех катодных процессов: выделения водорода, образования трехвалентного хрома и осаждения металла. Намеченные схематически закономерности (кривые выходов) были рассмотрены и объяснены с точки зрения изучения скоростей электрохимических и химических процессов, о чем говорилось выше. Роль серной кислоты при хромировании заключается в следующем: образующиеся на катоде продукты восстановления хромовой кислоты, реагируя с H_2SO_4 и H_2CrO_4 , образуют сложное комплексное соединение типа $Cr_2(CrO_4)_2 \cdot SO_4$, т. е. хромово-сернокислый хром. Вследствие достаточной растворимости этого соединения, на катоде не образуется „диафрагмы“, а создается между катодом и электролитом так называемый средний защитный слой раствора. Функции и роль этого среднего слоя следующие: со стороны катода в него проникает закись хрома, получающаяся восстановлением окиси хрома атомарным водородом, со стороны электролита в него проникает электролит-окислитель. Закись окисляется химически хромовой кислотой, восстанавливаясь до окиси. Электролит, следовательно, восстанавливается до окиси хрома не катодно, а химически, а дальнейшее восстановление окиси до закиси совершается уже электрохимически, и, следовательно, хромовая кислота не соприкасается непосредственно с поверхностью катода. В самом же внутреннем слое, у поверхности катода, осуществляется процесс восстановления окиси до закиси и закиси хрома до металла.

Таким образом функции среднего слоя и заключаются в защите собственно катодного слоя, содержащего закись хрома от полного окисления электролитом. Так как в единицу времени образуется катодно закиси больше, чем может быть окислено обратно, то часть ее и оказывается восстановленной до металла.

Роль серной кислоты, очевидно, и заключается в обеспечении нормального течения электрохимических и химических процессов у катода. Так как сернокислые соединения и окиси и закиси хрома более растворимы и более диссоциированы на ионы, то совершенно очевидно, что с повышением концентрации серной кислоты эффект получится двоякого рода: во-первых, увеличится скорость растворения и образования комплексных хроматов и сульфатов, т. е. должна была бы возрасти скорость осаждения металла; с другой стороны, увеличение растворимости само по себе способствует увеличению скорости окисления закиси в окись, что должно было бы дать падение скорости осаждения хрома.

Итак, говоря à priori, следует ожидать, что повышение концентрации H_2SO_4 в хромировочном электролите должно оказать двоякого рода действие, и повышение и понижение выходов хрома, т. е. вопрос представляется неясным.

Однако ясность вносится в том случае, если учесть, что увеличение содержания H_2SO_4 , по крайней мере в одном отношении, всегда будет односторон-

ним без максимума, а именно скорость обратного окисления закиси и, следовательно, накопления трехвалентного хрома всегда будет возрастать с повышением содержания H_2SO_4 . На основании этих соображений ранее уже и было указано, что кривая выхода $Cr_{(3)}$ как $f[H_2SO_4]$ и кривая общего восстановления — red — также будут подниматься.

Отсюда можно прийти к важному выводу, который мы уже и сделали: что осаждение металлического хрома не является основной независимой переменной; напротив, основными независимыми переменными являются два фактора — скорость электрохимического восстановления окиси хрома вторичным водородом в закись и скорость обратного химического окисления закиси электролитом. Выделение же хрома получается в результате различия скоростей общего восстановления и обратного окисления закиси, причем, конечно, первое должно быть больше второго.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

а) Влияние концентрации H_2SO_4 . Даваемые ниже результаты по изучению влияния концентрации H_2SO_4 на кинетику процессов и структуру осадков

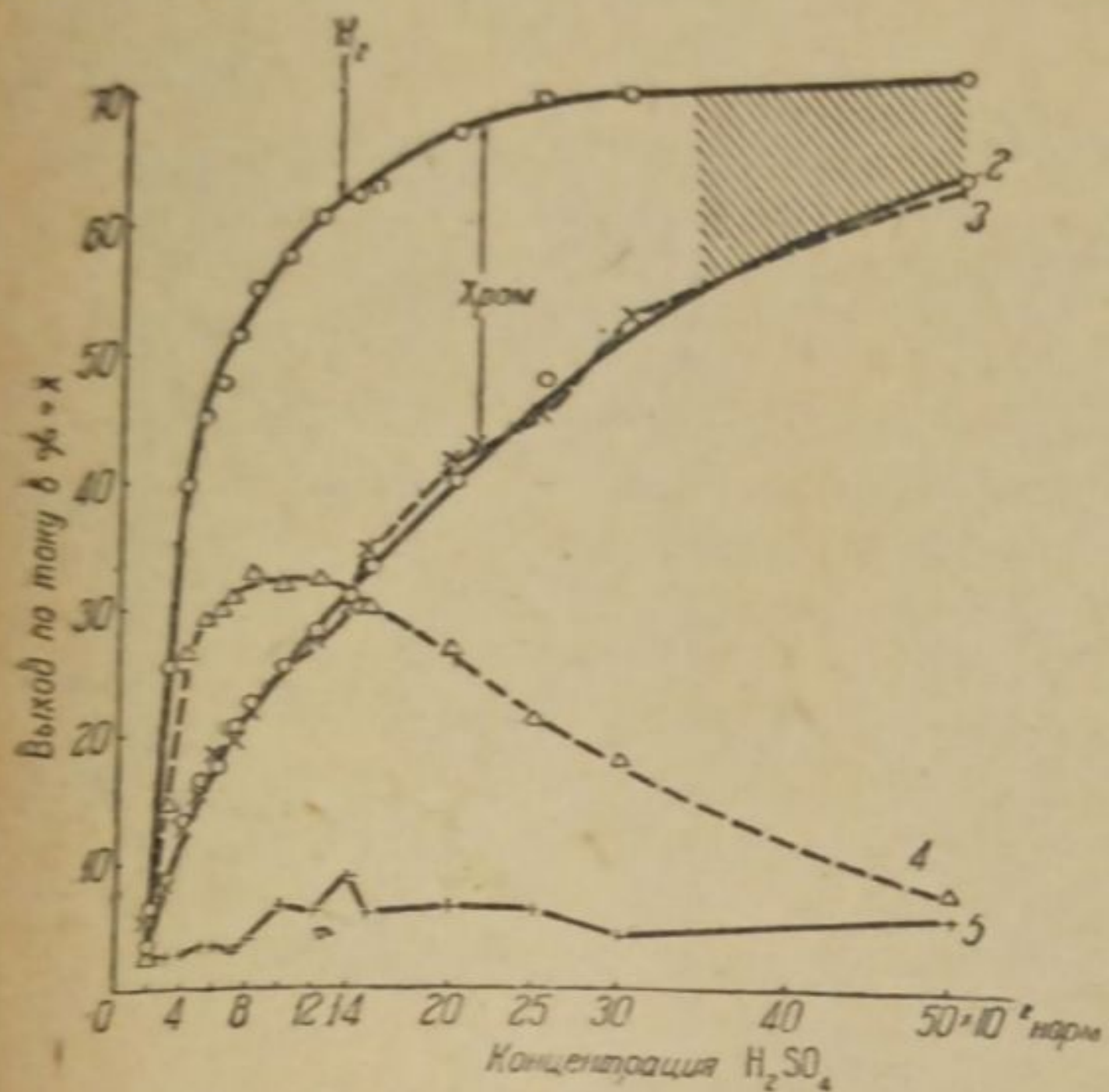


Рис. 1. Зависимости выходов хрома от концентрации H_2SO_4 .

Обозначения: 1 — red — общее восстановление; 2 — $ox = Cr_{(3)}$ определено газвесовым способом: $100 - (H_2 + Cr)$; 3 — $ox = Cr_{(3)}$ найдено анализом раствора; 4 — met — хром; 5 — анодное окисление $Cr_{(3)} \rightarrow Cr_{(6)}$.

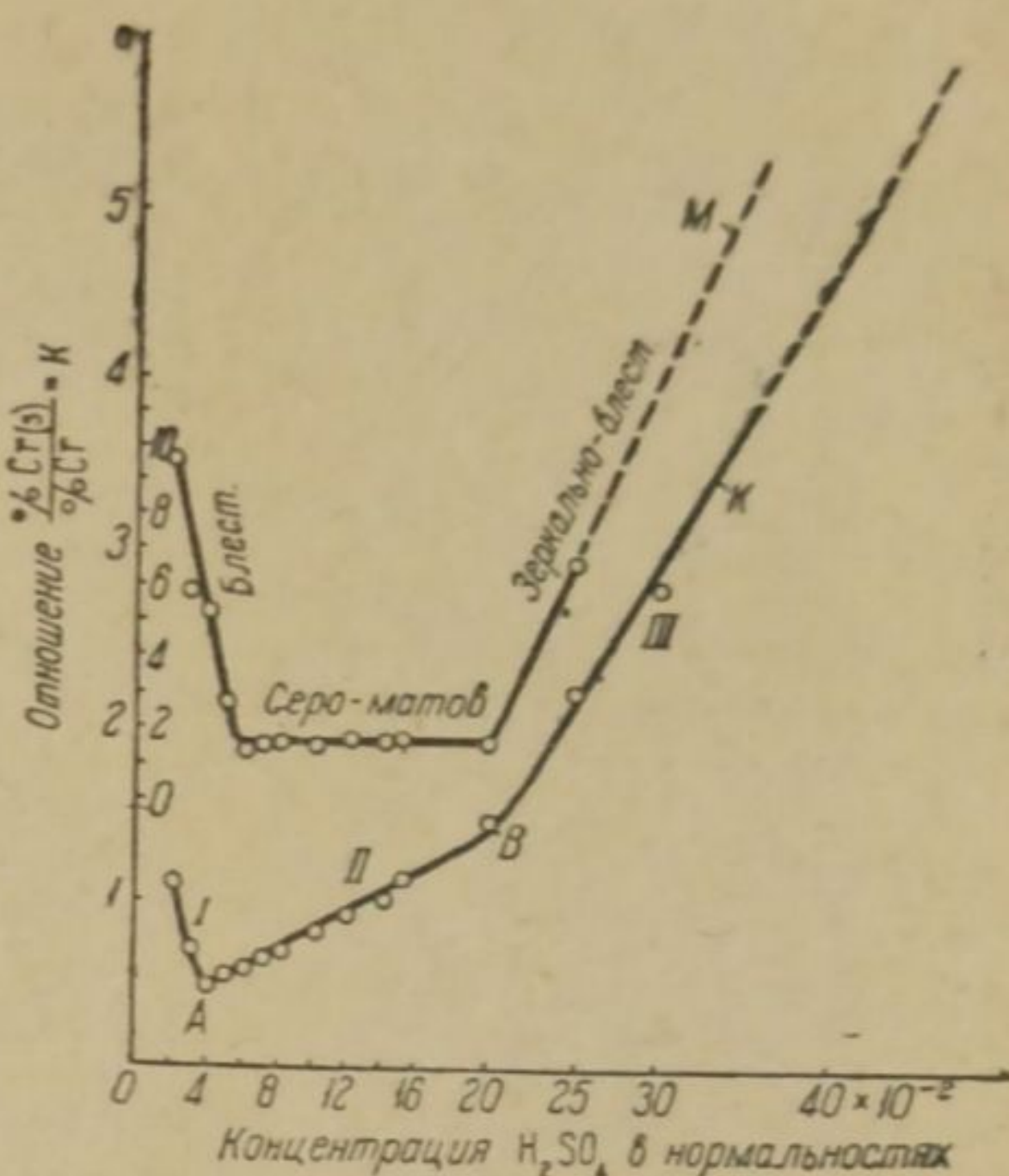


Рис. 2. Изменение отношения расхода тока на накопление трехвалентного хрома и осаждение хрома $K = \frac{\% Cr_{(3)}}{\% Cr}$.

хрома получены экспериментально точно в таких же условиях, как это было описано ранее. Электролит: $305 \text{ г } CrO_3 + 3 \text{ г } H_2SO_4$ на литр раствора. Температура 25° , Д/к — 15 А/дм^2 . Объем электролита 59.4 мл .

Определение трехвалентного хрома было сделано по способу окисления трехвалентного хрома персульфатом аммония. Катодами были пластинки красной меди, общей поверхностью 10 см^2 , хромированные одновременно.

В табл. 1 собраны все данные, касающиеся изменения окислительно-восстановительных процессов при электролизе хромовой кислоты в зависимости от увеличения концентрации серной кислоты. На рис. 1 даны кривые выходов по току всех процессов. Сопоставление этого рисунка со схемой рис. 3,⁸ которая ориентировочно ранее была намечена, подтверждает правильность намеченной тогда схемы кривых и правильность высказанных ранее предположений о роли H_2SO_4 в механизме осаждения хрома.

На рис. 2 вычерчена кривая изменения величины $K = \frac{\% Cr(a)}{\% Cr}$ как функции концентрации H_2SO_4 , состоящая из трех участков I, II и III. Соответствующим этим участкам располагается кривая средних размеров зерен хрома, выраженных в микронах.

Аналогично тому, как это было найдено при изучении температуры, и здесь, в случае изменения концентрации H_2SO_4 , изменение средних размеров зерен следует параллельно за изменением величины K . Правда, хотя перегиб кривой значений K наблюдается при 0.04 н. H_2SO_4 в точке А, а перегиб кривой размеров зерен наблюдается при 0.06 н. H_2SO_4 , однако это несомненно надо отнести на счет возможных несоответствий и неточности опытов. Перегиб же кривой K в точке В в точности совпадает с изменением структуры осадков хрома.

На ряде микрофотографий с соответствующими обозначениями можно проследить изменения структуры и внешнего вида осадков хрома, которые можно разделить на три группы (см. также рис. 3):

I	0.02—0.04 н. H_2SO_4
II	0.05—0.20 " "
III	0.25—0.50 " "

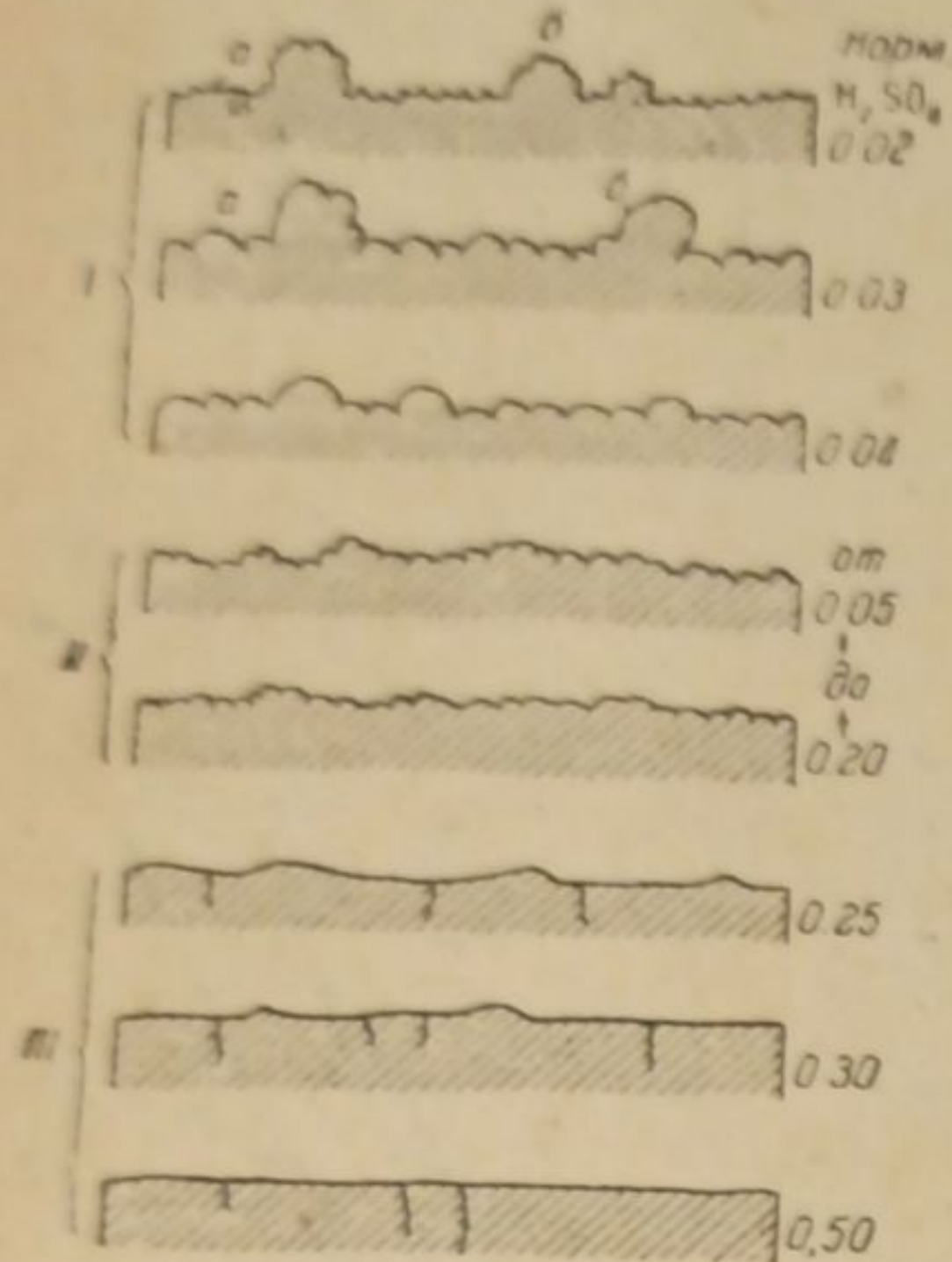


Рис. 3. Схематический вид осадков хрома в разрезе для различных концентраций H_2SO_4 .

Хром при 0.02 H_2SO_4 состоит из двух различного вида кристаллов. Часть из них, на фотографиях (рис. 4—12) (а) более светлая, состоит из мелких зерен, расположенных в плоскости пластинки. Эта часть хрома и является очень блестящей. Другая часть осадка хрома (б) состоит из крупных кристаллов — в виде наростов, сильно повышающих шероховатость. Эти кристаллы сильно выдаются вверх и в фокусе микроскопа при съемке не попадают, поэтому и выходят в виде темных пятен.

При 0.03 н. H_2SO_4 соотношение количеств блестящего и матового хрома на поверхности сильно меняется — блестящего хрома получается меньше.

Далее, с возрастанием концентрации H_2SO_4 при 0.04—0.05 н. блестящий хром совершенно вытягивается и оказывается закрытым матовым осадком, причем средний размер зерен не меняется до концентрации 0.20 н. Дальнейшее резкое изменение внешнего вида наблюдается в точке В (рис. 2), дальше которой получается всегда зеркально блестящий хром, почти не требующий полировки.

Характерно, что именно с концентрации 0.25 н. H_2SO_4 хром получается с сеткой трещин, что указывает на повышение содержания водорода в хrome; водород увеличивает внутреннее натяжение, понижает силу сцепления между зернами и повышает хрупкость хрома.

Для концентрации 0.3 н. H_2SO_4 приведена фотография осадка (рис. 12) хрома на углу пластинки, где образовался небольшой „загар“ или каёмка слегка сероватого осадка. Для данной точки, очевидно, значения K были меньше, так как выход хрома на углах был больше в силу большей D/k , и поэтому на углах хром по своим свойствам приближается к осадкам хрома, получающимся при 0.014—0.016 н. H_2SO_4 . Три типа осадков хрома схематически показаны в разрезе на рис. 3.

б) Влияние времени электролиза. Представляло принципиальный интерес более детально исследовать еще один момент, а именно: если вести электролиз достаточно длительное время, то как изменяется выход металлического хрома с течением времени, если в электролите было различное содержание кислоты? Ранее⁹ уже были опубликованы данные для двух концентраций



Рис. 4. 0.02.



Рис. 5. 0.03.



Рис. 6. 0.01.



Рис. 7. 0.05.



Рис. 8. 0.14.



Рис. 9. 0.20.



Рис. 10. 0.25.



Рис. 11. 0.50.



Рис. 12. 0.3 (край).

Рис. 4 — 12. Влияние серной кислоты в хромировочном электролизе на структуру осадков хрома. (Цифры обозначают концентрацию H_2SO_4 в нормальностях. Увеличение $\times 570$.)

Влияние концентрации H_2SO_4 на окислительно-восстановительные процессы при электролизе хромовой кислоты

№ п/п	Концентр. H_2SO_4 в норм.	Время хромирования (в мин.)	Выход газов (в %)		За вычетом газов остается на		Выход хрома (в %) мет	Выход $Cr(3)$ (в-8) (в %) ок	Данные аналитических определений				Значение $K = \frac{Cr(3)}{Cr(2)} = \frac{9}{8}$	Средняя величина кристаллов хрома μ	Шероховатость хрома μ
			H_2	O_2	восстано-вление (в %) red	анодное окисление (в %) red			найде-но $Cr(3)$ (в мг)	восстан. $Cr(3)$ (в %)	восстано-вление + анодное окисление (11+7)	расход. (12-9) (в %)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.02	120	93.6	96.5	6.4	3.5	3.1	3.3	20	2.1	5.6	+2.2	1.07	9.7	9.7
2	0.03	120	76.3	97.4	25.3	2.6	14.9	10.4	57	5.9	8.5	-1.9	0.70	5.9	14.8
3	0.04	105	60.2	97.5	39.8	2.5	26.5	13.3	97	10.0	12.5	-0.8	0.50	5.3	6.0
4	0.05	120	55.1	97.3	44.9	2.7	28.6	16.3	120	12.3	15.0	-1.3	0.57	2.9	6.3
5	0.06	135	52.9	97.0	47.1	3.0	29.6	17.5	141	14.6	17.6	+0.1	0.59	1.3	6.5
6	0.07	135	49.8	97.4	51.2	2.6	30.7	20.5	160	16.6	19.2	-1.3	0.67	1.5	7.0
7	0.08	90	45.3	96.3	54.7	3.7	32.4	22.3	178	18.3	22.0	-0.3	0.69	1.6	6.7
8	0.10	90	43.4	93.2	56.6	6.8	31.5	25.1	187	19.2	26.0	+0.9	0.80	1.5	7.0
9	0.12	135	36.5	94.0	59.5	6.0	31.8	27.7	198	20.4	26.4	-1.3	0.87	1.6	6.7
10	0.14	135	38.8	91.3	61.2	8.7	30.5	30.7	201	20.7	29.4	-1.3	1.01	1.7	6.5
11	0.15	90	38.2	93.9	61.8	6.1	29.2	32.6	273	28.1	34.2	+1.6	1.12	1.8	6.5
12	0.20	90	33.7	94.0	66.3	6.0	26.6	39.7	342	35.1	41.1	+1.4	1.49	1.8	6.3
13	0.25	90	31.7	93.8	68.3	6.2	21.0	47.3	372	38.1	44.3	-3.0	2.25	7.0	—
14	0.30	90	30.9	96.2	69.1	3.8	17.8	51.3	472	48.5	52.3	+1.0	2.88	блест.	—
15	0.50	90	28.3	94.0	71.7	6.0	7.8	63.9	548	56.4	62.4	-1.5	3.20	"	—

... ..

серной кислоты — 0.09 — и 0.17 н. При этом было установлено следующее: при осаждении хрома из одного и того же раствора выход хрома по току не остается постоянным: вначале выход хрома растет, достигает максимума, затем падает. Было найдено, что в точке максимума выход хрома по току одинаков для обеих концентраций H_2SO_4 и равен приблизительно 33.5% а время достижения максимума прямо пропорционально концентрации H_2SO_4 .

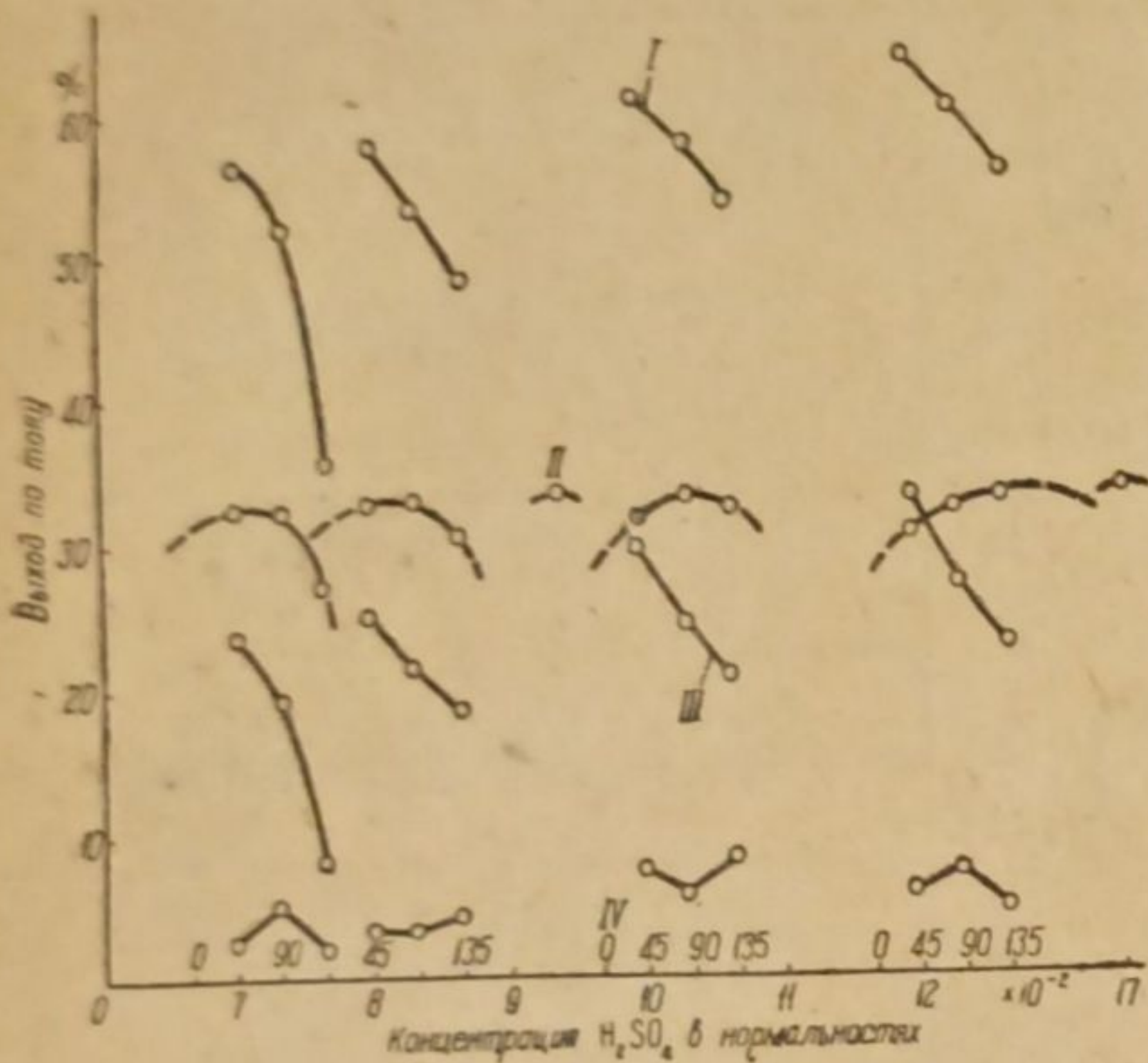


Рис. 13. Влияние концентрации H_2SO_4 на окислительно-восстановительные процессы при длительном электролизе.
I — общее восстановление, II — металлический хром, III — восстановление хрома, IV — анодное окисление $Cr(3) \rightarrow Cr(6)$.

При небольшой экстраполяции кривых выходов металлического хрома ясно видно, что с увеличением концентрации H_2SO_4 выхода хрома достигаются позднее. Если грубо определить соответственные точки времени, к которому достигается максимум выхода, то оказывается, что это время возрастает пропорционально концентрации H_2SO_4 , как видно на рис. 14, где дана соответственная прямая.

Данные для 0.07 и 0.17 н. H_2SO_4 заимствованы из опубликованной работы.

В особенности следует обратить внимание на рис. 13, что максимум выхода хрома одинаков в пределах от 0.07 до 0.17 н. H_2SO_4 . Резкое падение выходов хрома при небольших концентрациях H_2SO_4 вызывается тем, что часть H_2SO_4 после электролиза связывается в виде сернокислого хрома и сернокислого-хромовокислого хрома, причем диссоциация на ионы этих соединений мала и, кроме того, сернокислый хром только на одну треть диссоциирует, образуя ионы, так что две трети ионов SO_4^{2-} остаются в недиссоциирующем комплексе.

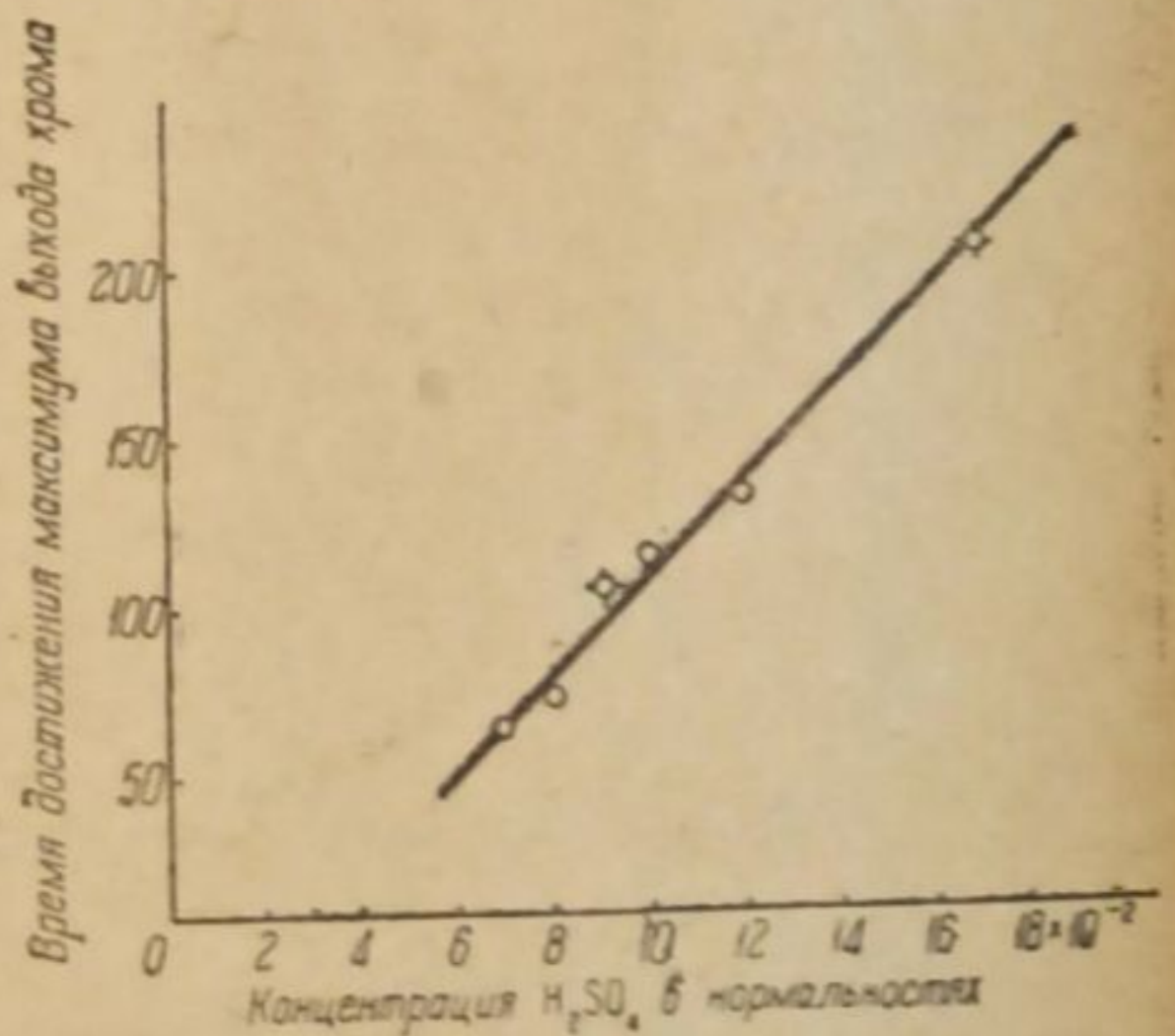


Рис. 14. Влияние концентрации H_2SO_4 на время достижения максимума выхода хрома при длительном электролизе.

Выводы

1. Исследовано влияние различных концентраций H_2SO_4 на окислительно-восстановительные процессы при осаждении хрома из водных растворов хромовой кислоты.

2. Установлено, что величина $K = \frac{\% Cr(3)}{\% \text{металла}}$ (по току) изменяется параллельно с изменением средней величины зерна хрома.

3. Структура осадков хрома, его внешний вид, блеск изменяются параллельно с изменением величины K следующим образом: при концентрации H_2SO_4 от 0.02 до 0.05 н. величины K и размеры зерен падают. При 0.16—0.20 н. величина K возрастает по прямой, а размер зерен падает. При 0.16—0.20 н. матового хрома не меняется, выше 0.20 н. H_2SO_4 K снова резко возрастает и осадки хрома делаются зернисто-блестящими.

4. Подтвердилась схема кривых выходов по току окислительно-восстановительных процессов, предположительно намеченных в одной из предыдущих работ.

5. Еще раз было найдено подтверждение, что выходы хрома меняются при катодном электролизе одного и того же раствора и дают одинаковый максимум, время достижения которого прямо пропорционально концентрации H_2SO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Liebreich. Zt. El., 27 (1921) 94; 29 (1923), 208, 452; 32 (1926). — 2. G. Sargent. Tr. Amer. El. Soc. (1921). — 3. H. Haring and Barrows. Journ. of Res. Bur. Bur. of Stand., № 346. — 4. E. Müller. Zs. f. El., 32, 399 (1926) и последние работы. — 5. Н. Бирюков, С. Макарьева, А. Тимохин. Теория и практика хромирования 1934; Вестник металлопром., № 4, 5, 6, 8, 11, а также Коррозия и Metallsch., № 8, 9, 12 (1935). — 6. Вестник металлопром., 1934, № 11, рис. 5; Корроз. и Metallsch., № 12 (1935), рис. 2. — 7. Вестник Metallsch. (abb. 2), 1935, № 12, рис. 2; Вестн. металлопром., № 11, 1934, рис. 5. — 8. Корроз. и Metallsch., № 8 (1935).

Поступило в Редакцию
8 февраля 1939.

L'INFLUENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES PROCESSUS D'OXYDORÉDUCTION EN JEU DANS LA CHROMURATION

N. D. Birjukov et G. I. Melichov

1. On a étudié l'influence de différentes concentrations de H_2SO_4 sur les processus d'oxydoréduction s'accomplissant à la précipitation du chrome de solutions aqueuses d'acide chromique.

2. On a établi que la valeur de $K = \frac{\% Cr_{(3)}}{\% métal}$ (d'après le courant) varie parallèlement avec la variation de la grosseur moyenne du grain de chrome.

3. On a étudié la structure des précipités du chrome, son aspect extérieur et son éclat parallèlement avec la variation de la valeur de K .

4. Le schéma des courbes des rendements d'après le courant des processus d'oxydation et de réduction indiqués à titre hypothétique dans un des travaux précédents est confirmé.

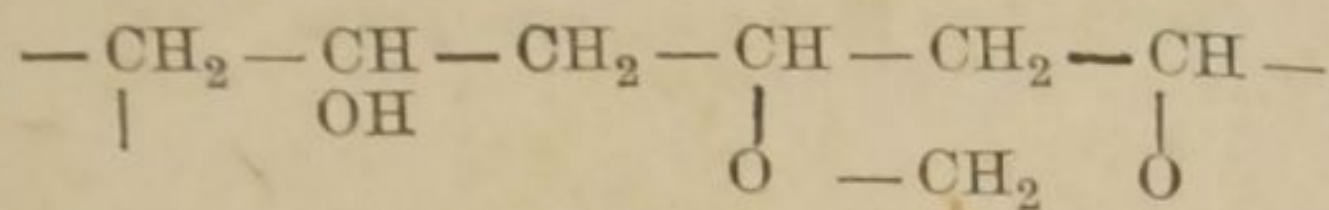
5. On a trouvé une nouvelle confirmation de ce que les rendements du chrome varient au cours d'une électrolyse prolongée d'une même solution, et qu'ils donnent le même maximum s'obtenant au cours d'une période de temps directement proportionnée à la concentration.

О СИНТЕЗЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЯ

С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг

Поливиниловый спирт, получение которого изучено W. O. Nettleton и W. Naehnel¹ и защищено патентами,² находит широкое применение в промышленности как таковой, или в виде различных его производных.

Из этих производных большой интерес представляют ацетаты поливинилового спирта, получаемые при взаимодействии его с альдегидами (формальдегидом, масляным альдегидом и др.). Структура получаемых соединений имеет следующий вид (в случае применения формальдегида):



Ацетаты поливинилового спирта представляют собой смолообразные продукты, растворимые в органических растворителях (спиртах, сложных эфирах, кетонах), причем степень их растворимости и вязкость растворов изменяются в широких пределах. Ацетаты поливинилового спирта обладают большой упругостью и малой истираемостью. Они являются, по видимому, наилучшим синтетическим продуктом, приближающимся в этом отношении к натуральному шеллаку.

Проблема изготовления высококачественной граммофонной пластинки, не содержащей натурального шеллака, решается на сегодня наилучшим образом именно путем применения ацетатов поливинилового спирта. Ацетаты эти, выпускаемые в Канаде Shawinigan Chem. Ltd, известны под названием „формвара“ (продукт конденсации поливинилового спирта с формальдегидом) и „альвара“ (продукт конденсации поливинилового спирта с масляным альдегидом). Преимуществом их перед другими синтетическими смолами, применяемыми в производстве граммофонных пластинок (главным образом перед винилитом фирмы Carbide and Carbon Chem. Corp.) является отсутствие текучести под влиянием малых нагрузок и лучшее сохранение формы (звуковых бороздок пластинки), а также высокая стабильность химического состава.

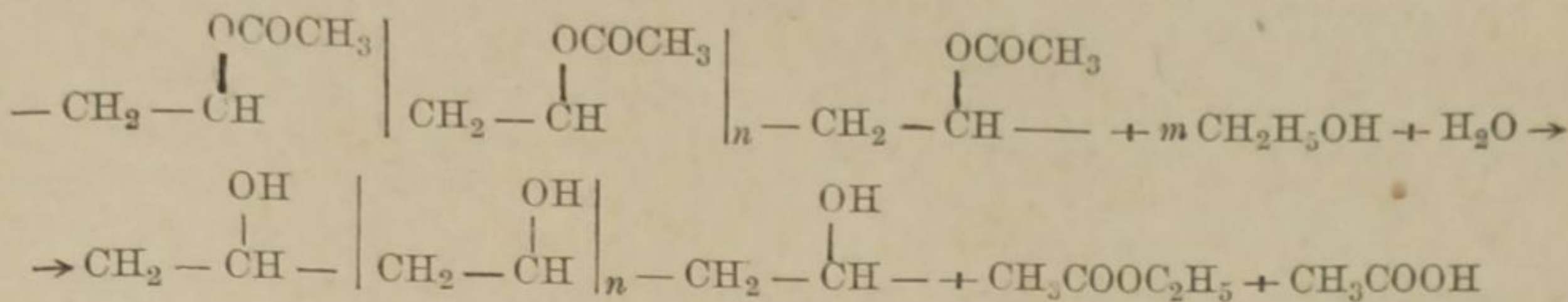
Многочисленные патенты описывают методику получения ацетатов, однако каких-либо исследований, посвященных изучению процесса, насколько нам известно, до сих пор не опубликовано. С практической точки зрения представляют особенный интерес вопросы, связанные с влиянием на свойства ацетата содержания в нем свободных OH-групп, остатков уксусной кислоты, вязкости исходного поливинилового спирта, а также методики очистки реакционного продукта от примесей. Настоящее сообщение представляет собой сводку предварительных опытов в указанных направлениях.

Ацетаты поливинилового спирта могут быть получены двумя методами, исходя из поливинилацетата путем одновременного омыления и ацеталирования, или из поливинилового спирта. Последний, в свою очередь, может быть получен путем омыления поливинилацетата в щелочной или кислой среде. В первом случае получаются поливиниловые спирты, загрязненные трудно удаляемыми солями. Продукты, получаемые в кислой среде, чище; кроме того, в качестве побочного продукта получается этилацетат (из применяющегося для растворения спирта и уксусных остатков поливинилацетата). Последний способ получения ацетата требует дополнительной операции синтеза поливинилового спирта и более громоздок. Нами подвергался изучению метод одновременного омыления и ацеталирования уксусным альдегидом. По этому способу реакцию ведут в спиртовом растворе в присутствии кислых катализаторов (H₂SO₄).

H₃PO₄, HCl, ZnCl₂ и т. д.). В зависимости от соотношения реагентов и условий реакции могут быть получены ацетали различной степени замещения, в которых относительные количества CH₃-CH $\begin{matrix} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{matrix}$, CH₃CO и OH-групп

могут варьировать в очень широких пределах. Если учесть, что применяемый поливинилацетат может быть разного молекулярного веса, то становится понятным многообразие различных типов могущих быть полученными ацеталей. Действительно в литературе известны поливинилацетали с самой разнообразной физико-химической характеристикой — от растворимых в воде до растворимых в углеводородах.

Предварительно нами были поставлены ориентировочные опыты по изучению условий омыления поливинилацетата. 25% спиртовой раствор поливинилацетата, содержащий 1% H₂SO₄, нагревался до кипения и периодически через 3, 5, 8, 10 час. брались пробы и разбавлялись водой; при этом во всех случаях наблюдалось высаживание нерастворимой в воде части. Предварительные опыты по получению поливинилового спирта щелочным омылением показали, что он в этих условиях растворим в воде. Для выяснения вопроса о течении реакции омыления были поставлены опыты с контролем количества образующихся при омылении этилацетата и уксусной кислоты.



Для этого из реакционной смеси, кислотность которой предварительно была установлена, периодически брались пробы и оттитровывались 0.1 н. NaOH, после чего из нейтрального раствора образовавшийся вследствие омыления ацетат отгонялся на приборе Фрейденбергерера при периодическом прибавлении спирта и определялся в погоне путем омыления. В результате таких опытов было установлено, что в присутствии 1% H₂SO₄ реакция протекает значительно дольше — 10 час., чем и объясняются результаты произведенных выше опытов. Ниже приводим данные, полученные в одном из опытов омыления:

Продолжительность (в час.)	1.5	9	16	19
% омыления поливинилацетата	16.3	45.0	75.8	Выпадение осадка поливинилового спирта

Полученные осадки растворимы в воде и высаживаются из нее по добавлении избытка спирта, что соответствует поведению поливинилового спирта, полученного при щелочном омылении. В виду очень большой продолжительности омыления, количество катализатора было увеличено до 2%. В этих и последующих опытах мы работали с соляной кислотой. Несколько проведенных опытов показали, что в этих условиях осаждение осадка наблюдается через 3 часа. Осадок одного из опытов, отфильтрованный после 4-часового нагревания и высушенный на воздухе, показал степень омыления около 92%, при выходе 99% теории.

В дальнейшем были поставлены опыты совместного омыления и ацеталирования. Так как при прибавлении к содержащему HCl спирто-водному раствору ацетальдегида последний будет полимеризоваться, мы предпочли работать с более удобным в обращении паральдегидом. Опыты проводились следующим образом: к спиртовому раствору поливинилацетата прибавлялись спиртовой раствор HCl и спирт с таким расчетом, чтобы получить 25% раствор поливинилацетата с содержанием HCl в 2% от веса всей реакционной смеси,

после чего прибавлялся паральдегид и определялась кислотность смеси. Затем реакция велась при кипении в течение 10 час.

По окончании реакции определялась кислотность реакционной смеси и процентное содержание в ней этилацетата. Получение ацетала в чистом виде является трудной задачей в виду того, что выпадающий из вязкого раствора осадок ацетала весьма трудно отмывается от электролитов. В целях очистки предложены различные методы его обработки. Так, напр., согласно австр. патенту 145525, рекомендуется для растворения ацетала применять жидкости, переходящие при нормальной температуре в газообразное состояние (хлористый этил и метил, окись этилена, диметиловый эфир, SO_2 и т. д.). Раствор ацетала вытесняется из реакционного автоклава в воду или другую нерастворитель, причем ацеталь выпадает в виде рыхлого осадка, легко поддающегося промывке. Предварительными опытами нами было установлено, что ацеталь может быть выделен из реакционной смеси при вылипании в воду. Однако для того, чтобы получить продукт в фильтруемом состоянии и для лучшего вымывания спирта, необходимо разбавить реакционную массу по крайней мере тремя объемами спирта, в противном случае образуются комки, имеющие оболочку из ацетала и содержащие внутри раствор поливинилацетата. Для нейтрализации минеральной кислоты к воде прибавляется бикарбонат в избытке против рассчитанного. Полученная в результате осаждения масса, хорошо фильтрующаяся через миткаль, после промывки водой отжималась на прессе, измельчалась и сушилась под вакуумом при $98-100^\circ$.

Приведенный выше метод выделения ацетала обеспечивает получение свободного от электролитов продукта, но, несмотря на удобство в выполнении, не может быть рекомендован для практических целей, так как он связан с значительным расходом спирта, что сильно удорожает продукцию. Опыты, проведенные нами, однако, показали, что можно добиться получения чистого ацетала и не только избежать при этом разбавления реакционной массы спиртом, но также регенерировать летучие растворители, содержащиеся в реакционной смеси. Для этой цели к реакционной массе по окончании реакции прибавлялся бикарбонат (для нейтрализации кислот) и большое количество поваренной соли. Летучие компоненты реакционной смеси испарялись. В производственных условиях отгоняющиеся компоненты смеси естественно могут быть уловлены. По мере испарения последняя масса, переходя через тестообразную консистенцию, рассыпается при размешивании на комки, которые после непродолжительной сушки легко измельчаются (напр. в кофемельнице). Полученный порошок промывался несколько раз декантацией, а затем на фильтре — до удаления NaCl и сушился в вакууме при $98-100^\circ$.

Готовый продукт не содержит кислот и других минеральных примесей. В своей работе мы пользовались то одним, то другим способом отмывки ацетала, так как первый из них, в виду отсутствия механических потерь, позволяет лучше определять выход. Для производства безусловно может быть рекомендован лишь последний метод очистки ацетала.

ТАБЛИЦА I

№ п/п.	№ опыта	Отношение альдегида к поливинилацетату (в молах)	%, HCl	Свойства ацетала							
				t° плавления	вязкость (в с/н)	текущность по Рашигу (в мм)	водопоглощаемость (в %)	твердость по		ОН	COCH_3
								Шору	Бринелю		
1	13	1.2	2.2	160	—	—	2.5	—	—	—	—
2	16	2	2.0	158	228.4	20	0.96	—	—	4.37	1.76
3	17	4	1.9	158	98.8	27	0.64	71	20.6	—	—
4	25	8	2.0	159	41.9	82	0.69	72	32.6	3.06	2.9

Нами проводились опыты ацетиализации при различных соотношениях ацетальдегида к поливинилацетатам. Для полученных образцов ацеталей определена вязкость 8,6% растворов в толуоле, текучесть и прессформа Рашига при 170°, давлении 150 кг/см² и твердость по Бринелю и Шору и выдержка под прессом в течение 50 сек. при весе около 2,5 г. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Вязкость в опыте 13 не определялась, так как полученный ацеталь не растворим в толуоле. Последнее, а также большая водопоглощаемость указывает на небольшую степень замещения. Для опыта 16 было определено содержание ОН- и СОСН₂-групп, оказавшееся соответственно равным 4,37% и 1,70% что дает в пересчете на замещение 83,37% ацетальных групп 9,29% ацетатных и 14,34% гидроксильных групп.

Таким образом уже при молярном соотношении ацетальдегида и поливинилацетату, равном 2, достигается степень замещения 70—80% характерная для продуктов Shawinigan Chem. Ltd. Однако, текучесть образцов, даже при значительном увеличении избытка альдегида, явно недостаточна. Опыты сушки в вакууме при 50, 70 и 100° показали, что температура сушки не влияет на текучесть образцов.

Как видно из табл. 1, текучесть и вязкость связаны между собой: чем меньше вязкость, тем выше текучесть. С целью изучения влияния вязкости исходного поливинилацетата на свойства ацетала были поставлены опыты по ацетиализации аналоговых поливинилацетатов, для чего был приготовлен по методу, разработанному С. П. Ушаковым и Ю. М. Фабинштейн, поливинилацетат "О" (бензиновый). В табл. 2 приведены для сравнения результаты испытания двух образцов ацетала, полученных в одинаковых условиях на разных поливинилацетатах.

ТАБЛИЦА 2

№	№ опыта	Вязкость 8,6% толуолового раствора поливинилацетата	Свойства ацетала				
			вязкость (в с/н)	текучесть по Рашигу	водопоглощаемость (в %)	твердость по	
						Шору	Бринелю
1	20	3,18	31,6	65	0,66	71	21,6
2	18	8,4	254	20	0,8	71	21,6

Таким образом из табл. 2 видно, что в связи с падением вязкости поливинилацетата текучесть ацетала возрастает, однако она все же ниже требуемой.

Уменьшение количества катализатора до 1% также не дало положительных результатов. Однако оно позволило сделать вывод, что текучесть ацетала зависит в значительной мере от степени омыления поливинилацетата. Поэтому нами был поставлен ряд опытов с таким расчетом, чтобы частично снизить степень омыления, не препятствуя ацетиализации. Рассмотрение реакции омыления показывает, что прибавление к реакционной смеси этилацетата должно снизить степень омыления, не препятствуя ацетиализации. Поставленные нами опыты подтвердили правильность высказанных выше предположений. Для синтеза применялся раствор в этилацетате (48%) поливинилацетата с вязкостью твердой смолы 3,28 с/н, что, примерно, соответствует отношению поливинилацетата и этилацетата 1:1. К этому раствору прибавлялся спирт и соляная кислота, и смесь нагревалась до начала выпадения осадка, после чего прибавлялся паральдегид. Осадок переходил в раствор. Продолжительность операции 10 час. (время взято произвольно).

Результаты опытов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№	№ опыта	Поливинилацетат (в молях)	Этилацетат (в молях)	Спирт (в молях)	Паральдегид (в молях)	Свойства ацетала						
						° плавления	вязкость (в с/н)	текучесть по Рашигу	Водопоглощаемость (в %)	твердость по		% воды
1	26	1	1	1	2	135	11.6	188	0.73	Брайеда	Шору	
2	27	1	1	2	2	149	12.3	188	—	—	70	—

Таким образом, как видно из табл. 3, был получен ацеталь, обладающий свойствами (текучесть, водостойкость, температура плавления, твердость), отличающимися возможностями практического его применения.

Выводы

1. Получен ацеталь поливинилового спирта действием паральдегида на поливинилацетат в кислой среде и характеризованы его свойства.
2. Установлен метод изменения текучести ацетала путем варьирования содержания ацетильных групп.
3. Установлен метод очистки ацетала путем добавки к реакционному продукту соли и последующей водной промывки.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Nergmann и Haehnel. Ber., 60, 1658 (1927). — 2. Англ. пат. 261784, фр. пат. 624754 и герм. пат. 450286 и 451692 и др.

Поступило в Редакцию
9 ноября 1938 г.

LA SYNTHÈSE DE L'ACÉTAL POLYVINYLIQUE

S. N. Ušakov et A. M. Itenberg

1. On a obtenu l'acétal de l'alcool polyvinyle par l'action du paraldéhyde sur l'acétate polyvinyle dans un milieu acide et l'on a caractérisé les propriétés de cet acétal.
2. Une méthode pour modifier la fluidité de l'acétal en variant la teneur en groupes acétyles est établie, ainsi qu'une méthode pour purifier l'acétal au moyen d'addition du sel au produit de la réaction et de lavage subséquent à l'eau.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА

Н. В. Ершов

Среди бензинов полукоксования бензин из гдовских кулерситов по своему сравнительно невысокому октановому числу 70 находится на одном из последних мест. Это объясняется сапропелитовым происхождением основной массы органического вещества этого сланца, термический распад которой приводит к преобладающему образованию алифатических углеводородов преимущественно нормального строения. Бензины гумусового происхождения, наоборот, содержат много циклических углеводородов и поэтому имеют высокое октановое число. Например бензин из челябинских углей имеет октановое

число 100. Некоторые соединения жидкого топлива обладают способностью усиливать детонацию. К таким соединениям относятся вещества, каталитически способствующие накоплению перекисей, или вещества, вступающие во взаимодействие с антидетонаторами и выводящие их из раствора. К первому классу веществ относятся перекисные соединения, образующиеся при хранении непредельных бензинов в отсутствие ингибиторов, а также диэтилдисульфид и меркаптаны.¹ Второму классу соединений принадлежат исключительно активными сернистыми соединениями, как, напр., сероводород, меркаптаны и сульфиды.²

Известно, что сланцевый бензин содержит не только сернистые, но и легко окисляющиеся при хранении непредельные соединения, и поэтому эти соединения в случае плохой очистки и стабилизации могут привести к снижению октанового числа. Говоря о сернистых соединениях, необходимо отметить, что тиофен и его производные не обладают указанными недостатками и присутствие их в топливе обычно допускается в количестве 0.1% в пересчете на серу. Что касается непредельных соединений сланцевого бензина, то при условии применения ингибиторов они не являются нежелательными компонентами. Скорее наоборот, как это вытекает из результатов этой работы, непредельные являются носителем антидетонационных свойств сланцевого бензина.

Необходимо отметить, что среди работ по исследованию сланцевого бензина до сих пор не было таких, которые позволили бы оценить значение отдельных групп углеводородов в их антидетонационном отношении. Неизученным оставался вопрос о влиянии фракционного состава на октановое число. Отсутствовал анализ группового состава, поэтому эти вопросы и были изучены в первую очередь.

Методика исследования и результаты

Октановые числа определялись по общепринятому методу на моторе „Вокеша“. Сырьем для исследования служил очищенный серной кислотой и стабилизированный ингибитором бензин из гдовских сланцев, полученный на опытно-заводе Всесоюзного Института газов и искусственного жидкого топлива.

Его характеристика следующая:

1. Октановое число на моторе Вокеша	70.
2. Удельный вес 20/20	0.7425
3. Содержание серы	0.1
4. Докторская проба	Отрицательная
5. Фактических смол в 100 мл	3 мг
6. Индукционный период в бомбе Рамзая	больше 4 час.
7. Цвет	бесцветный
8. Механические примеси	отсутствуют
9. Коррозийность на медную пластинку	отсутствует
10. Температура замерзания	ниже — 80°
11. Фракционный состав по „ASTM“	

Начало кипения 68°		
10%	выкипает до	85°
20 "	"	90
30 "	"	94
40 "	"	99
50 "	"	102
60 "	"	106
70 "	"	110
80 "	"	116
90 "	"	126
98 "	"	146

Для определения группового состава был принят метод анализа непредельных бензинов, разработанный и введенный за последние годы в практику С. С. Наметкиным и Е. А. Робинзон.³ Бензин разгонялся на фракции до 60, 60—95, 95—130°, после чего анализировался. Непредельные углеводороды определялись методом бромных чисел и молекулярных весов, ароматические — по Котвинкелю, после удаления непредельных полухлористой серой. Нафтены — анилиновым методом, после удаления непредельных и ароматики по Котвинкелю, парафины — по разности. Ниже приводим групповой состав бензина (в весовых процентах).

Непредельных соединений	—	62.0
Ароматических	"	— 11.4
Нафтеновых	"	— 8.0
Парафиновых	"	— 18.6

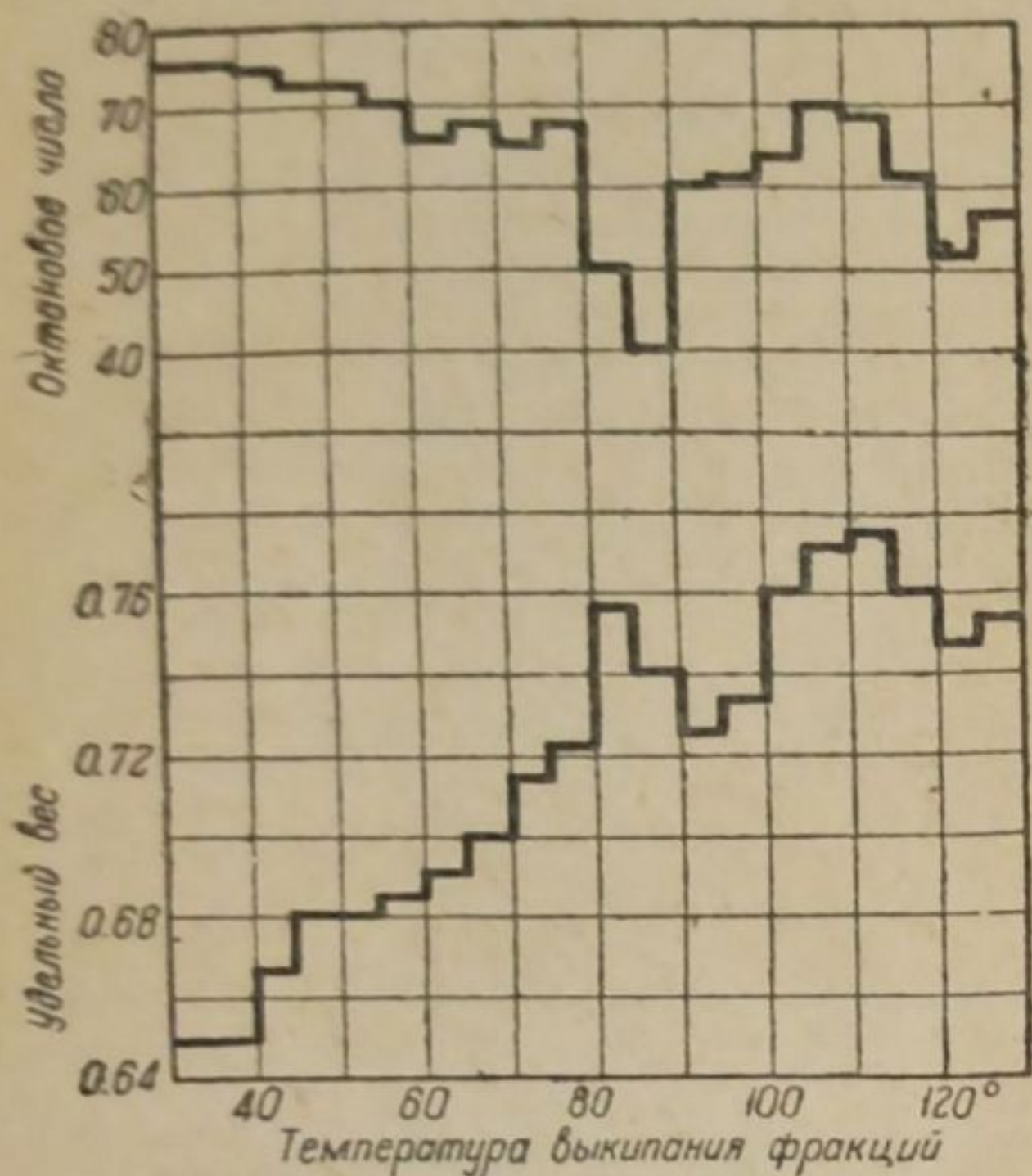


Рис. 1. Кривые октановых чисел и удельных весов узких фракций сланцевого бензина.

В дальнейшем производилось более детальное исследование сланцевого бензина и его узких фракций.

Для получения фракций 35 литров бензина были разогнаны в два приема на фракции с интервалом в 10° на лабораторном кубе емкостью 18 л. Куб имел ректификационную колонну высотой 3 м. Полученные фракции затем многократно фракционировались на новые фракции с интервалом в 5°. В итоге было получено 16 фракций от 40 до 130°. На прилагаемой диаграмме нанесены октановые числа и удельные веса этих фракций. Кривая октановых чисел показывает, что антидетонационные свойства бензина снижаются при переходе от легких фракций к тяжелым,* обнаруживая „центры детонации“ в середине кривой (80—90°) и в конце (120—125°). Кривая удельных весов показывает несколько максимумов (85—90° и 105—115°) и минимумов (90—95° и 120—125°).

* Любопытно отметить, что для бензинов гумусового происхождения наблюдается обратная зависимость. Так, напр., бензин из челябинских углей с концом кипения 130° имеет октановое число 83, с концом кипения 150° — 87, а с концом кипения 175° — около 100.

Сравнивая кривую октановых чисел с кривой удельных весов, замечаем, что центр детонации падает на фракцию, в которой обычно содержится бензол. Кривая удельных весов отчетливо отмечает присутствие бензола, точно так же, как и толуола.

Однако содержание бензола настолько мало, что не может исправить плохую антидетонационную характеристику всей фракции. Известно, напр., что 10—20% бензола не оказывают почти никакого влияния на повышение октанового числа. Плохая антидетонационная характеристика бензольной фракции может объясняться высоким содержанием парафиновых углеводородов нормального строения. Так, напр., в сланцевом бензине был открыт и выделен норм. гептан.⁵ Хотя температура кипения нормального гептана (98°) несколько выше выкипания бензольной фракции, однако возможность его концентрации в этой фракции 85—90° не исключает ожидать скопления нормального октана (температура кипения 126°).

Для сланцевого бензина вообще характерно нормальное строение входящих в него углеводородов. А. Сиверцев⁶ установил, что непредельные углеводороды представлены в виде норм. гептена, норм. октана и норм. нонена.

В виду наличия значительного количества углеводородов нормального строения предельная часть сланцевого бензина обладает наиболее низким октановым числом. Это удалось установить путем определения октанового числа бензином Катвинкеля. Октановое число остатка оказалось равным 35.

Приведенные исследования показывают, что носителем антидетонационных свойств сланцевого бензина являются непредельные углеводороды, содержание которых доходит до 62%. Нафтеновые углеводороды оказывают мало влияния, на толуол несколько изменяет октановое число фракции 110—115°, но присутствие этой фракции слишком недостаточно, чтобы можно было рассчитывать на большую роль толуола в повышении октанового числа всего бензина. То же относится и вообще к ароматическим.

Все вышеизложенное дает основание заключить, что носителем антидетонационных свойств сланцевого бензина являются — по выкипанию — его легкие фракции, а по химическому составу — непредельные углеводороды.

Эти обстоятельства указывают на необходимость тщательного улавливания газового бензина при швелевании сланца, рационального хранения и проведения очистки в условиях, исключающих большие потери легких фракций и непредельных углеводородов.

Выводы

1. На основании определения группового состава установлено, что бензин из гдовских кукерситов относится к категории олефино-парафинистых бензинов и имеет следующий состав (в %): непредельных соединений 62.0, ароматических 11.4, нафтеновых 8.0, парафиновых 18.6.

2. На основании определения октановых чисел фракций с интервалом в 5° и определения октанового числа бензина, освобожденного от непредельных и ароматических соединений, установлено, что носителем антидетонационных свойств сланцевого бензина по физическому составу являются его легкие фракции, а по химическому — непредельные углеводороды.

Выражаю проф. А. Ф. Добрянскому глубокую благодарность за ценные указания в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кожевников и И. Грачев. Влияние органических сернистых соединений на антидетонационные качества бензина. Ж. Пр. Х. 11, 962, 1938. — 2. А. Броун и А. Сиверцев. Химия сернистых соединений жидкого топлива. ОНТИ — Химтеорет., 1937. — 3. Е. А. Робинзон и Е. С. Покровская. Определение группового состава бензинов. Изд. Акад. Наук СССР, 1936. — 4. Цейдлер. Новые пути использования горючего сланца и его переработка на масла. ОНТИ, 1935. — 5. И. Иванов. Хим. Тв. Топл., 9—10, 788, 1934. — 6. А. Сиверцев и С. Будзько. Хим. Тв. Топл., 4, 325, 1937.

Поступило в Редакцию
15 декабря 1938 г.

COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS DÉTONATRICES
DE LA BENZINE DE SCHISTE

N. V. Eršov

1. En se basant sur la détermination de la composition des groupes on a établi que la benzine des kukéroïtes de Gdov appartient à la catégorie des benzines oléfino-paraffiniques et qu'elles ont la composition suivante: produits aromatiques 6%, produits naphéniques 11.4%, produits de paraffine 18.6%, produits nonsaturés 8.0%.
2. Sur la base de la détermination des nombres octaniques des fractions avec un intervalle de 5° et de la détermination du nombre octanique de la benzine privée des produits nonsaturés et aromatiques, on a établi que le rôle de porteur des propriétés antidétonatrices de la benzine de schiste quant à la composition physique appartient à ses fractions légères, et quant à la composition chimique aux hydrocarbures nonsaturés.

ВЛИЯНИЕ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ДОБАВОК НА ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА

Н. В. Еришов

В предыдущей статье указывалась зависимость между детонационными свойствами сланцевого бензина и его химическим и фракционным составом. Дальнейшие исследования были направлены в сторону повышения его октанового числа.

Для повышения антидетонационных свойств бензинов нефтяного происхождения, главным образом, применяются ароматические углеводороды, этиловый спирт и тетраэтилсвинец. Материалы по этому вопросу собраны в монографии П. Т. Дунаева.¹ В США за последнее время находят применение технический изооктан и изопропиловый эфир. Некоторый интерес наблюдается к возможностям использования анилина в сочетании с другими антидетонаторами. Тонберг и др.² указывают, что хорошие антидетонационные свойства анилина не использованы до конца, его введение в бензин, содержащий этиловый свинец, вызывает линейное возрастание октанового числа независимо от действия этил-от этилового свинца для смесей бензол — этиловый спирт — анилин.

В наших опытах по сланцевому бензину основное внимание было уделено применению этилового спирта, так как его смеси со сланцевым бензином обладают значительной гомогенностью при низких температурах.⁴ Одновременно испытывалось действие на смеси спирта и сланцевого бензина анилина и тетраэтилсвинца.

Изучение влияния ароматических углеводородов особого интереса не представляло, так как сланцевый бензин принадлежит к разряду бензинов с невысоким содержанием ароматических углеводородов (около 11%), и мало изменяет свое октановое число от введения ароматики. Например введение 20% пиробензола с октановым числом 100 повышает октановое число на 2 пункта, а 30% — на 7.

Методика исследования и результаты

Октановые числа определялись на стандартном моторе „Вокеша“. Сырьем для исследования служил очищенный серной кислотой и стабилизированный

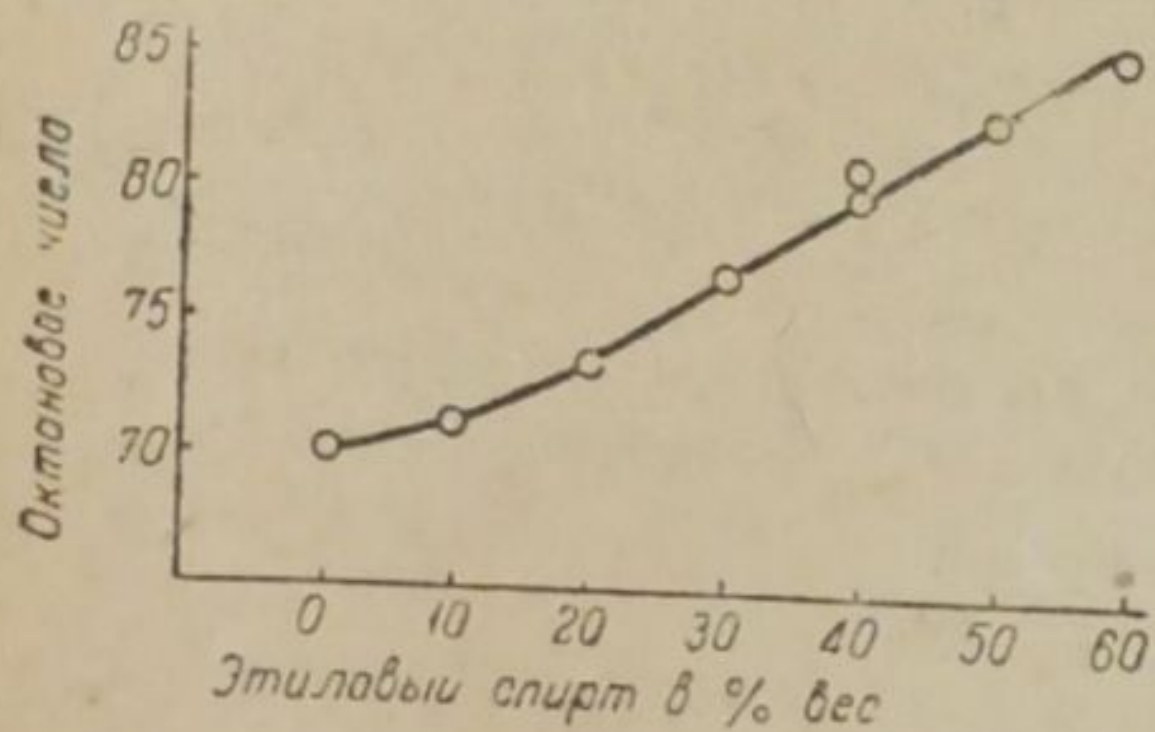


Рис. 1. Влияние спирта на октановое число сланцевого бензина.

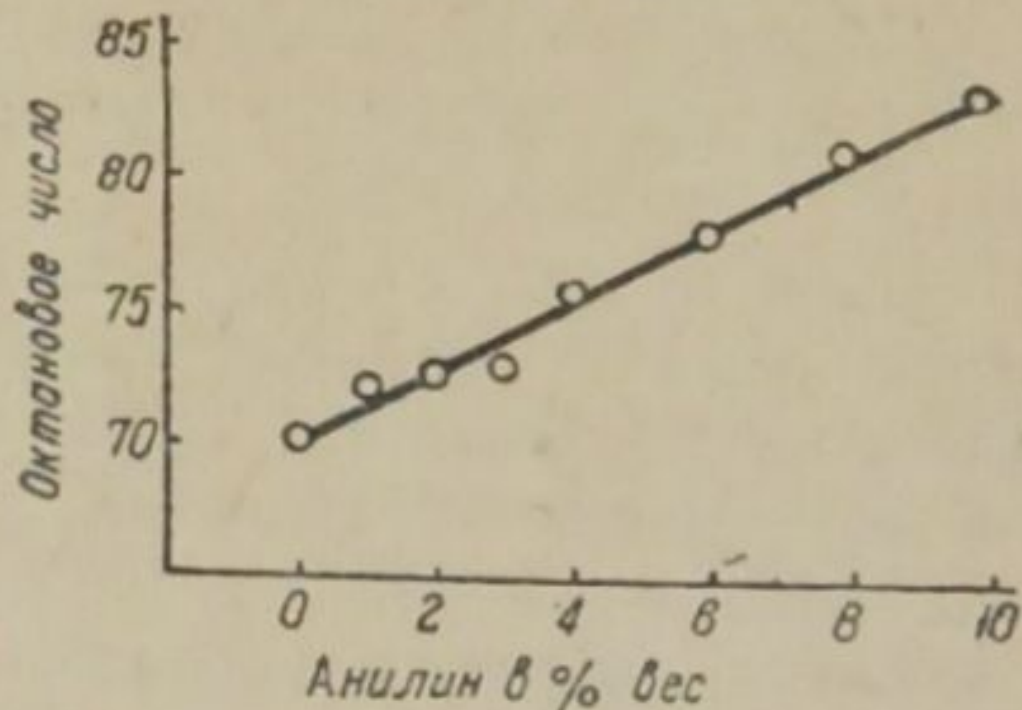


Рис. 2. Влияние анилина на октановое число сланцевого бензина.

ингибитором (сланцевыми фенолами) бензин из гдовских сланцев, полученный на тоннельной печи опытного завода Всесоюзного Института газов и искусственного жидкого топлива. Его характеристика приведена в предыдущей статье.

Для изготовления смесей применялся спирт крепостью 96°. Употребление более концентрированного спирта не являлось необходимостью, так как по данным П. Дунаева детонационные свойства 96 и 100° спирта практически одинаковы. Анилин брался свежерегнаный, химически чистый — от Гослабор-снабжения. Тетраэтиловый свинец вводился в виде этиловой жидкости, точный состав которой нам не был известен. При изготовлении смесей соблюдались весовые отношения. Анилин добавлялся сверх 100% основной смеси. Этилоловая жидкость прибавлялась 1 мл на 1 кг.

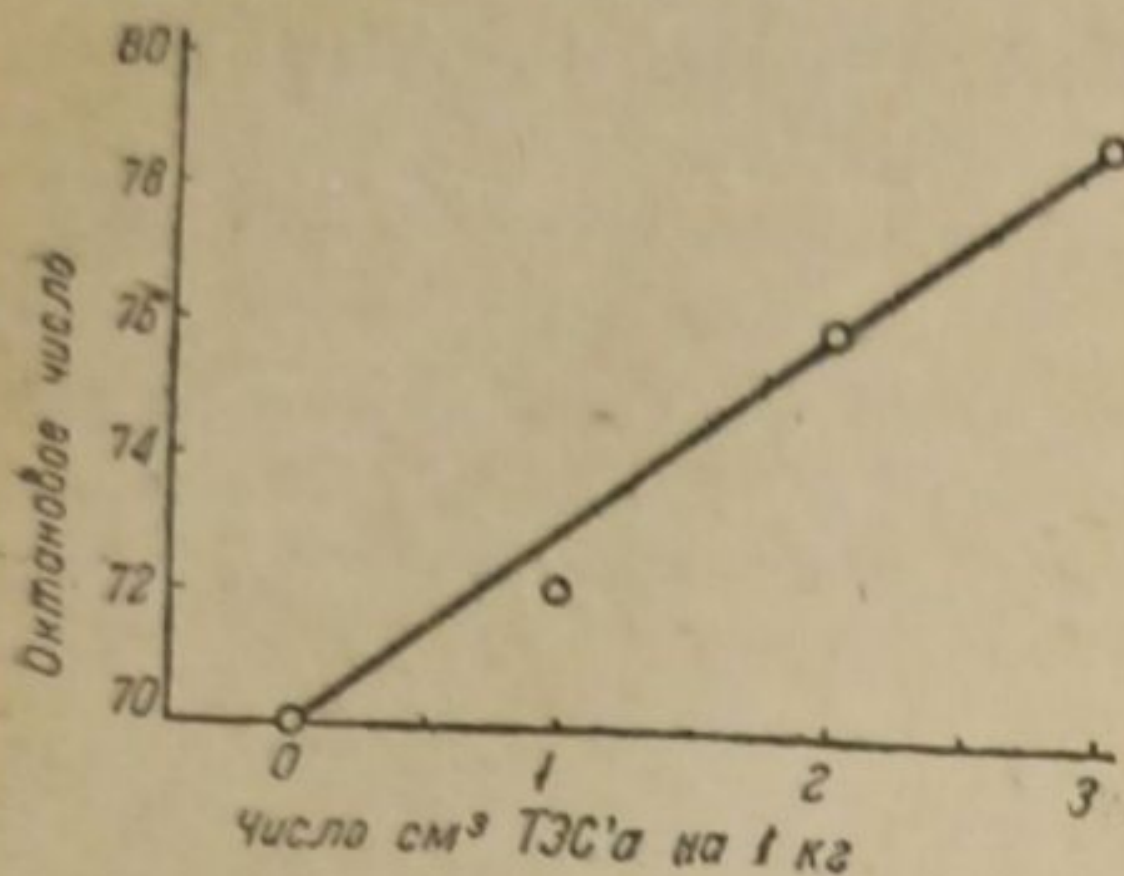


Рис. 3. Влияние этиловой жидкости на октановое число сланцевого бензина.

Результаты испытания различных смесей приводятся на рис. 1, 2, 3, 4, 5, 6. На фиг. 1 нанесены октановые числа бензина в смеси с этиловым спиртом. Кривая октановых чисел показывает, что увеличение антидетонационных свойств находится в прямой зависимости от количества спирта. Каждые 10% спирта приблизительно увеличивают октановое число на 3 пункта. Эти данные мало отличаются от аналогичных исследований с нефтяными бензинами и подтверждают одинаковую приемистость спирта к различным по происхождению бензинам.

На рис. 2 дана кривая зависимости детонационных свойств сланцевого бензина от содержания анилина. При рассмотрении находим, что каждый процент анилина, в среднем, повышает октановое число на 1—3 пункта. Следует отметить, что приемистость анилина к сланцевому бензину меньше, чем к нефтяным бензинам прямой гонки. Так, напр., у сланцевого бензина от 6% анилина октановое число повышается на 6 пунктов, у грузинского авиабензина — на 15, а у бакинского авиабензина — на 12.

Влияние этиловой жидкости приводится на рис. 3. Полученные данные несколько расходятся с нашими прежними исследованиями, показавшими увеличение октанового числа от 2 мл этиловой жидкости до 82, а от 3 мл до 84. Здесь от 2 мл октановое число возросло до 76, а от 3 мл до 79. Расхождение в результатах может объясняться несколькими причинами. Возможно, что ранее применявшийся бензин обладал большей приемистостью к этиловой жидкости за счет меньшего содержания сернистых соединений, отрицательно действующих на этиловый свинец. Не исключена возможность, что состав этиловой жидкости отличался содержанием тетраэтилового свинца. Наконец, следует отметить, что октановые числа ранее определялись на моторе Делько, показания которого несколько выше Вокеша.

Весьма значительный интерес представляло выяснить совместное действие различных добавок. На рис. 4 показано влияние анилина на смесь сланцевого бензина с 40% спирта. Здесь приемистость анилина гораздо меньше, чем для чистого бензина, и составляет 0.6 октанового числа от каждого процента анилина, т. е. вдвое меньше, чем для бензина без спирта. С увеличением содержания спирта в бензине приемистость анилина продолжает уменьшаться. Например для 50% смеси, как это видно на рис. 5, октановое число от каждого процента анилина в среднем повышается на 0.5.

Меньшую приемистость к сланцевому бензину, содержащему спирт, обнаруживает и этиловая жидкость. На рис. 6 показано действие этиловой жидкости на бензин, содержащий 40% спирта. Из сравнения этих данных

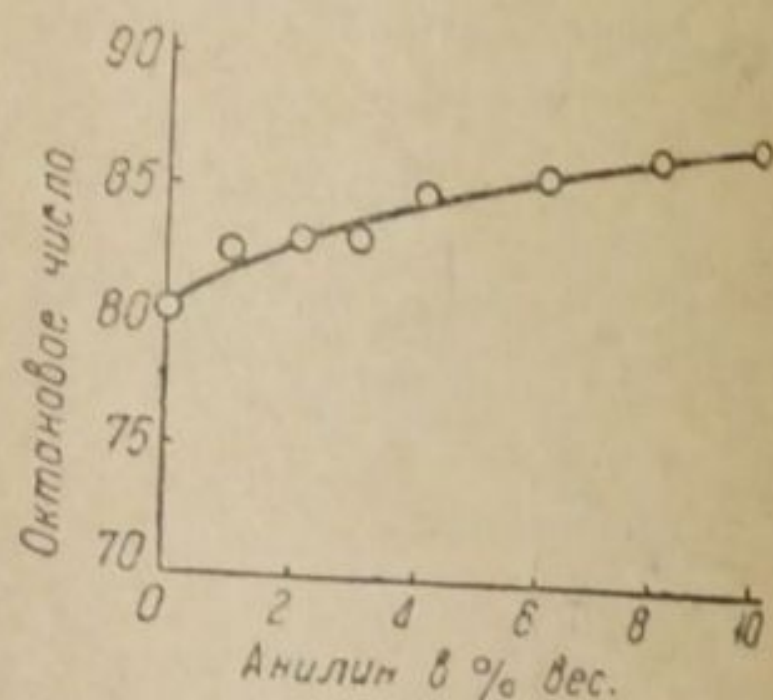


Рис. 4. Влияние анилина на октановое число сланцевого бензина, содержащего 40% спирта.

с рис. 3 видно, насколько преимущество этиловой жидкости сокращается по сравнению с чистым бензином. Для смесей из спирта, бензина и анилина преимущество этиловой жидкости, как это видно на рис. 7, еще меньшая. Кроме того, такого рода смеси оказывались нестабильными. Уже через 5—6 дней хранения наблюдалось выпадение светлых кристаллов игольчатого строения. Выпадение осадка снижает октановое число. У образца, содержащего 2 мл этиловой жидкости, октановое число определялось после выпадения кристаллов,

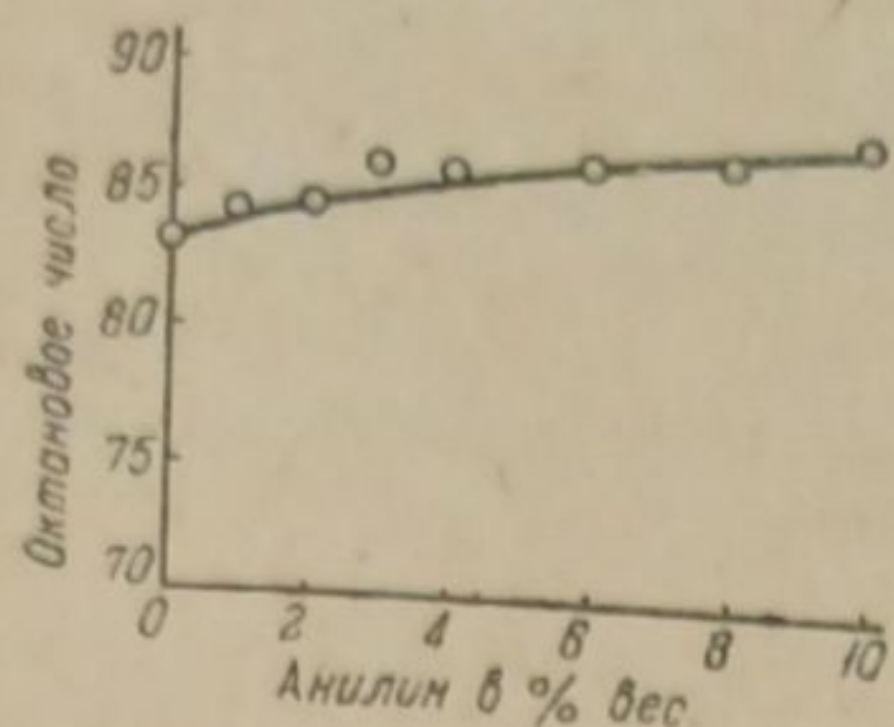


Рис. 5. Влияние анилина на октановое число сланцевого бензина, содержащего 50% спирта.

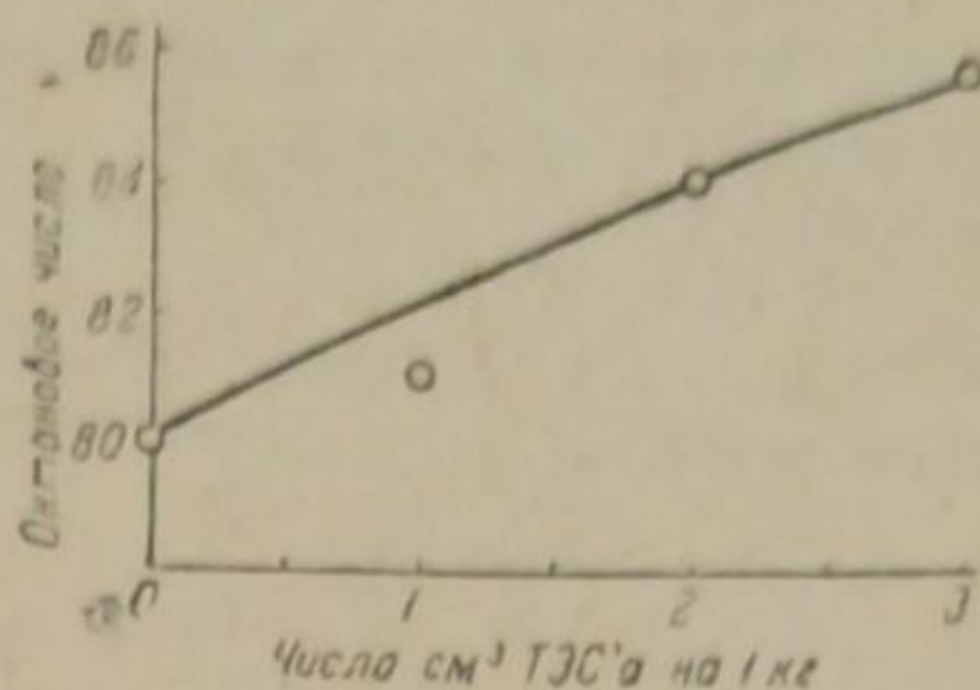


Рис. 6. Влияние этиловой жидкости на октановое число сланцевого бензина, содержащего 40% спирта.

чем и объясняется его более низкое октановое число по сравнению с образцом, содержащим меньшее количество этиловой жидкости.

Химический состав осадка не исследовался, однако его образование, видимо, связано с взаимодействием анилина с галоидоводородом, образующимся в результате его отщепления от галоидалкилов, входящих в состав этиловой жидкости.

Нестабильность такого рода смесей исключает возможность совместного применения анилина с этиловой жидкостью. Поэтому повышение октанового числа сланцевого бензина с большим эффектом можно осуществить с помощью спирта и этиловой жидкости, или спирта и анилина.

Выводы

1. Приводятся данные по влиянию на октановое число сланцевого бензина различных количеств и соотношений этилового спирта, анилина и тетраэтилсвинца.

2. Наибольший эффект в повышении октанового числа достигается совместным применением спирта с тетраэтилсвинцом и спирта с анилином.

3. Совместное применение тетраэтилового свинца, взятого в виде этиловой жидкости, с анилином исключается в виду образования осадка при хранении.

Выражаю проф. А. Ф. Добрянскому глубокую благодарность за ценные указания в работе.

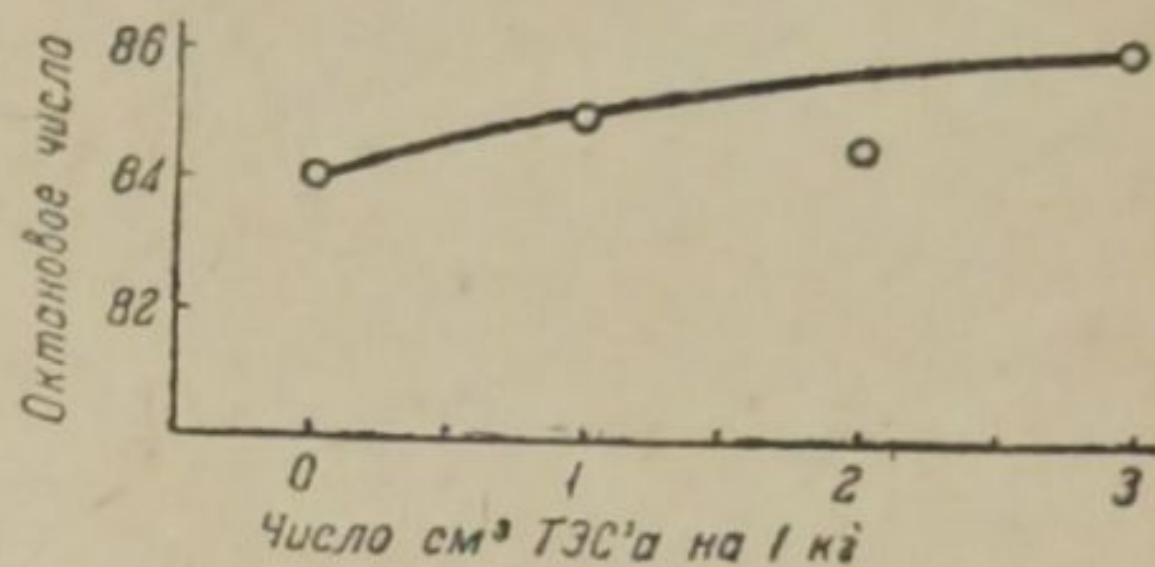


Рис. 7. Влияние этиловой жидкости на октановое число сланцевого бензина, содержащего 40% спирта и 30% анилина.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Т. Дунаев. Детонационные качества авиа-автотракторных топлив и влияние на них антидетонаторов. ОНТИ НКТП СССР, 1936. — 2. *ibid.*, стр. 75. — 3. К. Тонберг и др. *Ind. Eng. Chem.*, 28, 729—794, 1936. — 4. Н. В. Ершов. Взаимная растворимость сланцевого бензина и этилового спирта в присутствии стабилизаторов при низких температурах.

Поступило в Редакцию
21 декабря 1938 г.

L'INFLUENCE D'ADDITIONS ANTIDÉTONATRICES SUR LE NOMBRE
OCTANIQUE DE LA BENZINE DE SCHISTE

N. V. Eršov

1. L'auteur cite des données ayant trait à l'influence produite sur le nombre octanique de la benzine de schiste de différentes quantités et de différents rapports d'alcool, d'aniline et de plomb tétraéthylique.

2. On obtient le plus grand effet quant au rehaussement du nombre octanique en employant l'alcool ensemble avec le plomb tétraéthylique et l'alcool ensemble avec l'aniline.

3. L'emploi du plomb tétraéthylique en forme de liquide éthylique avec l'aniline est exclu à cause de la formation d'un précipité pendant la conservation.

ФЕНОЛЫ ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ И ИХ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ
НА СЛАНЦЕВЫЙ БЕНЗИН В СРАВНЕНИИ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ
ИНГИБИТОРАМИ

Н. В. Ершов

Бензин, получаемый перегонкой кукерситов Гдовского месторождения, относится к топливам с высоким содержанием непредельных углеводородов и, аналогично нефтяным крекинг-бензинам, легко окисляется при хранении. Окисление связано с накоплением смолистых веществ и падением октанового числа. К отрицательным качествам сланцевого бензина относится также повышенное содержание серы и наличие кислородных соединений, придающих ему специфический неприятный запах. Опыты показали, что очистка отбеливающими землями, хлористым цинком, докторским раствором и другими известными реагентами не устраняет указанных недостатков. Обработка фосфорной кислотой обеспечивает получение хорошего бензина, однако разработка этого метода находится в стадии опытов. Сернокислотная очистка, снижая количество серы до 0.1 %, не увеличивает стабильности бензина. Комбинация сернокислотной очистки с ингибированием представляется пока наиболее эффективным способом для получения стабильного бензина.

Стабилизация нефтяных крекинг-бензинов ингибиторами получила промышленное развитие. Из ингибиторов наибольшей известностью пользуются альфанафтол и производные парааминофенола: монобензил-парааминофенол (БАФ), дибензилпарааминофенол, паратолил-парааминофенол (ТАФ), фенилпарааминофенол (ФАФ) и фенолы из некоторых первичных смол. Особенно широко применяются древесные фенолы. В США они выпускаются как универсальный ингибитор. По данным Вольфа и Васильевой,¹ древесные фенолы превосходят своими стабилизационными свойствами при повышенных температурах хранения (35—38°) в присутствии железа альфанафтол и БАФ. Смоляные ингибиторы обладают еще рядом положительных свойств. Являясь продуктами, почти не растворимыми в воде и хорошо растворимыми в бензинах, смоляные фенолы характерны тем, что не дают осадков при соприкосновении с металлами и их окислами и не изменяют окраски бензина. Уступая твердым синтетическим ингибиторам по эффективности в малых дозах, смоляные фенолы, благодаря большей летучести, могут применяться в повышенных концентрациях без опасения образования осадка на всасывающих частях мотора. Наконец, широкая доступность смоляных фенолов обеспечивает их применение в качестве ингибиторов промышленного значения.

Для выяснения сравнительной эффективности различных ингибиторов были испытаны фенолы сланцевой, торфяной и древесной смолы, а также ряд наиболее известных синтетических ингибиторов: альфанафтол, БАФ, ТАФ и ФАФ. Опыты проводились со сланцевым бензином, но не исключена возможность, что полученные результаты могут быть перенесены на бензины другого происхождения.

Экспериментальная часть

Производные парааминофенола синтезировались по методике, рекомендованной Селезневым.² Альфанафтол получен от Кальбаума.

Сырьем для получения фенолов служили две древесные смолы (одна — из хвойной породы, другая — из смешанной: 75% хвойной и 25% лиственной), две фракции сланцевой смолы (лигроиновая фракция 130—250° и дизельная фракция 250—350°) и торфяная смола. Древесная смола была получена от Лесо-

химического института, торфяная с Радкинского торфокислородного завода и сланцевая на опытном заводе Всесоюзного Института газов и искусственного жидкого топлива.

Для извлечения фенолов смолы в зависимости от консистенции разбавлялись в 1—2 раза бензолом, затем обрабатывались 5% раствором соды для удаления органических кислот, после чего фенолы извлекались 10% раствором едкого натра. Из фенолятного раствора фенолы выделялись разбавленной серной кислотой, извлекались бензолом, обезвоживались по Дину и Старку и после отгонки бензола перегонялись в вакууме.

Исследование проводилось с бензином после его сернохлорной очистки и вторичной перегонки с паром. Характеристика бензина приведена в статье

«Химический состав и детонационные свойства сланцевого бензина» (см. выше). Оценка стабильности ингибированного бензина производилась по стандарту количества фактических смол, образующихся при хранении, и по парциальному индукционному периоду свежих образцов в бомбе Рамзая при давлении 7 атм. начального давления кислорода. Хранение бензина производилось в железных сварных бачках емкостью в 3 литра. Соотношение поверхности

ТАБЛИЦА 1

Сравнительная эффективность фенолов первичных смол в сравнении с синтетическими ингибиторами

№ п/п	Ингибитор	Концентрация ингибитора (в мг) на 100 мл	Индукционный период в бомбе Рамзая (в мин.)	Содержание смол (в мг) на 100 мл бензина в зависимости от числа дней хранения				
				4	10	25	100	220
1	Альфанафтол	10	975	0	1	1	3	
2	Фенолы из сланцевой лигроиновой фракции	10	205	1	2	2	2	3
3	Фенолы из торфяной смолы	10	180	0	1	1	1	5
4	Фенолы из древесной хвойной смолы	10	170	0	2	2	2	5
5	Паратоллилпарааминофенол	1	200	1	1	1	1	7
6	Фенилпарааминофенол	1	175	0	1	1	2	8
7	Фенолы из древесной, хвойной и лиственной смолы	10	140	1	2	2	2	9
8	Фенолы из сланцевой дизельной фракции	10	230	2	2	2	2	10
9	Монобензилпарааминофенол	1	235	1	2	2	2	12
10	Паратоллилпарааминофенол	10	555	4	6	8	9	14
11	Монобензилпарааминофенол	10	810	5	5	5	7	16
12	Фенилпарааминофенол	10	565	2	4	—	7	19
13	Без ингибитора	—	120	0	1	1	1	23

стенок и днищ бачков соответствовало отношениям, принятым в обычных цистернах-хранилищах. С целью приблизить условия хранения в бачках к обычным на дно бачков наливалось немного воды. Стенки бачков были проржавлены. Хранение производилось при 10—15° при свободном доступе воздуха. Всего было поставлено на хранение двенадцать ингибированных образцов и один контрольный без ингибитора. Синтетические ингибиторы испытывались в двух концентрациях 1 и 10 мг на 100 мл бензина, смоляные — в концентрации 10 мг.

В табл. 1 приводятся индукционные периоды в бомбе и результат хранения образцов в течение 220 дней.

Рассмотрение этих результатов выясняет, что наилучшие показатели смолообразования дает альфанафтол. Однако, по причине его малой доступности и сравнительно высокому расходу (10 мг на 100 мл), следует отдать предпочтение фенолам из сланцевого лигроина и фенолам из торфяной и древесной смолы, так как они в той же концентрации почти не отличаются по эффективности от альфанафтола. Достаточно удовлетворительные результаты показывает ТАФ и ФАФ в концентрации 1 мг на 100 мл. Несколько хуже

ведут себя фенолы из смешанной древесной смолы и сланцевой дизельной фракции в концентрации 10 мг на 100 мл и БАФ — в концентрации 1 мг на 100 мл. Плохие результаты дают ТАФ, БАФ и особенно ФАФ в концентрации 10 мг на 100 мл. Любопытно отметить, что увеличение концентрации производных парааминофенола приводит к ухудшению показателей смолообразования. Это, по видимому, объясняется плохой летучестью этих ингибиторов, увеличивающихся в вес определяемых смол. Одновременно, по всей вероятности, сказывается отмеченное в опытах Вольфа и Васильевой вредное влияние железа. Следует указать, что бензин, стабилизированный синтетическими ингибиторами, после сравнительно небольшого времени хранения изменил свой цвет. От альфанафтола бензин окрасился в желтый цвет, от БАФ'а — в розовый, от ФАФ'а и ТАФ'а — в оранжевый. Обращает внимание, что индукционный период в бомбе Рамзая не совпадает с данными, полученными при хранении. Как правило, синтетические ингибиторы дают индукционные периоды более высокие, чем смоляные. Так как условия длительного хранения бензина в присутствии воды и железа более полно отражают эффективность ингибиторов, то данным, полученным в бомбе, следует отвести второстепенное значение. В заключение необходимо отметить, что бензин, стабилизированный сланцевыми фенолами, после шестимесячного хранения был испытан на моторах. Стендовое и эксплуатационное испытание (пробег колонны автомашин по маршруту Москва—Ленинград) показало, что на всасывающих частях мотора наблюдается отложение тонкого смолистого слоя, состоящего в основном из фенолов. Величина этого слоя во все время испытания остается постоянной и не выходит за пределы нормальной величины. Все остальные параметры оценки работы моторов, в том числе и нагарообразование, дают для стабилизированного бензина вполне удовлетворительное значение.

Выводы

1. На сланцевом бензине испытана сравнительная эффективность синтетических (альфанафтол, монобензилпарааминофенол, паратоллилпарааминофенол, фенилпарааминофенол) и смоляных ингибиторов (фенолы сланцевой, торфяной и древесной смолы).

2. Наиболее выгодным ингибитором для сланцевого бензина, показавшим благоприятные результаты как при хранении, так и при эксплуатации на моторах, являются сланцевые фенолы в концентрации около 0.01%.

Выражаю проф. А. Ф. Добрянскому глубокую благодарность за ценные указания в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольф и Васильева. Нефт. хоз., № 9 (1937). — 2. Селезнев. Грозненский нефтяник, № 1, 1937 г.

Поступило в Редакцию
21 декабря 1938 г.

LES PHÉNOLS DES RÉSINES PRIMAIRES ET LEUR ACTION STABILISANTE SUR LA BENZINE DE SCHISTE EN COMPARAISON AVEC LES INHIBITEURS SYNTHÉTIQUES

N. V. Eršov

1. On a fait sur la benzine de schiste l'essai de l'effectivité comparative des inhibiteurs synthétiques (alphanaphtol, monobenzileparaaminophénol, paratolyleparaaminophénol, phényleparaaminophénol) et résineux (phénols de la résine de schiste, de tourbe et de ligneux).

2. Les phénols de schiste en concentration de 0.01% environ, représentent le plus avantageux des inhibiteurs pour la benzine de schiste; ils ont montré des résultats favorables lors de la conservation et l'exploitation dans les moteurs.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ НАСЫЩЕНИИ Δ^3 -КАРЕНА ХЛОРИСТОВОДОРОДНЫМ ГАЗОМ

В. Н. Крестинский и С. Малевская

Лаборатория органической химии Лесотехнической академии

Несколько лет назад нами¹ было поставлено исследование ряда товарных образцов русских скипидаров, ставившее себе задачей проследить колебания в выходах борнилхлорида в зависимости от чистоты пинена и различных условий его насыщения.

Хлоргидратный способ получения камфоры до последнего времени был сильно распространен за границей, но применение его к нашему скипидару требует большой осторожности, так как в составе нашего скипидара содержится около 20% карена, не пригодного для камфорного синтеза.

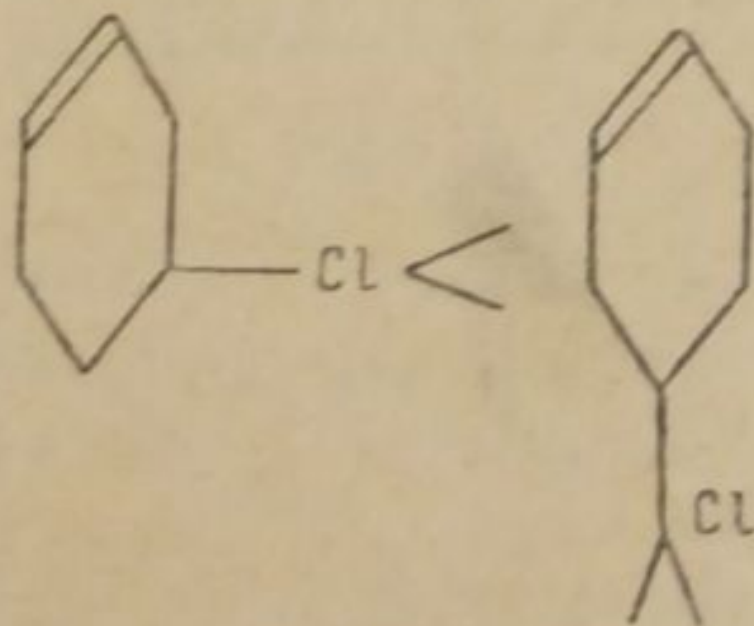
Исследование показало, что только очень чистый пинен дает хорошие выходы борнилхлорида. Даже небольшое расширение пределов кипения пинена резко увеличивает количество жидких отходов, затрудняя этим использование нашего скипидара на камфорных заводах. Ближайшим компонентом скипидара, следующим за пиненом, является Δ^3 -карен. В связи с этим необходимо встал вопрос о поведении карена в аналогичных условиях насыщения хлористоводородным газом.

Аскан² при разгонке шведского сульфатного скипидара выделил кареновую фракцию, кипящую при 167—170° (Аскан называет карен изодипреном, но идентифицирует его с Δ^3 -кареном Симонсена).

При медленном насыщении этого скипидара сухим HCl-газом Асканом были получены два продукта: 1) монохлорид, из которого после кипячения с анилином был выделен силвестрен, и 2) кристаллическая фракция, которая оказалась дипентендигидрохлоридом. При насыщении карена влажным HCl-газом им был выделен силвестрендигидрохлорид.

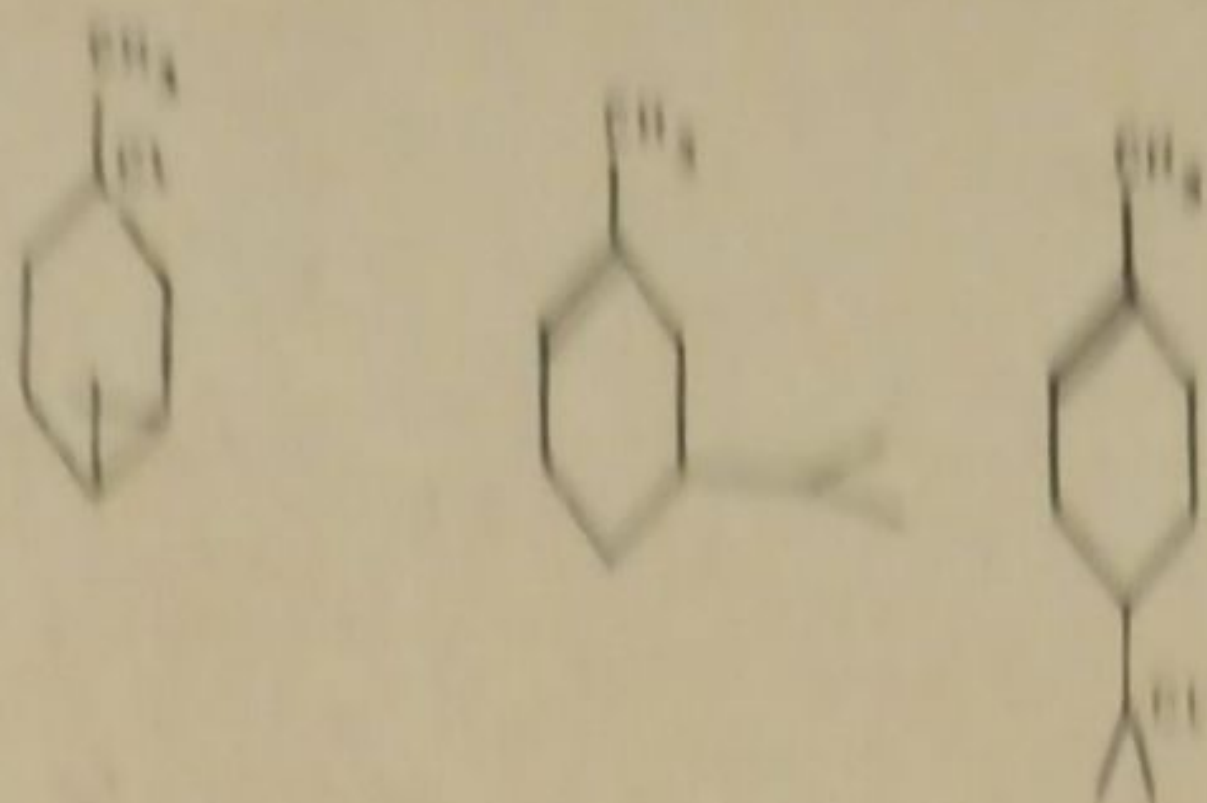
Хеуора, Перкин и Валлах³ указывают, что чистый силвестрен выделить очень трудно и при кипячении дигидрохлорида с анилином выделяются, по меньшей мере, два углеводорода.

Из приведенных Асканом данных относительно химического поведения монохлоргидрата Δ^3 -карена следует, что при действии анилина, с отщеплением одной молекулы хлористого водорода, получается только один силвестрен. На получение рядом с силвестреном дипентена никаких указаний у него не имеется. Между тем, если присоединение первой молекулы HCl к Δ^3 -карену идет по раскрывающемуся трехчленному кольцу, то теоретически следовало бы ожидать образования двух монохлоргидратов: силвестренового и дипентенового строения.



Во-вторых, из работы Аскана с полной отчетливостью не видно, какое же строение, в конце концов, он закрепляет за тем монохлоргидратом, который был им выделен при действии сухого HCl на Δ^3 -карен.

Следует ли на эти ... формулы:



и не присутствуют ли в продуктах ...

Для уточнения ...

Нами было взято для ...

170—171°, d_4^{20} 0,8612; $[\alpha]_D^{20}$ +0,37; M_n 44,94. Карен ...

ТАБЛИЦА 1

Группа	Фракция	$T, \text{°C}$	Характеристики
I II III	96	103—104	Желтый Кристалли чешуйки
		104—107	
		115—116	

ТАБЛИЦА 2

Группа	Фракция	M_n и n_D^{20}	наименование
I	8	50,41	для $C_{10}H_{17}Cl$ $\bar{1}$ 50,58
		50,41	
II	6	50,41	для $C_{10}H_{17}Cl_2$ 56,51
		50,41	
III	10	56,50	

ТАБЛИЦА 3

Группа	Фракция	R вычисленный	R найденный
I	8	415,76	для $C_{10}H_{17}Cl$ $\bar{1}$ 459,9
		416,81	
II	6	415,64	для $C_{10}H_{17}Cl_2$ 470,5
		468,69	
III	10	468,69	

Анализ на хлор, по Степанову, показал, что в I и II группах вещества мы имеем монохлориды. В III группе перекристаллизованные кристаллы плавятся при 70—71°, что указывает на наличие дигидрохлорида сивьестрена.

Для основных фракций были определены физические константы: удельный вес, показатель преломления, молекулярная рефракция, парахор.

Молекулярная рефракция для I и II групп согласуется с вычисленной для монохлоридов, принимая для них моноциклическое строение с одной втиленовой связью, а для III группы — с молекулярной рефракцией для дигидрохлорида.

Данные парахоров для монохлоридов несколько отстают от вычисленных для $C_{10}H_{17}Cl$ $\bar{1}$, но для дихлорида теоретические и найденные величины совпадают хорошо.

Реакция с тетранитрометаном во всех фракциях I и II групп (монохлоридных) дала положительный результат (желтую окраску), и этим подтверждается их непредельный характер.

Реакция с уксусным ангидридом заметно получается с монохлоридами I группы, что дает основание подозревать здесь присутствие монохлорида сивьестрена. С монохлоридами II группы реакция получается нечетливо.

Для более полного доказательства ненасыщенного характера наших монохлоридов и количественного определения степени этой ненасыщенности было применено титрование гидроперекисью бензоила.

Первый ряд опытов, поставленный с хлоридами, некоторое время спустя являющимися в склянках, дал пониженные результаты, — приблизительно 70% неопределенности при расчете на одну двойную связь. Тогда все исследуемые фракции снова были перегнаны под уменьшенным давлением, навески взяты в ампулки, и монохлориды окислены свежей порцией гидроперекиси бензоила по Наметкину, процент неопределенности при расчете на одну этиленовую связь получился следующий:

фракции	%	фракции	%
3 1)	72.18	7 1)	88.40
6 2)	84.57	7 2)	86.63
2)	84.21		

Приведенные результаты показывают, что в подавляющем количестве, в среднем на 83%, в исследуемых фракциях присутствуют гидрохлориды моноциклического строения с одной этиленовой связью, что же касается недостающих 17%, то они могут быть отнесены либо на счет присутствия недостающего монохлорида каренового строения, либо лежат в недостаточной точности определения.

Для подтверждения наличия в исследуемых соединениях II и III форм гидрохлориды были переведены в углеводороды нагреванием с анилином.

Очистка продуктов этой реакции оказалась чрезвычайно капризной. Многократными промываниями щавелевой кислотой, перегонками под уменьшенным давлением и над Na удалось очистить углеводород II группы, который оказался дипентеном. Что же касается углеводорода I группы, то он все-таки продолжал содержать примесь анилина, и за недостатком материала нам не удалось провести его окончательную очистку. Однако он давал настолько типичную реакцию Валлаха на сильвестрен (синее окрашивание с уксусным ангидридом + H_2SO_4), что в сильвестреновой природе его не приходится сомневаться.

Все-таки, чтобы получить окончательное подтверждение в природе обоих углеводородов было предпринято получение для них характерных тетрабромидов: для дипентена с т. пл. 125° и для сильвестрена 136° .

Опыты показали, что углеводород II группы действительно дал тетрабромид с т. пл. 125° , что находится в соответствии с приведенными литературными данными, а углеводород I группы дал тетрабромид с т. пл. $132-134^\circ$.

Затем следует отметить еще одно существенное наблюдение. Фракции I группы, содержащие монохлорид сильвестрена, при хранении быстро желтели, тогда как фракции, отвечающие монохлориду дипентена, оставались бесцветными. Отличие это настолько бросается в глаза, что им можно руководствоваться для суждения о том, насколько хорошо хлориды расфракционированы.

Что же касается III группы хлоридов, то, несомненно, она состояла из смеси дихлоридов сильвестрена и дипентена. Жидкая при обыкновенной температуре, она была подвергнута определению молекулярной рефракции и парахора, исходя из формулы $C_{10}H_{18}Cl_2$. Найденные величины хорошо совпали с вычисленными.

Затем смесь была подвергнута разделению вымораживанием. При охлаждении в охладительной смеси все полностью застывало в твердый кристаллический комок. При комнатной температуре получалась каша, из которой легко отсасыванием были отделены кристаллы дигидрохлорида сильвестрена, которые после перекристаллизации из уксусноэтилового эфира показали законную точку плавления: $70-71^\circ$.

Что же касается отсосанной жидкой части дихлоридов, то она при охлаждении снова легко кристаллизуется, плавится при 18° и, несомненно, в главной массе состоит из дигидрохлорида дипентена с небольшой подмесью силь-

вестрендигидрохлорида, которая и снижает температуру плавления. По литературным данным дигидрохлорид дипентена существует в двух стереоизомерных формах, из которых одна плавится при 25° , а другая — при 50° .⁴

Таким образом из проделанной работы могут быть сделаны следующие выводы:

1. При насыщении Δ^3 -карена в избытке хлористоводородным газом получаются в главной части монохлоргидраты. Дигидрохлориды получаются в значительно меньшем количестве.

2. Монохлоргидраты представляют собой смесь продуктов, отвечающих этиленовую связь в кольце и содержат хлор в третичном положении в изопротектеновое строение. Возможна небольшая подмесь монохлоргидрата, сохранившего кареновое строение.

3. Таким образом следует принять, что хлористый водород присоединяется на 81% по раскрывающемуся тройному кольцу, а этиленовая связь остается нетронутой.

4. Раскрытие кольца происходит в двух направлениях и приводит к производным дипентена и силвестрена.

5. Оба эти углеводорода могут быть выделены из соответствующих монохлоридов при отщеплении HCl, напр. при действии анилина.

6. Дихлориды также представляют собой смесь дигидрохлоридов дипентена и силвестрена.

7. Выделить монохлоргидрат, сохраняющий кареновое строение, не удается.

8. Этиленовая связь в карене по отношению к хлористому водороду прочнее, чем триметиленовое кольцо.

Опытная часть

Получение карена

Кареновая фракция была выделена двукратной фракционированной перегонкой живичного скипидара под уменьшенным давлением и последующей дробной перегонкой самой кареновой фракции.

ТАБЛИЦА 4

Определение вращения карена

№ фракции	486.1 F	546.1 Hg _v	578.0 Hg _j	589.3 D	656.3 C	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$
1	13.85	9.88	8.48	8.07	6.17	1.165	2.244
	t° кип.			170—171°			
	d_4^{20}			0.8612			
	$[\alpha]_D$			+ 9.37			
	n_D			1.4735			
	MR_D наблюд.			44.34			
	$C_{10}H_{16}$ ₁ вычислено MR_D			44.21			

Насыщение Δ^3 -карена HCl-газом

110 г карена было помещено в цилиндр и в течение нескольких часов, при хорошем охлаждении, шло насыщение его сухим хлористоводородным газом.

Полученные хлориды были подвергнуты фракционированной перегонке (3 раза).

10-я и 11-я фракции в охлаждающей смеси застывали в твердую массу. При отжати на тигле Нуча кристаллы легко распускались, но около $\frac{1}{3}$ кристаллов было отжато и перекристаллизовано.

Фракции	Т. пл. кристаллов
10	70—70°
11	70—71°

Для основных фракций хлоридов были определены физические константы.
Определение хлора по Степанову

Навеска хлорида помещается в круглодонную колбу, растворяется в сухом спирте, и через холодильник прибавляется по кусочкам металлический натрий. Затем нагревается на водяной бане до полного растворения натрия. Охлажденный раствор разбавляется водой, фильтруется, подкисляется HNO_3 и $NaCl$ осаждается азотнокислым серебром в виде $AgCl$. $AgCl$ определяется весовым путем.

Анализ 3-й фракции
 0.1808 г вещ.: 0.1500 г $AgCl$
 Найдено %: Cl 20.52

Анализ 6-й фракции
 0.1008 г вещ.: 0.0885 г $AgCl$
 Найдено %: Cl 20.43

Анализ 7-й фракции
 0.1174 г вещ.: 0.1107 г $AgCl$
 Найдено %: Cl 23.33

Анализ 8-й фракции
 0.0708 г вещ.: 0.0690 г $AgCl$
 Найдено %: Cl 24.15
 $C_{10}H_{17}Cl$. Вычислено: %: Cl — 20.58
 $C_{10}H_{18}Cl_2$ %: Cl — 33.92

ТАБЛИЦА 5
 Перегонка хлоридов

№ фракции	Давление	t° кип.	Количество (в мл)	Характеристика фракции	
1	25	89	5	Жидкая	
2		100—102	7.5		
3		100—102	4.5		
4		100—102	6.5		
5		103—107	2.5		
6		104—106	11		
7		104—107	13		
8		109—111	5		
9		115	2		
10		115—116	15		Кристаллическая
11		115—116	28		

Реакция с тетранитрометаном

Производство опыта: капля испытуемого хлорида смешивалась с каплей тетранитрометана. Испытаны фракции: 3, 4, 6, 7 и 8. Все дали характерное желтое окрашивание.

Сильвестреновая реакция

В пробирку помещается небольшое количество уксусного ангидрида, 5 капель испытуемого хлорида и 1 капля серной кислоты. В фракциях 3 и 4 было заметно определенное фиолетовое окрашивание. В фракциях 6, 7 и 8 окрашивание было мало заметно.

ТАБЛИЦА 6

Таблица удельных весов и показателей преломления хлоридов

№ фракции	n_C	n_D	n_F	n_C	n_D	n_F	d_{20}^4
3	40.15	40.39	41.45	1.49134	1.48435	1.49135	0.9795
4	40.15	40.39	41.43	1.48134	1.48435	1.48155	—
6	40.15	40.39	41.46	1.48134	1.48435	1.49125	0.9796
7	40.15	40.38	41.45	1.48134	1.48446	1.49135	0.9800
8	40.12	40.36	41.45	1.48163	1.48464	1.49135	1.0020
10	39.55	40.19	41.35	1.48328	1.48628	1.49232	1.0701

Опыты титрования хлоридов гидроперекисью бензоила
Производство опыта

В мерные колбы с притертыми пробками была помещена ампула с навеской хлорида, прибавлено точно измеренное количество хлороформенного раствора гидроперекиси (в избытке) и оставлено стоять на три дня. Одновременно ставилась контрольная проба. Невошедший в реакцию избыток гидроперекиси определялся иодометрически.

Анализ 3-й фракции

0.1301 г вещ.: Найдено 0.0087 г акт. 0
 $C_{10}H_{17}Cl$ |₁ вычислено: 0.01206 г акт. 0
 % хлорида в навеске с содержанием одной |₁ 72.13%

Анализ 6-й фракции

I. 0.1293 г вещ.: Найдено 0.01014 г акт. 0
 $C_{10}H_{17}Cl$ |₁ вычислено: 0.01199 г акт. 0
 % хлорида в навеске с содержанием одной |₁ 84.57%
 II. 0.1352 г вещ.: Найдено 0.01056 г акт. 0
 $C_{10}H_{17}Cl$ |₁ вычислено: 0.01254 г акт. 0
 % хлорида в навеске с содержанием одной |₁ 84.21%

Анализ 7-й фракции

I. 0.1423 г вещ.: Найдено 0.01166 г акт. 0
 $C_{10}H_{17}Cl$ |₁ вычислено: 0.01319 г акт. 0
 % хлорида в навеске с содержанием одной |₁ 88.40%
 II. 0.1157 г вещ.: Найдено 0.09296 г акт. 0
 $C_{10}H_{17}Cl$ |₁ вычислено: 0.01073 г акт. 0
 % хлорида в навеске с содержанием одной |₁ 86.63

Получение углеводов

Опыт 1. 13 г хлорида из 3-й фракции и 12.1 г анилина нагревали 30 мин. на песчаной бане до кипения.

Реакционная смесь была промыта щавелевой кислотой, перегнана с паром, просушена и перегнана под уменьшенным давлением. Такая очистка углеводов была проделана 4 раза, но данные анализа и удельный вес все еще указывали на примесь гидрохлорида.

4-я перегонка продуктов реакции под уменьшенным давлением:

Фракция 1. 64—70° (15 мм) — 0.25 г
 Фракция 2. 74—80 (15 мм) — 0.5 г
 1 фракция 2 фракция
 d_4^{20} 0.8792 d_4^{20} 0.9104; n 1.48396, M_{R_D} 42.73.

В виду больших потерь дальнейшая очистка была прекращена и из углеводорода получен тетрабромид.

ТАБЛИЦА 7

Определение вращения хлоридов

№ фракции	486.1 F	546.1 Hg _v	578.0 Hg _j	589.3 D	656.3 C
3	9.36	7.33	6.52	6.27	5.05
7	21.70	16.70	14.72	14.08	11.34

ТАБЛИЦА 8
Молекулярные рефракции хлоридов

№ фракции	M_{RD} (найденная)	M_{RD} (вычисленная)	M_{RC} (найденная)	M_{RC} (вычисленная)
3	50.41	Для дипентенсил-вестренмонохлоргидрата: 50.578	50.14	Для дипентенсил-вестренмонохлоргидрата: 50.32
4	50.41		50.14	
5	50.41	Для $C_{10}H_{18}Cl_2$: 55.91	50.16	Для $C_{10}H_{18}Cl_2$: 55.86
7	50.40		50.11	
8	49.38		49.07	
10	56.09		55.80	

ТАБЛИЦА 9
Парахоры хлоридов

№ фракции	Определение высоты поднятия по капилляру	Парахор найденный	Парахор вычисленный
3	4.97	415.76	Для дипентен- и силвестренмонохлоргидрата: 422.3
4	4.98	416.81	
6	4.93	415.64	Для монохлоргидрата карена: 415.8
7	4.955	413.84	
8	4.925	408.12	Для $C_{10}H_{18}Cl_2$: 470.5
10	4.85	468.62	

Получение тетрабромида

0.25 г углеводорода было растворено в ледяной уксусной кислоте, и прибавлялся бром до желтого окрашивания при охлаждении. Затем прибавлялась вода до мути. Получен кристаллический тетрабромид с т. пл. 132—134°.

Опыт 2: 5 г хлорида из 7-й фракции и 4.8 г анилина подвергались нагреванию до кипения в течение 30 мин., затем обрабатывались щавелевой кислотой и перегонялись под уменьшенным давлением. Очистка тоже шла с трудом и повторена была 4 раза.

4-я перегонка под уменьшенным давлением:

Фракция 1. 68—70 (14 мм) 0.5 г
Фракция 2. 70—72 (14 мм) 0.5 г

Анализ 1-й фракции

I. 0.0391 вещ.: 0.1260 г CO_2 0.0409 г H_2O
Найдено % C 87.88 H 11.70
II. 0.1472 вещ.: 0.4743 г CO_2 0.1542 г H_2O
Найдено % C 87.87 H 11.72
 $C_{10}H_{16}$ Вычислено % C 88.15 H 11.85
1-я фракция
 d_4^{20} 0.8596, n 1.47850, M_{RD} 44.82, M_{RD} вычисл. для $C_{10}H_{16}$ 45.24

Анализ 2-й фракции

d_4^{20} 0.8806; n 1.48309; M_{RD} 44.11

Обе фракции не дают положительной реакции на силвестрен. Получается моментально исчезающая бледнофиолетовая окраска.

Получение тетрабромидов из 1-й фракции

Тетрабромид получен по способу Годлевского.

К 0.5 г углеводорода в 0.6 мл эфира и 0.6 мл уксусно-этилового эфира при охлаждении прибавлялось 0.4 мл брома и 2 мл эфира.

Получился кристаллический тетрабромид. После перекристаллизации из уксусноэтилового эфира — т. пл. 124—125°.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Крестинский и С. С. Малевская. Лесохим. промышл., 8 (44); 3 (1936). — 2. Aschan. Lieb. Ann., 461, 1 (1928). — 3. Haworth, Perkin jun. и Wallach, Lieb. Ann., 399, 155 (1913). — 4. Прилежаев. Ж. Русск. Физ.-хим. общ., 42, 1387 (1910); 43 (1911); 44, 613 (1912).

Поступило в Редакцию
21 декабря 1938 г.

ÉTUDE DES PRODUITS, OBTENUS DANS LA SATURATION DU Δ^3 -CARÈNE PAR LE GAZ CHLORHYDRIQUE

V. N. Krestinskij et S. Malevskaia

1. Dans la saturation du Δ^3 -carène en excès par le gaz chlorhydrique sec on obtient principalement des monochlorures. Les dichlorures sont obtenus en quantité beaucoup moins grande.
2. Les monochlorures représentent un mélange de produits correspondant au dipentène et au sylvestrène. Ils ont une structure monocyclique, ils gardent la liaison d'éthylène dans les noyaux et contiennent le chlore en position tertiaire dans le groupe isopropylique. Une petite quantité de monochlorure qui a gardé la structure du carène est possible.
3. Il faut donc admettre que le chlorure d'hydrogène se fixe pour 81% d'après le noyau triple qui ouvre, tandis que la liaison de l'éthylène reste intacte.
4. L'ouverture du noyau se produit dans deux directions et conduit aux dérivés du dipentène et du sylvestrène.
5. Ces deux hydrocarbures peuvent être dégagés des monochlorures correspondants au détachement de HCl, par exemple, sous l'action de l'aniline.
6. Les dichlorures représentent aussi un mélange de dichlorures de dipentène et de sylvestrène.
7. On ne parvient pas à obtenir un monochlorure gardant la structure du carène en quantité suffisante pour pouvoir le dégager par la méthode mentionnée.
8. La liaison de l'éthylène dans le carène est plus stable par rapport au gaz chlorhydrique que le noyau de triméthylène.

К ВОПРОСУ О ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПЛЕНКИ

С. А. Рейтлингер и Л. А. Панюнина

Изучение газопроницаемости пленок высокополимерных органических соединений приобретает за последнее время все большее и большее значение в связи с рядом вопросов, затрагивающих применение этих соединений в качестве пропиток для придания газонепроницаемости техническим тканям.

Однако вопрос о характере проникновения газов через пленки не может еще считаться полностью разрешенным, несмотря на значительное количество экспериментального материала, накопленного в этой области.

Еще работами Грама,¹ Вроблевского,² Эдвардса и Пиккеринга³ над проницаемостью пленок каучука было выяснено, что между относительной газопроницаемостью и молекулярным весом газа не наблюдается прямой зависимости, но что проницаемость газа пропорциональна произведению растворимости его в каучуке на скорость диффузии через каучуковую пленку.

Опыты Канаты,⁴ Нортропа,⁵ Тольдте⁶ и Манегольда^{7,8} показали, что в отношении проницаемости следует различать пленки двух типов. Одни из них обладают определенной пористостью, обусловливаемой их внутренней микрокапиллярной структурой, другие же имеют компактную, гомогенную структуру. Для пленок первого типа в качестве схемы проницаемости можно принять прямое прохождение молекул газа под влиянием разности парциальных давлений через микрокапилляры и элементы микроструктуры пленки, для второго же типа прохождение газа основано последовательно на адсорбции поверхности пленки, растворении в веществе пленки, диффузии и испарении газа с обратной стороны пленки.

Эта последняя схема для случая однородной, непористой пленки была детально изучена Дайнесом,⁹ который показал, что прохождение газа через пленку наблюдается лишь через некоторое время по соприкосновении его с пленкой и что, пользуясь этим моментом отставания газопроницаемости во времени, можно отдельно вычислить коэффициенты диффузии и адсорбции газа в пленке.

Тесная связь проницаемости с сорбционной емкостью пленки по отношению к диффундирующим через нее парам или газам была также подтверждена исследованиями Вознесенского и Дубникова¹⁰ и работой Тейлора, Германа и Кемпа.¹¹

Вопрос о выборе пленкообразователя, образующего пленку малой проницаемости по отношению к тому или иному газу, находится также в тесной связи с механизмом проницаемости.

Из ряда исследований, в частности из работы Пайна и Гарднера,¹² следует, что в отношении полярных пленкообразователей наилучшей проницаемостью обладают пары полярных жидкостей и, наоборот, для не полярных — неполярные.

По отношению к водороду этот вопрос был исследован Сейджером,¹³ который подтвердил, что механизм водородопроницаемости тесно связан с растворимостью водорода в пленке и что присутствие в пленкообразователе групп, повышающих гигроскопичность пленки, приводит к снижению водородопроницаемости последней.

Дринберг¹⁴ также указывает на то, что повышение гидрофильности пленки ведет к понижению ее водородопроницаемости. Одновременно им было установлено, что повышение степени полимерности и общей сольватации пленкообразователя приводит к снижению водородопроницаемости пленки.

В настоящем сообщении рассматривается вопрос о влиянии степени замещения, пластификации и степени агрегации исходной ацетилцеллюлозы на величину водородопроницаемости ацетилцеллюлозной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Определение водородопроницаемости

Схема прибора (рис. 1) для определения водородопроницаемости пленок представляла собой мост Уитстона, плечи которого были выполнены попарно из манганиновой и платиновой проволоки.

Одна из платиновых проволоочек была наглухо запаена в капсулу с воздухом, взятым из того помещения, где производились измерения, другая же, будучи помещена в такой же капсулу, имела непосредственное соприкосновение с замкнутым пространством, в которое происходило проникновение водорода, диффундировавшего через пленку. Обе проволоочки нагревались приблизительно до 100° постоянным током в 120 мА.

Сопротивления плеч были подобраны таким образом, чтобы при этой силе тока мост находился в равновесии и стрелка нуль-гальванометра стояла бы на нуле. При попадании водорода в воздушное пространство, окружающее одно из платиновых плеч моста Уитстона, теплопроводность газовой смеси возрастала, что приводило к охлаждению платиновой спирали и понижению ее сопротивления. Это понижение вызывало смещение равновесия моста и отклонение стрелки гальванометра. Шкала гальванометра была градуирована по водородо-воздушным смесям и позволяла производить отчет показаний с точностью до 0.02% H₂.

В схеме, принятой при изготовлении прибора, был использован один и тот же гальванометр (чувствительности порядка $1.5 \cdot 10^{-6}$) как в качестве нуль-инструмента, так и миллиамперметра, что достигалось устройством переключателя и введением дополнительных сопротивлений.

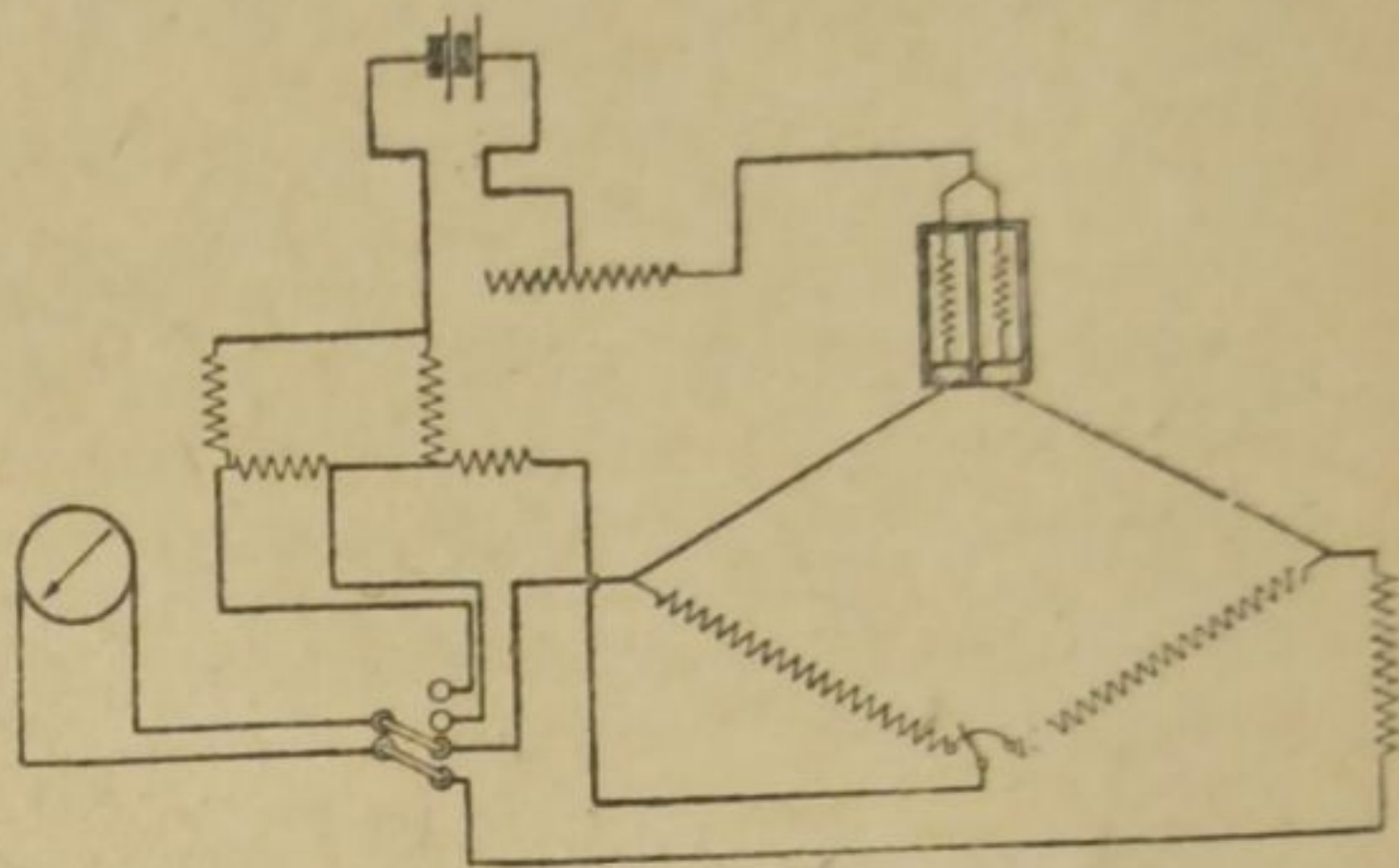


Рис. 1. Схема прибора для определения водородопроницаемости пленок.

Прибор подобного рода был впервые предложен для определения водородопроницаемости каучуковых пленок Дайнесом⁹ и в дальнейшем получил широкое распространение в ряде установок научного и прикладного значения. Пальмер и Вивер,¹⁵ подвергая в своей монографии критической оценке ряд методов определения малых количеств водорода, продиффундировавшего через ткань, приходят к выводу о значительных преимуществах метода измерения теплопроводности газовых смесей перед интерферометрическими, объемными и весовыми.

Пленка, подлежащая исследованию на водородопроницаемость, зажималась между двумя камерами при помощи прижимного винта. Перед определением водородопроницаемости обе камеры испытывались на герметичность, после чего образец просушивался пропусканием сухого воздуха с обеих сторон пленки в течение 15 мин. После просушки пленки, проверялись нулевое положение и сила проходящего тока, вслед за чем через верхнюю камеру прибора пропускался водород, равномерность распределения которого над поверхностью пленки достигалась системой трубок и перегородок.

В процессе испытания поддерживалось постоянное давление водорода, равное 10 мм водяного столба. Отсчет показаний гальванометра производился в течение 14 мин., через каждые 2 мин. По полученным результатам строился график зависимости увеличения процента содержания водорода в нижней камере прибора от времени.

Водородопроницаемость вычислялась следующим образом.

Пусть V объем в мл нижней камеры прибора, соединенной с контролирующим плечом моста Уитстона.

W_1 — объем водорода в мл, прошедший через испытуемый образец пленки в нижнюю камеру за время t .

W_2 — объем воздуха в мл, вышедший через пленку из камеры за то же время.

t — время испытания в минутах.

A — поверхность образца пленки в квадратных сантиметрах.

S — изменение концентрации водорода в процентах за время t в нижней камере прибора.

Γ — водородопроницаемость пленки в л/м² за сутки.

Через время t объем газа в нижней камере прибора будет равен:

$$V + W_1 - W_2$$

и, следовательно, S выразится как

$$S = \frac{100 W_1}{V + W_1 - W_2};$$

считая $\frac{W_1}{W_2} = \varphi$, находим:

$$S = \frac{100 W_1}{V + \left(1 - \frac{1}{\varphi}\right) W_1},$$

откуда

$$W_1 = \frac{S \cdot V}{100 - \left(1 - \frac{1}{\varphi}\right) S} \quad \text{или} \quad W_1 = \frac{SV \left[100 + \left(1 - \frac{1}{\varphi}\right) S\right]}{100^2 - \left[\left(1 - \frac{1}{\varphi}\right) S\right]^2}.$$

Так как величина $\left(1 - \frac{1}{\varphi}\right)$ для ацетилцеллюлозной пленки близка к единице, а величина $\left[\left(1 - \frac{1}{\varphi}\right) S\right]^2$ — весьма мала, получаем:

$$W_1 = \frac{(100 + S) VS}{100^2}.$$

Выразим величину W_1 в л/м² за сутки, рассматривая в дальнейшем ее как водородопроницаемость пленки (Γ):

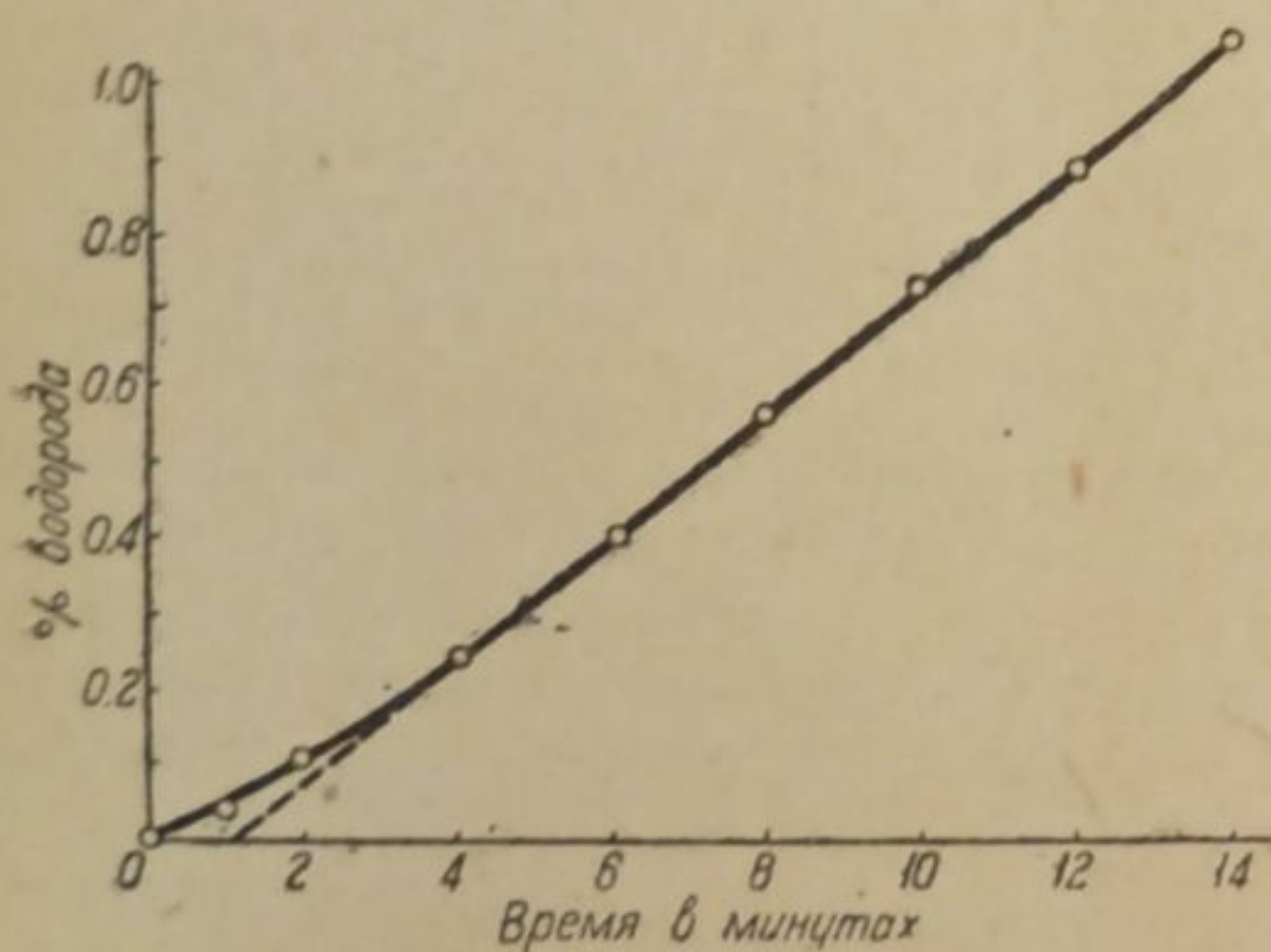


Рис. 2. Зависимость S от t .

$$\Gamma = \frac{S \cdot A \cdot (100 + S) \cdot 100^2 \cdot 60 \cdot 24}{100^2 \cdot A \cdot t \cdot 1000} = \frac{1.44 \cdot V}{A} \cdot \frac{(100 + S) \cdot S}{t}.$$

Так как величины V и A постоянны, то мы можем отношение $\frac{1.44 V}{A}$ заменить одним коэффициентом K , и выражение для определения Γ примет следующий простой вид:

$$\Gamma = K \frac{(100 + S) S}{t}.$$

Для нашего прибора $K = 0.676$, так как A составляло 19.6 см², а $V = 9.2$ мл.

Типичные результаты зависимости S от t приведены на рис. 2.

2. Приготовление пленок для испытания водородопроницаемости

Для приготовления пленок применялись 10% растворы очищенной высачиванием из ацетона ацетилцеллюлозы в смеси дважды перегнанных низкокипящих растворителей (этилацетат, ацетон и спирт).

Пленки формировались на отшлифованном зеркальном стекле под стеклян- ным колпаком в присутствии чашек с растворителем и гранулированным CaCl_2 филь- трованный раствор распределялся на стекле при помощи специальной фильеры.

Снятая через 24 часа после нанесения раствора на стекло пленка суши- лась в течение 3 сут. при 35° и в течение 2 сут. при 60° . Проведенные предва- рительно эксперименты показали, что при этих условиях сушки пленка теряет удерживаемые следы низкокипящих растворителей. После сушки из пленки вырезались по шаблону образцы для испытания водородопроницаемости. Образцы тщательно выбраковывались под увеличительным стеклом, причем выбирались только те, которые не содержали пузырей, включений, были прозрачны и одно- родны, не имели „структуры“ и были одинаковы по толщине. Для определения водородопроницаемости от каждой пленки бралось по 10 образцов. Все пленки были получены почти одинаковой толщины, лежащей в пределах $0.050-0.060$ мм. Толщина пленок промерялась настольным микрометром Шоппера с точностью до 0.002 мм. При вычислении водородопроницаемости последняя пересчитывалась на условную толщину в 0.050 мм.

3. Зависимость водородопроницаемости ацетицеллюлозной пленки от ее толщины, парциального давления и температуры водорода

Из уравнения Дайнеса⁹ следует, что проницаемость пленки прямо пропорциональна парциальному давлению диффундирующего газа. Однако коэффициент абсорбции газа, вхо- дящий в это уравнение, также является функцией парциального давления газа, вследствие чего зависимость проницаемости от давления газа в общем случае не будет прямолинейной. Это последнее было подтверждено также работой Вознесенского и Дубникова¹⁰ над проницаемостью водяного пара через пленки эфиров целлюлозы.

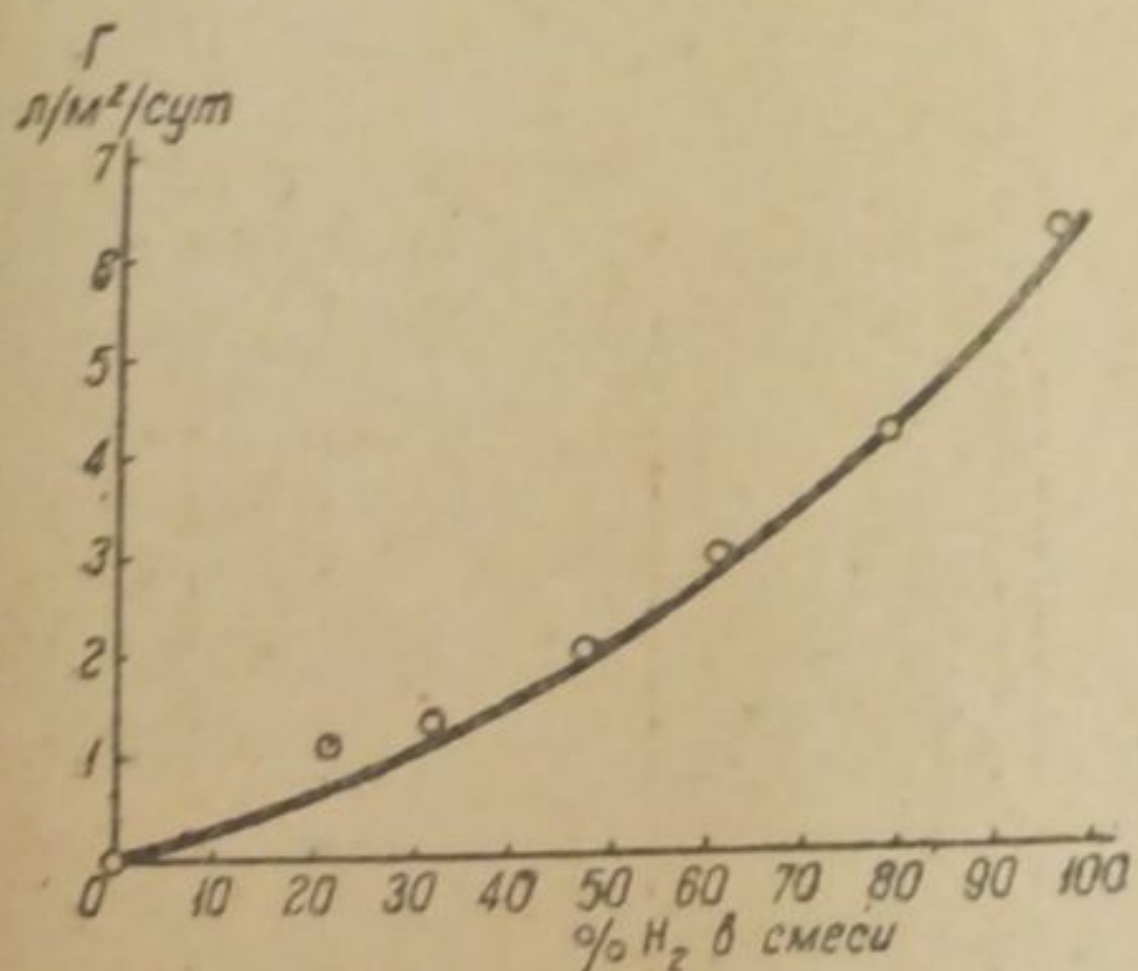


Рис. 3. Изменение водородопроницае- мости в зависимости от парциального давления водорода.

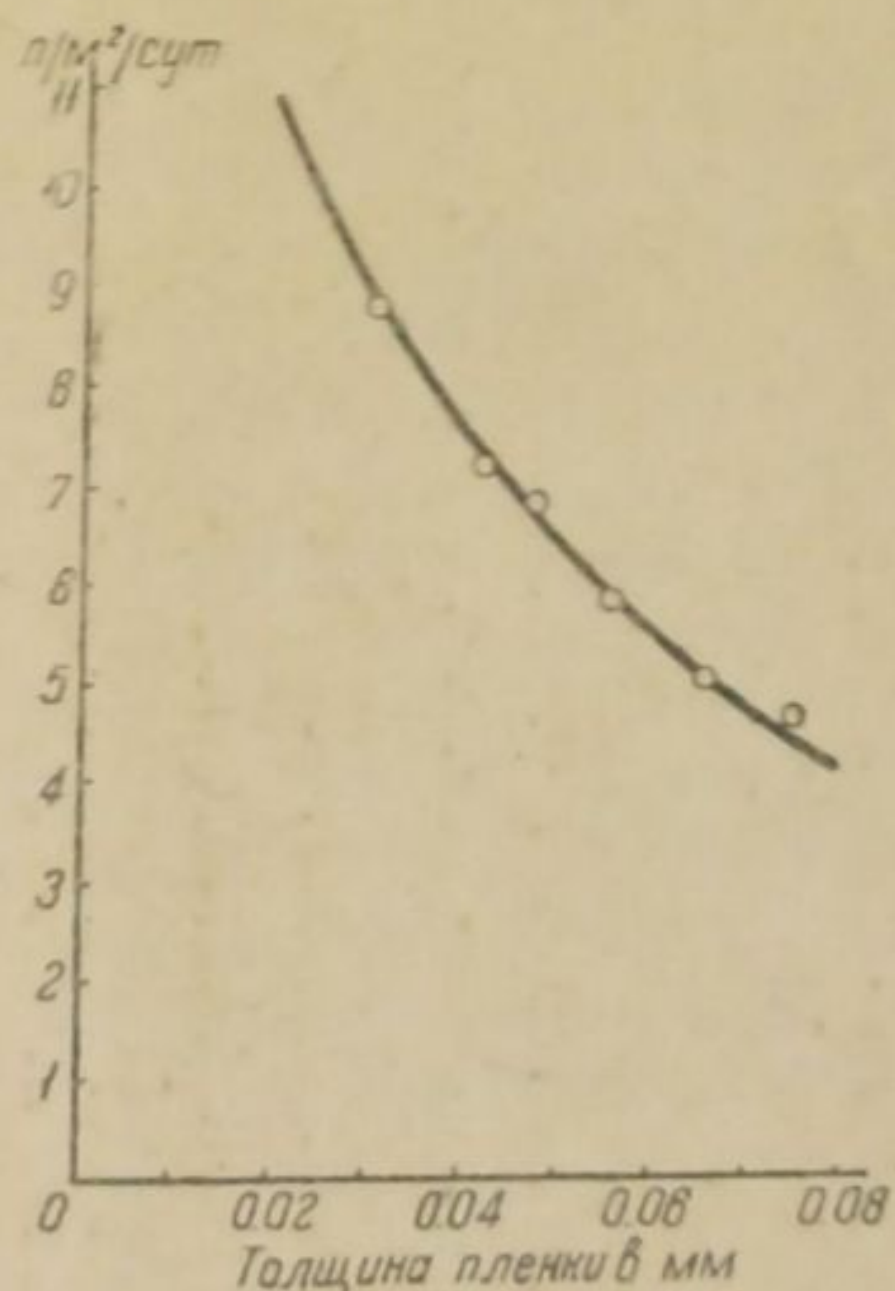


Рис. 4. Зависимость между водо- родопроницаемостью и толщи- ной пленки.

На рис. 3 приведена полученная нами кривая изменения водородопроницае- мости пленки в зависимости от парциального давления водорода.

Возможно также, что коэффициент абсорбции является одновременно и функцией толщины пленки, так как зависимость между водородопроницаемостью и толщиной нельзя считать строго прямолинейной (рис. 4).

Определение зависимости водородопроницаемости от температуры проводи- лось в термостате, причем вначале были проверены, при температурах отдельных опытов, показания гальванометра по водородо-воздушным смесям.

Результаты испытаний, проведенных при различных температурах, пока- зали быстрое возрастание водородопроницаемости (Γ) с повышением темпера-

туры (t) (рис. 5), причем зависимость между ними может быть выражена формулой:

$$\lg \Gamma = kt + b,$$

где k и b — константы, равные для испытанной ацетилцеллюлозной пленки, соответственно 0.14 и 0.6.

Полученные выше данные для зависимости водородопроницаемости ацетилцеллюлозной пленки от парциального давления газа, толщины пленки и температуры определения позволили при проведении дальнейших экспериментов приводить численные значения водородопроницаемостей к давлению газа в 760 мм ртутного столба, 100% чистоте водорода, температуре 15° и толщине пленки, равной 0.050 мм в случае небольших отклонений условий их испытания от этих величин.

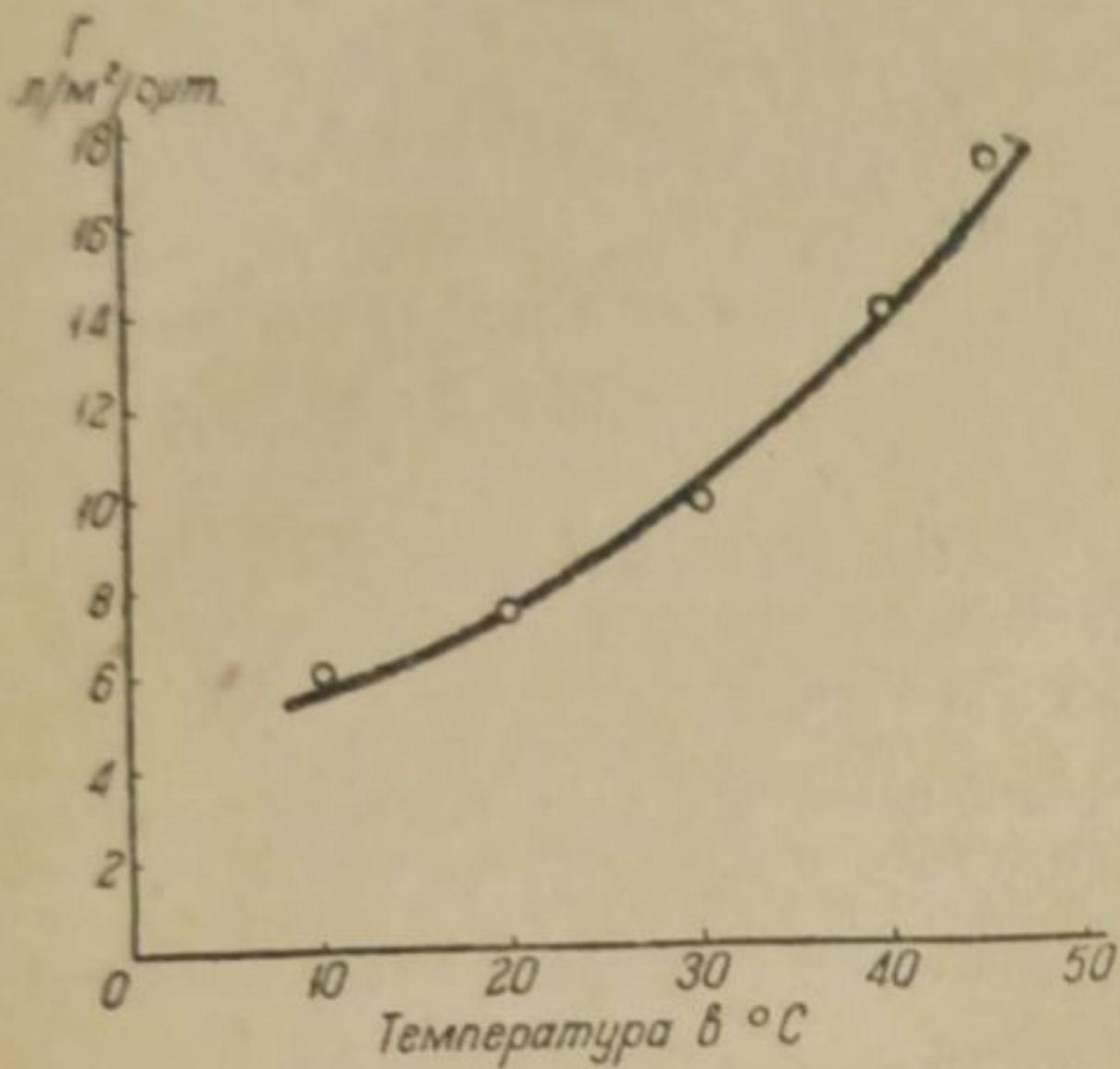


Рис. 5. Зависимость водородопроницаемости пленки от температуры определения.

4. Влияние степени агрегации ацетилцеллюлозы на водородопроницаемость ацетилцеллюлозной пленки

Для выяснения зависимости водородопроницаемости от микроструктуры, обусловленной величиной слагающих пленку мицелл, нами было проведено фракционирование ацетилцеллюлозы и исследование водородопроницаемости пленок, полученных из отдельных фракций.

Для фракционирования применялась техническая ацетилцеллюлоза. Фракционирование проводилось согласно разработанному Роха¹⁶ методу путем последовательного осаждения 5% ацетонового раствора ацетилцеллюлозы водой. В процессе последовательного осаждения было выделено 5 отдельных фракций ацетилцеллюлозы. Для каждой из полученных 5 фракций был определен мицеллярный вес и найдено связанное с ней количество уксусной кислоты.

Как видно из табл. 1, полученные фракции ацетилцеллюлозы, согласно исследованиям других авторов,¹⁷ были различны по мицеллярному весу, но однородны по степени этерификации. Мицеллярный вес определялся способом измерения осмотического давления в 0.25 и 0.5% растворах фракций в диоксане при 20° и вычислялся по формуле:

$$M = 22.4 (1 + \alpha t) \frac{1}{\left(\frac{1}{c} - b\right) p}$$

ТАБЛИЦА 1

№ фракции	Осмотическое давление 0.25% раствора в атмосфер.	Осмотическое давление 0.50% раствора в атмосфер.	Мицеллярный вес	Содержание CH_3COOH (в %)	Водородопроницаемость пленки в л/м² за сутки при 15°
I	$12.3 \cdot 10^{-4}$	$27.1 \cdot 10^{-4}$	52500	55.4	5.8
II	$14.8 \cdot 10^{-4}$	$32.5 \cdot 10^{-4}$	42800	55.8	5.6
III	$18.8 \cdot 10^{-4}$	$40.2 \cdot 10^{-4}$	34000	55.6	5.9
IV	$21.6 \cdot 10^{-4}$	$45.4 \cdot 10^{-4}$	28700	55.6	5.8
V	$34.4 \cdot 10^{-4}$	$69.7 \cdot 10^{-4}$	17500	55.3	5.9

Мицеллярный вес, содержание уксусной кислоты и водородопроницаемость полученных фракций приведены в табл. 1.*

Влияние степени замещения гидроксильных групп ацетилцеллюлозы на водородопроницаемость ацетицеллюлозной пленки

Химическая природа группы, замещающей гидроксил целлюлозы, согласно Сейдлеру¹³ и Дринбергу,¹⁴ заметно сказывается на газопроницаемости пленки. Уменьшение полярности пленкообразователя за счет введения в него менее полярных групп приводит к увеличению водородопроницаемости пленки. В этом отношении изменение водородопроницаемости пленки обратно изменению гигроскопичности, возрастающей с увеличением полярности пленкообразователя.

Для выяснения влияния степени замещения гидроксильных групп целлюлозы на водородопроницаемость ацетицеллюлозной пленки нами был испытан ряд образцов ацетицеллюлоз^{**} различных степеней ацетилирования, но близких вязкостей. Для полученных образцов была подобрана смесь растворителей с низкими температурами кипения (хлористый метилен, этиловый спирт, дихлорэтан). Данные определения водородопроницаемости пленок этих ацетицеллюлоз приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ образца	Удельная вязкость 0,25% раствора в уксусной кислоте	Содержание уксусной кислоты (в %)	Гигроскопичность (в % при 95% влажности)	Водородопроницаемость (в л/м ² сут.) при 15°
1	0,56	61,9	9,73	8,2
2	0,56	59,4	9,86	6,0
4	0,53	54,6	11,34	4,9
5	0,48	52,6	14,32	4,3
6	0,46	48,0	15,48	4,1

Ввиду того, что растворы различно ацетилированных ацетицеллюлоз значительно разнились между собой по вязкости, было решено проверить, как отличаются по водородопроницаемости пленки, полученные из растворов ацетицеллюлозы в различных растворителях. В табл. 3 приведены данные по вязкости 1% растворов ацетицеллюлозы в различных растворителях и водородопроницаемости пленок, полученных соответственно из растворов на этих растворителях.

Вязкость определялась при 25° в замкнутом вискозиметре Оствальда.

ТАБЛИЦА 3

Растворитель	Относительная вязкость по данному растворителю	Водородопроницаемость пленки (в л/м ² сут.) при 15°
Ацетон	2,02	5,0
Этилацетат + спирт (85 + 15)	2,29	5,3
Хлористый метилен	2,96	5,3
Дюссан	3,43	5,2

* Аналогичный опыт был поставлен нами и с нитроцеллюлозой, фракции которой, будучи испытаны в виде пленок, также не показали заметной разницы по водородопроницаемости.

** Образцы были изготовлены ацетицеллюлозной станцией НИИВ.

6. Влияние пластификатора на водородопроницаемость пленки

В качестве пластификаторов ацетилцеллюлозной пленки были использованы дибутил- и диэтилфталат. Одновременно была изучена также и водородопроницаемость нитроцеллюлозной пленки в зависимости от количества введенного в нее трикрезилфосфата.

В качестве растворителя эфиров целлюлозы при приготовлении пленок была использована ацетон. Данные о количестве пластификатора и водородопроницаемости пленок приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Наименование пленкообразователя	Наименование пластификатора	Количество пластификатора (в %) от веса эфира целлюлозы									
		0	5	10	15	20	40	50	60	80	100
Ацетилцеллюлоза	Диэтилфталат	5.8	6.1	6.0	6.0	6.2	6.9	6.7	9.3	9.8	11.7
	Дибутилфталат	5.8	5.9	6.0	8.1	9.9	11.6	—	—	—	—
Нитроцеллюлоза	Трикрезилфосфат	3.4	3.2	3.2	3.0	3.2	4.5	—	4.3	6.6	8.1

Из табл. 4 следует, что повышение содержания пластификатора в пленке до известного предела почти не сказывается на проницаемости. По достижении этого предела (различного для исследованных пластификаторов) начинается постепенное увеличение водородопроницаемости пленки.

Интересно отметить, что невысушенные полностью пленки ацетил- и нитроцеллюлозы, содержащие остаточный растворитель (диоксан, амилацетат, метилцеллозольв и др.), также показывают повышение значения водородопроницаемости по сравнению с теми же пленками, подвергнутыми тщательной сушке.

Обсуждение результатов

Произведенные исследования подтверждают, что процесс водородопроницаемости эфиро-целлюлозной пленки в основном зависит от растворимости водорода в последней, следствием чего и является тесная связь этого процесса с химическим составом пленки.

Замена полярных групп целлюлозы на менее полярные при ее этерификации приводит к повышению водородопроницаемости, причем тем более, чем менее полярная группа была введена. Накопление групп, снижающих полярность (табл. 4), приводя к общему снижению полярности пленки, точно так же действует в сторону увеличения водородопроницаемости. Если стать на точку зрения растворения газа в процессе проникновения его через пленку, то до известной степени может быть объяснима и полученная нами независимость величины этого проникновения от фактора агрегации мицелл, составляющих пленку, так как химически фракции ацетилцеллюлозы почти не отличаются друг от друга. В этом отношении нами не были подтверждены опыты Дринберга,¹⁴ наблюдавшего уменьшение водородопроницаемости пленок в связи с повышением степени полимерности образующего их лиофила.

Как уже указывалось, введение пластификатора в пленку эфира целлюлозы повышает ее проницаемость по водороду. Наблюдающийся в этом случае перегиб кривой обуславливается, по всей вероятности, началом образования сплошного прослока пластификатора в пленке, служащих в дальнейшем проводниками растворяющегося в пластификаторе водорода. Интересно отметить, что при в-

учении проницаемости водяного пара через пластифицированные эфиры-целлюлозные пленки наблюдается обратная зависимость — повышение содержания пластификатора в пленке снижает ее водопроницаемость.

Выводы

1. Установлено влияние давления водорода, концентрации водорода, температуры и толщины пленки на водородопроницаемость ацетилацеллюлозной пленки.

2. Выяснено, что степень агрегации мицелл ацетилацеллюлозы в пределах точности эксперимента не оказывает влияния на водородопроницаемость пленки.

3. Выяснено, что водородопроницаемость ацетилацеллюлозной пленки повышается с увеличением числа ацетильных групп образующей пленку ацетилацеллюлозы.

4. Установлено, что введение в пленки ацетил- или нитроцеллюлозы пластификаторов (диэтилфталат, дибутилфталат и трикрезилфосфат) свыше определенного предела, увеличивает водородопроницаемость пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Graham. Phil. Mag., 32, 401 (1866). — 2. Wroblewski. Wied. Ann. der Physik., 8 (1879). — 3. Edwards a. Pickering. Bur. Stand. Scien. Pap., 16, 327 (1920). — 4. Kanata. Bull. Chem. Soc. Japan., 3, 183 (1928). — 5. Northrop. Journ. Gen. Physiol., 12, 435 (1929). — 6. Toeldte. Farb. Zeit., 35, 1255, 409 (1930). — 7. Manegold. Kol. Zeitschr., 61, 2, 140 (1932). — 8. Manegold. Kol. Zeitschr., 82, 1, 26 (1938). — 9. Daupes. Proc. Royal Soc., 97, A, 286 (1920). — 10. Вознесенский и Дубников. Ж. Физ. Хим., VI, 10, 1366 (1935). — 11. R. Taylor, D. Hermann, A. Kemp. Ind. Eng. Chem., 28, 11, 1255—1263 (1936). — 12. H. Payne, H. Gardner. Ind. Eng. Chem., 29, 8, 893 (1937). — 13. Sager. Journ. Research Nat. Bur. Stand., 13, 6, 879 (1934). — 14. А. Я. Дринберг. Ж. Физ. Хим., VI, 7, 870 (1935). — 15. Palmer a. Weaver. Bur. Stand. Techn. Pap., 279 (1924). — 16. Rocha. Kol. Chem. Beihefte, 30, 230 (1930). — 17. Herzog u. Deripasko. Zellulosechemie, 13, 25 (1932).

SUR LA PERMÉABILITÉ À L'HYDROGÈNE D'UN FILM D'ACÉTYLE-CELLULOSE

S. A. Revlinger et L. A. Panjunina

1. On a établi l'influence de la pression d'hydrogène, de la concentration de l'hydrogène, de la température et de l'épaisseur du film sur la perméabilité à l'hydrogène d'un film d'acétyle-cellulose.

2. On a reconnu que le degré d'agrégation des micelles d'acétyle-cellulose dans les limites de la précision de l'expérience n'exerce pas d'influence sur la perméabilité du film à l'hydrogène.

3. On a reconnu que la perméabilité à l'hydrogène d'un film d'acétyle-cellulose augmente avec l'augmentation du nombre de groupes acétyles de l'acétyle-cellulose qui forme le film.

4. On a établi que l'introduction dans les films d'acétyle-cellulose ou de nitrocellulose de plastificateurs tels que phtalate diéthylique, phtalate dibutylique, phosphate tricrésylique au de là d'une limite déterminée rehausse la perméabilité du film à l'hydrogène.