

05  
527

Журнал прикладной химии  
Т. XII В. 1-3

1959 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

05  
527

**ЖУРНАЛ  
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

ТОМ XII

ВЫП. 1

-3

1939

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1939

ЛЕНИНГРАД

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. А. П. Белопольский, А. А. Таперова и М. Н. Шумкина. Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов . . . . .	8
2. Д. А. Эпштейн и Л. А. Чиркова. Система NO — NO <sub>2</sub> . Упругость пара смесей . . . . .	14
3. И. И. Искольдский. Летучесть солей с водяным паром . . . . .	17
4. Т. Г. Ляпунова и А. И. Барашенкова. Анодная оксидировка (чернение) меди и латуни . . . . .	26
5. А. В. Памфилов и Г. Н. Кипарисов. Водородные показатели водных суспензий пигментов как критерий антикоррозийного действия последних . . . . .	34
6. Е. Я. Винецкая. Физико-химические основы диспергирования гагата при его обработке резанием или шлифованием . . . . .	38
7. С. М. Кочергин. К теории и практике никелевой гальванопластики . . . . .	44
8. С. А. Видоров. О методах получения желтой кровяной соли из цианамидка кальция . . . . .	46
9. Н. В. Ершов и Е. А. Месрзон. Взаимная растворимость сланцевого бензина и этилового спирта при низких температурах в присутствии стабилизаторов . . . . .	50
10. К. Ф. Павлов, К. И. Лопатин, С. Д. Палий и С. П. Шайкинд. Очистка водородсодержащих газов от ацетилена методом его гидрирования . . . . .	55
11. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин. О гетерогенном катализе сульфирования бензола серным ангидридом при температурах 250—450° . . . . .	64
12. С. П. Цикин. К вопросу использования кубовых остатков, получаемых при ректификации бензолных углеводородов . . . . .	69
13. Т. И. Руднеса и Н. И. Никитин. Об изучении лигнина лиственницы методом щелочной плавки . . . . .	72
14. И. М. Орлова и Н. И. Никитин. О лигнине и метилированных углеводах, извлекаемых из древесины ели диоксидом . . . . .	76
15. С. Н. Данилов, Ю. М. Гольдфарб и Е. В. Зайцева. Влияние зольности на свойства растворов ацетилцеллюлозы . . . . .	85
16. И. Шеттле и П. Попов. Сравнительная этерификация целлюлозы и гидратцеллюлозы. Сообщение IV . . . . .	99
17. О. М. Ефименко. О химическом составе ферул . . . . .	102
18. М. Д. Тилишев. Кинетика крекинга углеводородов под давлением. Сообщение I . . . . .	105
19. П. П. Викторов и Г. И. Фридлянд. Влияние естественных примесей к целлюлозе на способность хлопчатобумажного волокна окрашиваться. Сообщение II . . . . .	113
20. В. П. Залесский. Нитрозный процесс . . . . .	124
21. В. А. Назаренко. О реакциях амнофенолов с медью и железом . . . . .	151
22. В. Е. Тищенко и А. М. Самсонов. Определение азота в комплексных цианистых солях тяжелых металлов . . . . .	155

Адреса редакции: 1. Москва, Б. Калужская, 7<sup>я</sup>, Институт общей и неорганической химии Академии Наук СССР. 2. Ленинград 164, Университетская наб., 7/9. Химическая лаборатория Университета. Каникулярия Химического общества.

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р

ЖУРНАЛ  
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

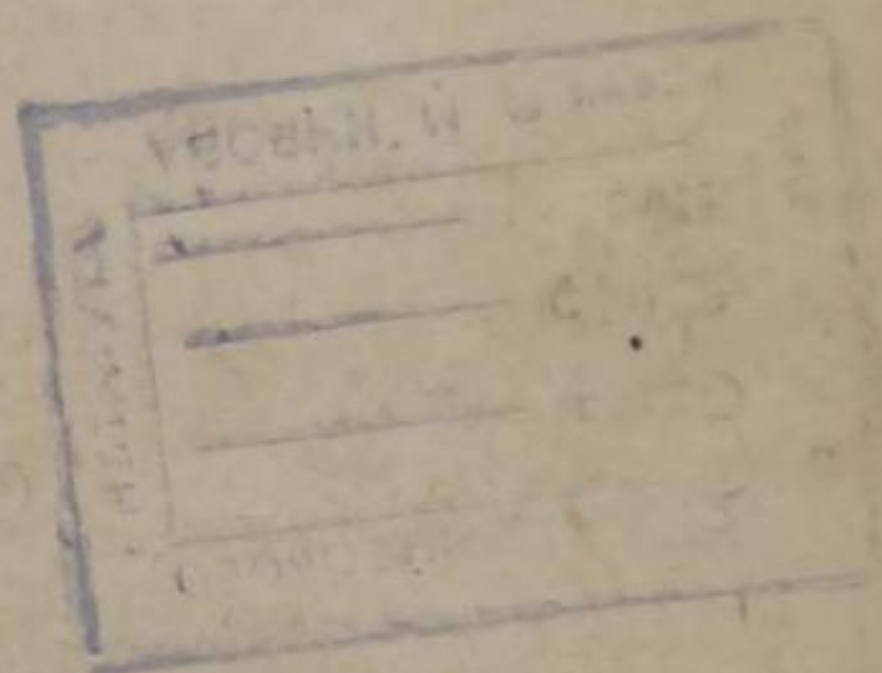
JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА

Д. И. КУЗНЕЦОВ



ТОМ XII

ВЫП. 1

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1939

ЛЕНИНГРАД

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОБЛАСТИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТОВ

### ПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ 80°

А. П. Белопольский, А. А. Таперова и М. Н. Шульмина

Лаборатория физ.-хим. анализа Научн.-иссл. института удобрений и инсектофунгицидов

О форме сульфата кальция, осаждаемого из фосфорнокислых растворов

В предыдущем сообщении,\* мы показали, что  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , составляющий основную часть „фосфогипса“ осаждаемого при сернокислотной экстракции фосфорной кислоты, является метастабильной фазой. Для более детального исследования этого вопроса были поставлены опыты осаждения сульфата кальция из фосфорнокислых растворов окиси кальция с помощью серной кислоты. Опыты проводились при температуре 80° в приборе, изображенном на рис. 1. Исходные растворы содержали от 1 до 64%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Содержание  $\text{CaO}$  варьировало в зависимости от концентрации фосфорной кислоты от 0.5 до 2%. Сообразно с изученной нами изотермой 80°<sup>1</sup> системы  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  задавались такие количества  $\text{CaO}$ , при которых наши растворы еще не были насыщены по отношению к фосфатам кальция, чтобы быть гарантированными от возможного выпадения последних совместно с сульфатом кальция. Серная кислота концентрации 98% в количестве, эквивалентном  $\text{CaO}$ , быстро приливалась из микробюретки при постоянном перемешивании раствора. Осадок вследствие пересыщения выпадал не сразу, а по прошествии нескольких десятков секунд. Таким образом кристаллизация проходила в условиях полной однородности раствора.

Выпадающие кристаллы тотчас отделялись от раствора путем отсасывания маточника через пористое дно сосуда (рис. 1, стр. 4), быстро отмывались в том же сосуде и при той же температуре горячим этилацетатом до отрицательной пробы на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; через осадок протягивался сухой воздух, нагретый до 80°, до удаления запаха этилацетата.

Для определения гидратности кристаллов применялись различные методы:

1. Сушка до постоянного веса при 200°.
2. Определение иммерсионным методом показателей преломления. Винчелл<sup>2</sup> приводит следующие показатели преломления для различных кристаллогидратов сульфата кальция:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$n_g = 1.529$	$n_m = 1.523$	$n_p = 1.521$ ;
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$n_g = 1.57$	—	$n_p = 1.55$ ;
$\text{CaSO}_4^*$	$n_g = 1.614$	$n_m = 1.575$	$n_p = 1.571$ .

Определение средних показателей преломления давало ясную картину и в том случае, если в осадке находилась смесь кристаллогидратов.

\* „Нерастворимый ангидрит“ Вант-Гоффа.

3. В отдельных опытах твердые фазы исследовались методом рентгено-структурного анализа.\*

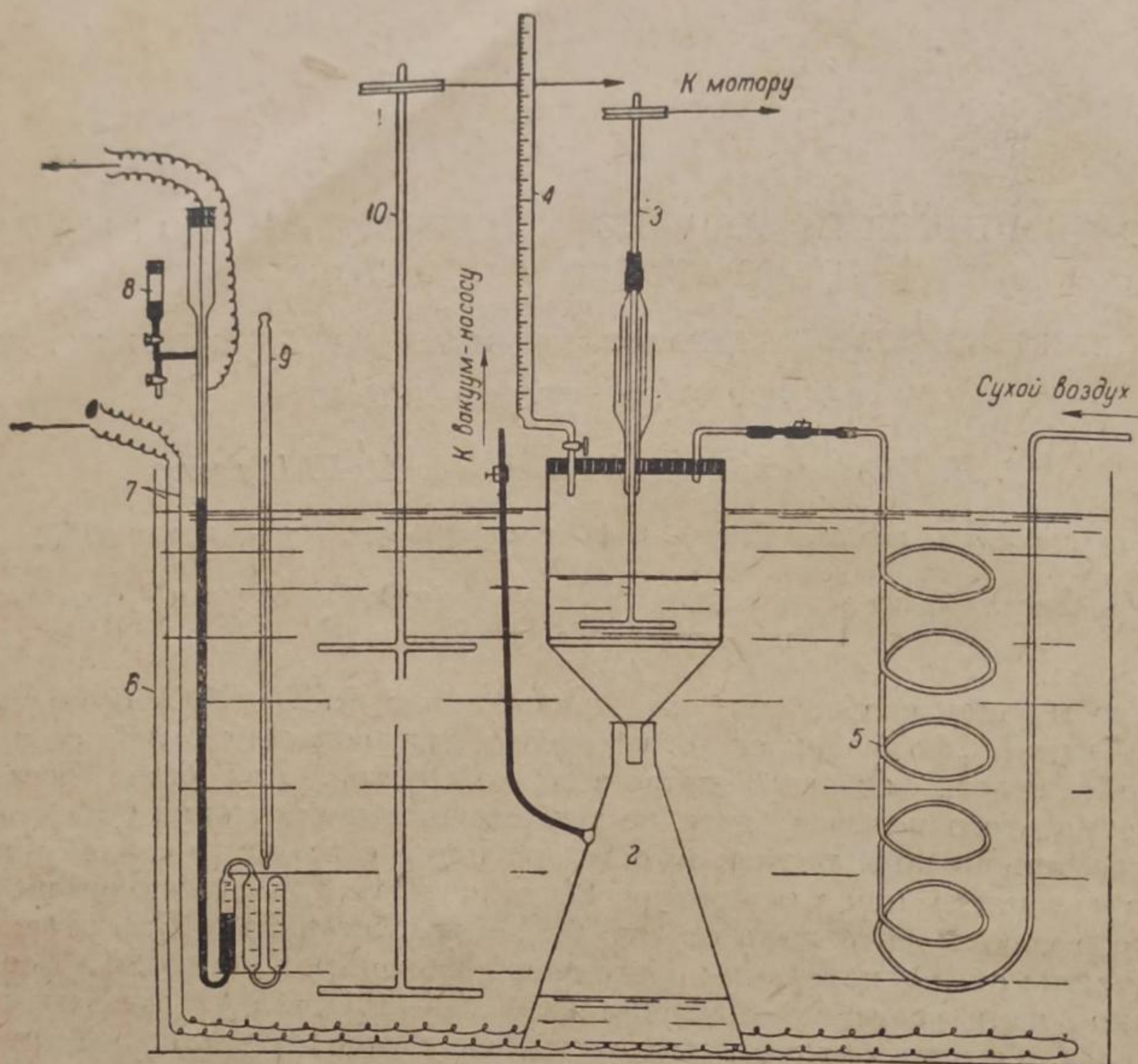


Рис. 1.

1 — реакционный сосуд с нутч-фильтром № 4; 2 — колба Бунзена; 3 — мешалка с ртутным затвором; 4 — микробюретка для серной кислоты; 5 — змеевик для обогрева просасываемого воздуха; 6 — водяной термостат; 7 — электрообогрев; 8 — терморегулятор; 9 — термометр; 10 — мешалка для поддержания равномерной температуры в термостате.

4. Наконец, во всех случаях осадки исследовались под микроскопом. Габитусы кристаллогидратов сульфата кальция настолько различаются между собою, что уже микроскопическое наблюдение позволяло делать достоверные заключения. В качестве иллюстрации укажем на рис. 2, где приведены микрофотографии, полученные в одном из опытов. Полугидрат под микроскопом выглядит в виде тонких длинных игл, часто образующих друзы, сросшиеся в форме метелок; гипс в наших условиях выкристаллизовывался в виде двойников с характерными раздвоенными окончаниями („ласточкины хвосты“), причем кристаллы были значительно шире полугидрата. Ангидрит представлялся под микроскопом в виде весьма мелких образований, не обнаруживавших в условиях применявшегося нами увеличения (500-кратное) четкого кристаллического ограничения.

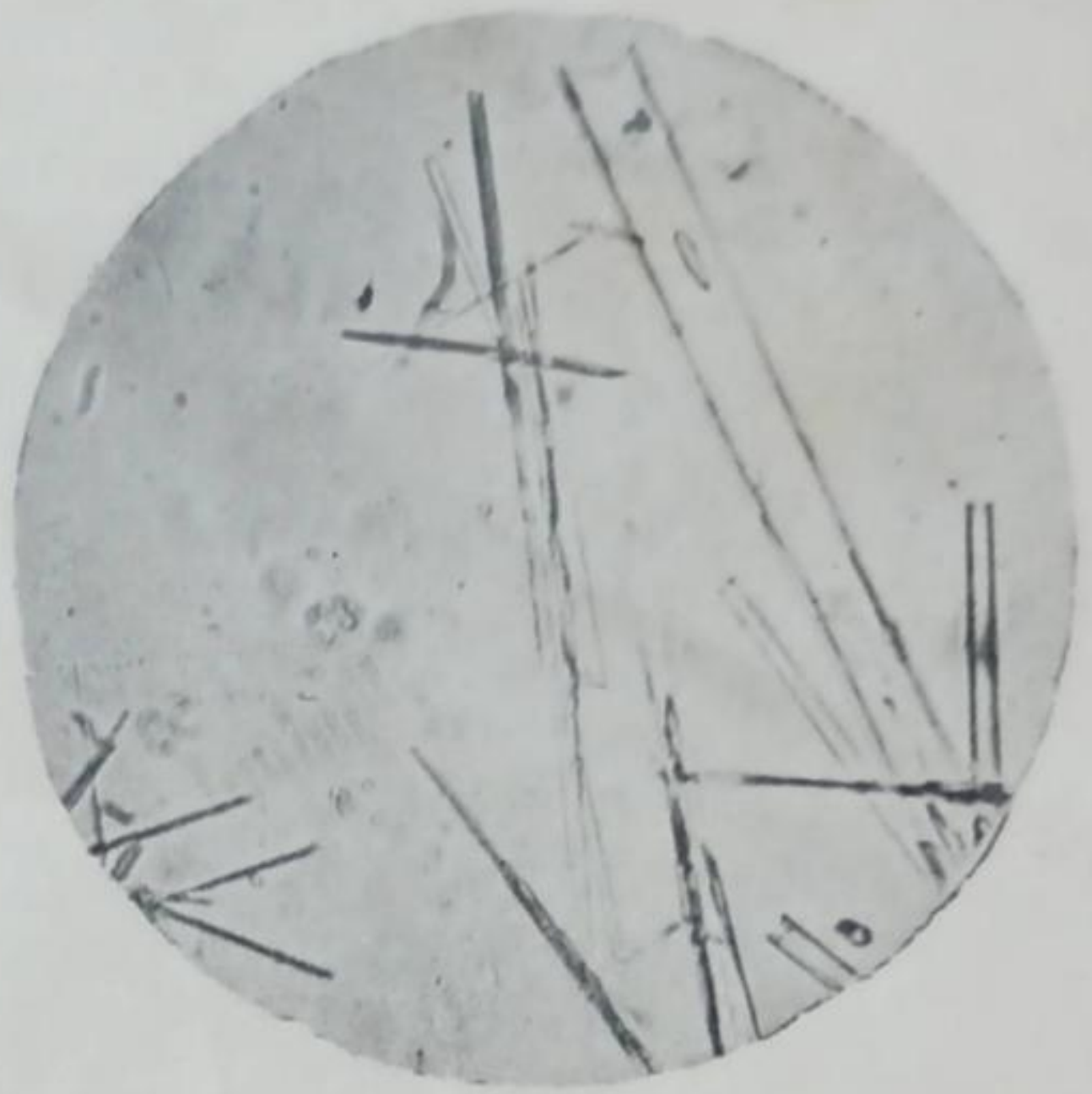
Следует указать, что параллельно проводимые определения гидратности сульфата кальция различными методами постоянно приводили к одному и тому же выводу.

Очень большое количество опытов с различными концентрациями фосфорной кислоты, начиная от 5 и кончая 64%  $P_2O_5$ , несомненно показало, что

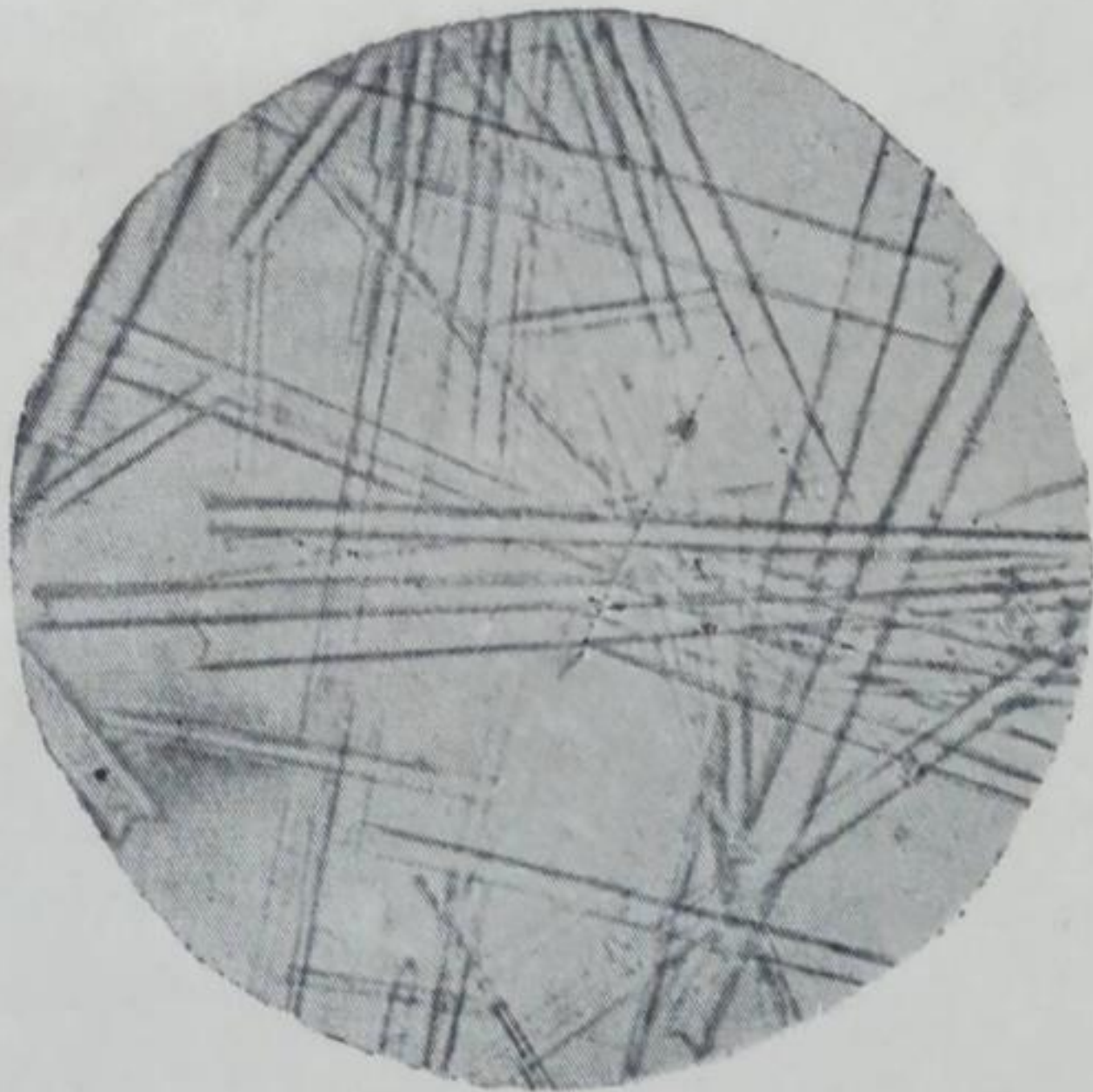
\* Рентгеноструктурный анализ проводился в рентгенографической лаборатории НИУИФ О. Д. Соймоновой и З. А. Фидлер. Съемка производилась по методу Дебая-Шерера в камере с диаметром 56.3 мм. Применялась ионная трубка Гаддингса с железным антикатодом ( $\lambda Fe K_{\alpha} = 1.93 \text{ \AA}$ ).



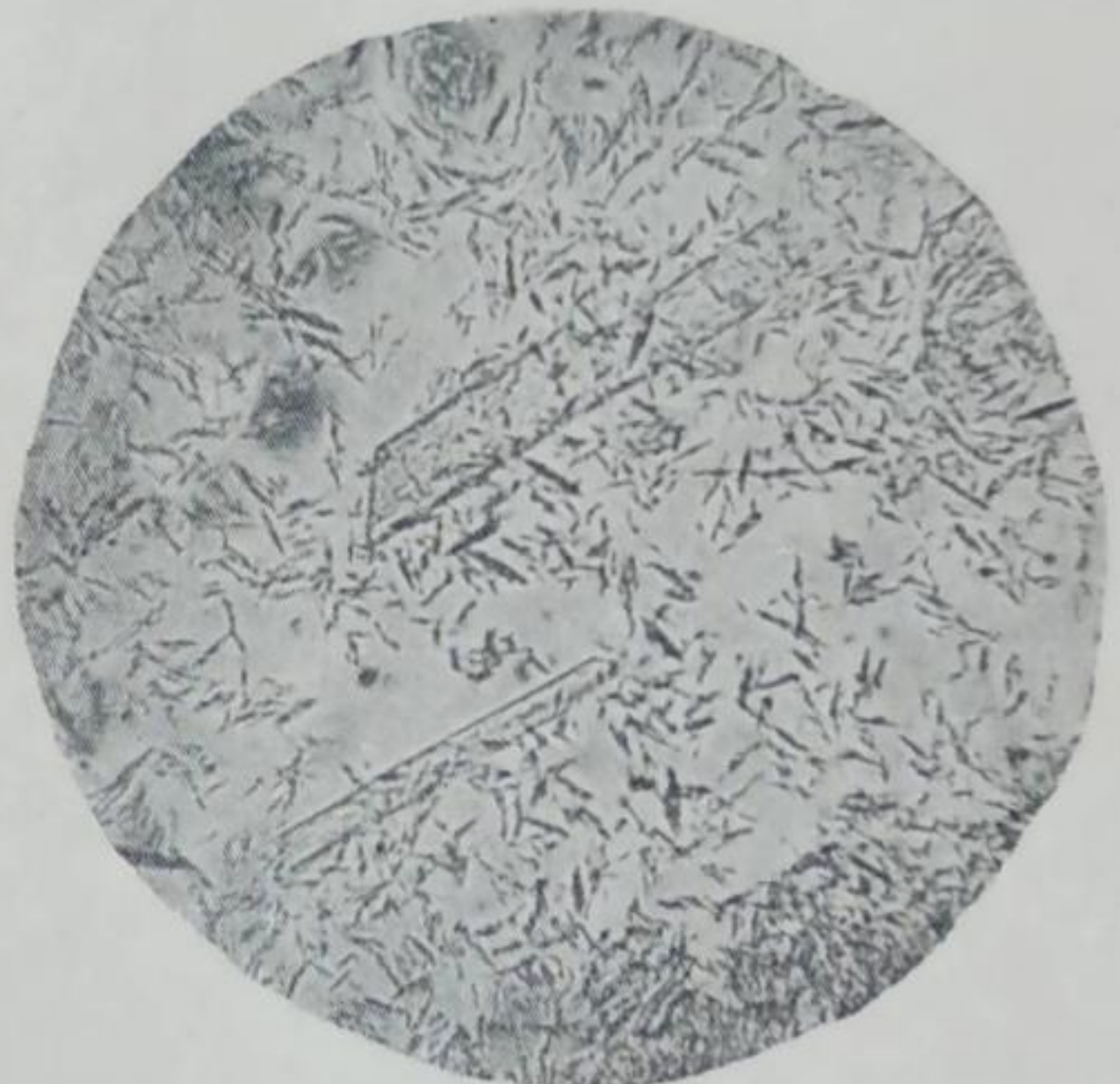
А — первоначально выпавший полугидрат.



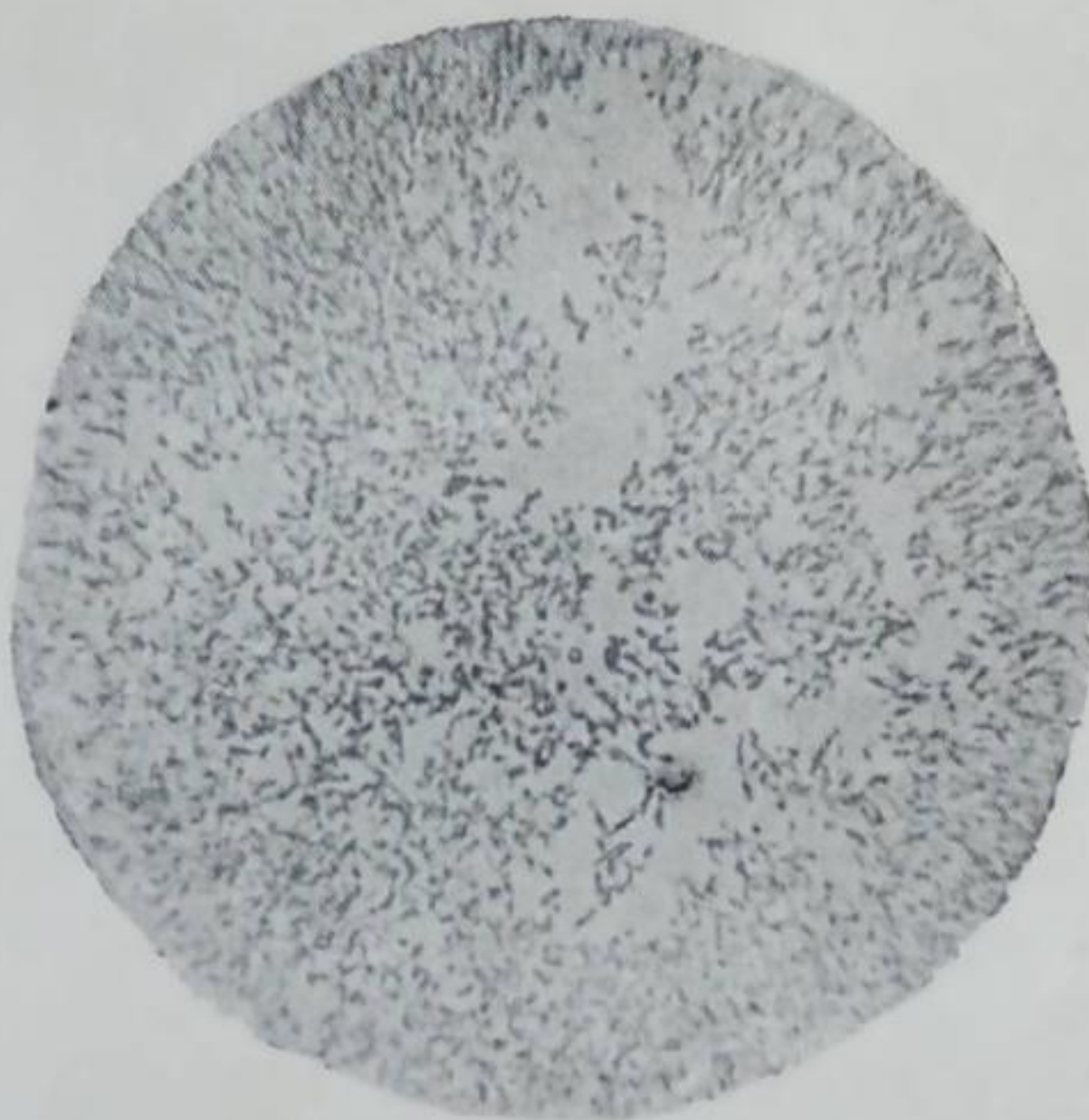
Б — смесь полугидрата с гипсом через 40 мин.



Б' — гипс через 8 часов.



Г' — смесь гипса с ангидритом через 13 суток.



Д — ангидрит через 19 суток.

Рис. 2.

Микрофотографии изменений гидратности сульфата кальция во времени в присутствии фосфорной кислоты, содержащей 19.61%  $P_2O_5$ . (Увеличение в 440 раз.)

в своей подавляющей массе выпавший сульфат кальция представляет полугидрат. Содержание воды, определенное методом сушки при  $200^{\circ}$ , колебалось в пределах приблизительно  $6.7\text{--}7.3\%$ , полугидрат же теоретически содержит  $6.26\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , а гипс —  $20.96\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . К тому же заключению привели и рефрактометрические определения:  $n_m$  всегда был больше 1.53 и меньше или равен 1.571. Рассмотрение под микроскопом обнаруживало характерные кристаллические иглы полугидрата, а рентгеновский анализ кристаллов, осажденных в нескольких опытах, дал дебаеграммы, характерные для полугидрата (рис. 3).

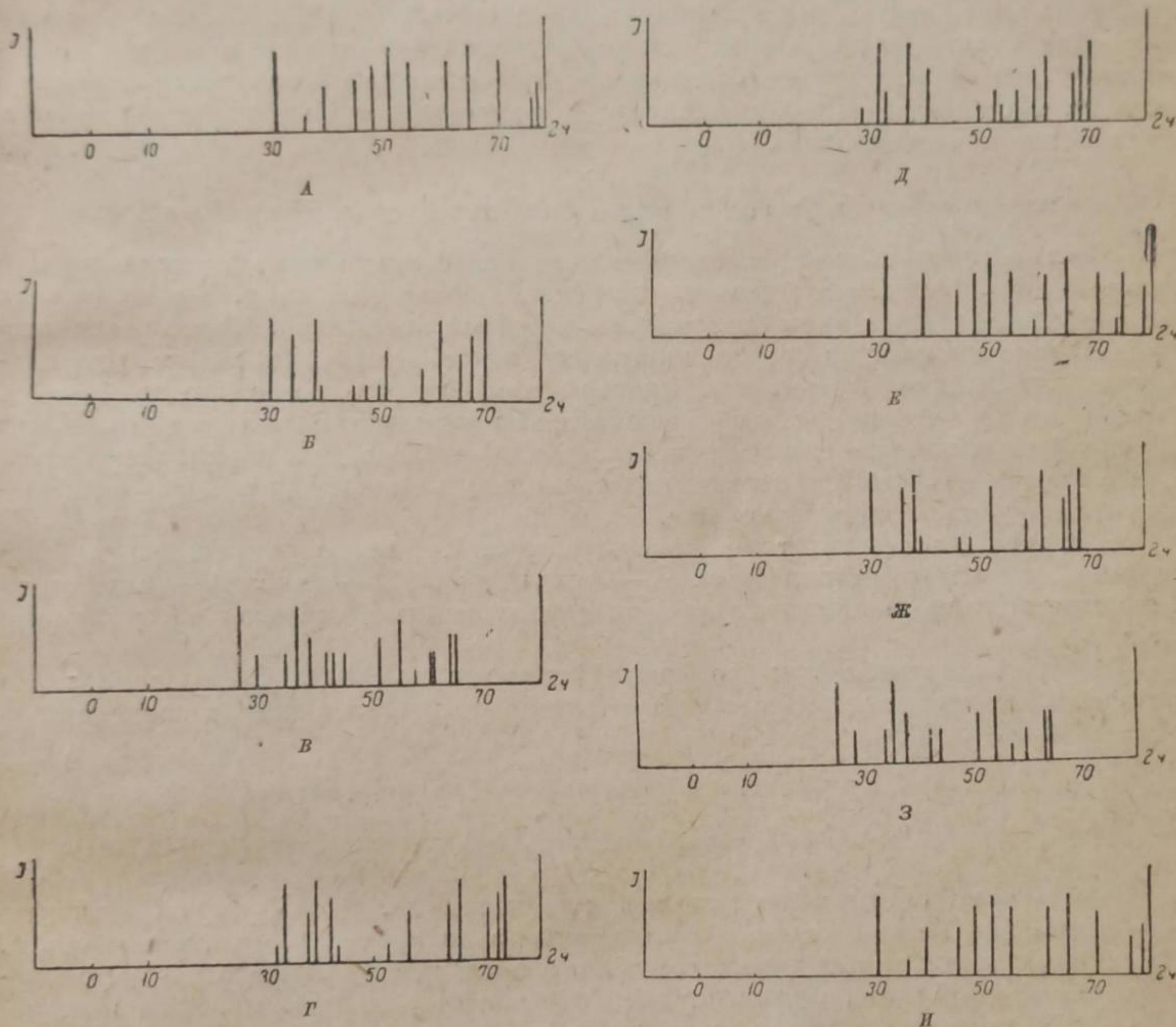


Рис. 3.

Дебаеграммы различных форм сульфата кальция.

( $2r$  — диаметр дебаевского кольца,  $I$  — интенсивность в условных единицах.) А — ангидрит. Эталон (природный ангидрит Горьковского района Ср.-Волжского края). В — полугидрат. Эталон (химически чистый полугидрат фирмы Мерк). С — гипс. Эталон (природный гипс Окузбулакского месторождения [Средняя Азия]). Г —  $5.12\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Тотчас после осаждения. Полугидрат. Д —  $12.75\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Через 2 мин. Полугидрат + гипс. Е —  $12.75\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Через 78 суток. Ангидрит. Ж —  $19.61\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Через 4 мин. Полугидрат. З —  $19.61\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Через 8 час. Гипс. И —  $19.61\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Через 19 суток. Ангидрит.

Несколько иная картина получена при осаждении сульфата кальция из растворов с низкой концентрацией  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Так при содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$ , равном  $4\%$ , осадок, перемешивавшийся в течение 1.5 мин. в сосуде, а затем отфильтрованный и промытый, содержал свыше  $12\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Рефрактометрический и рентгеновский анализы обнаружили смесь полугидрата с гипсом.



При концентрации  $P_2O_5$  равной 3%, осадок, перемешивавшийся в течение 4 мин., содержал 20.3%  $H_2O$ , т. е. почти полностью состоял из гипса. Уже из этих наблюдений стало ясно, что первоначально выпадающий полугидрат с течением времени превращается при низких концентрациях  $P_2O_5$  в гипс. Превращение это при концентрациях  $P_2O_5$  3—5% идет быстро. Вот почему нам не удавалось отделить раствор и промыть осадок в той стадии, когда последний в основном состоит еще из первоначально осажденного полугидрата.

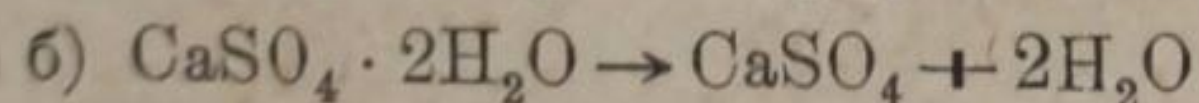
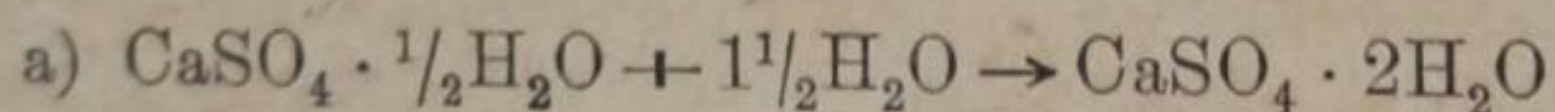
Чтобы окончательно убедиться в том, что полугидрат является первой выпадающей фазой и при очень низких концентрациях  $P_2O_5$ , был сделан опыт осаждения сульфата кальция из раствора, содержащего 1%  $P_2O_5$ . Тотчас после появления муты капля суспензии была подвергнута микроскопическому исследованию, которое обнаружило характерную для полугидрата кристаллическую картину. По истечении очень короткого времени все поле зрения оказалось усыпанным двойниками гипса.

### Превращения метастабильных форм сульфата кальция

Дальнейшие опыты преследовали цель более углубленно исследовать эти интересные и, повидимому, впервые нами наблюдаемые явления. В этих опытах сосуд с фильтрующим дном был заменен широкой пробиркой. Через различные промежутки времени из сосуда отбиралась часть суспензии, которая отфильтровывалась и промывалась этилацетатом при 80°. Это позволило проследить во времени за превращениями первоначально выпавшего полугидрата. В тех случаях, когда превращения длились свыше 6—8 часов, суспензия разливалась в ряд сосудов — „бумерангов“<sup>3</sup> и перемешивалась на вращающемся горизонтальном валу масляного термостата.

Полученные результаты отражены в табл. 1. Для сокращения в таблице введены условные обозначения: П — полугидрат; Г — гипс; А — ангидрит.\* Основные выводы, вытекающие из приведенных данных, сводятся к следующему (табл. 1):

1. При концентрациях фосфорной кислоты до 30%  $P_2O_5$  первоначально выпавший полугидрат превращается с течением времени в гипс, а последний — в стабильный ангидрит:



Так, например, при содержании в растворе 19.6%  $P_2O_5$  через 4 минуты перемешивания осадок состоял в основном из полугидрата с примесью гипса. С течением времени содержание воды в осадке растет, свидетельствуя о превращении полугидрата в гипс, причем смесь обоих кристаллогидратов отчетливо обнаруживалась под микроскопом. Через 8 часов осадок состоял только из гипса (содержание кристаллизационной воды — 20.90% против 20.96% теоретических). Через 8 суток вращения в масляном термостате наблюдается небольшое снижение процента  $H_2O$ . Через 13 суток под микроскопом обнаружена смесь ангидрита с гипсом, а анализ дал цифру 7.71%  $H_2O$ . Наконец, через 19 суток содержание воды достигло 2.04%. Несмотря на неполную дегидратацию гипс не обнаружен ни микроскопически, ни рефрактометрически, ни рентгенографически.

Весьма наглядно картина наблюдаемых в этом опыте превращений иллюстрируется микрофотографиями рис. 2 и дебаеграммами рис. 3.

Аналогичная картина превращений полугидрата в гипс и гипса в стабильный ангидрит наблюдается и в опыте с концентрацией фосфорной кислоты 12.75%  $P_2O_5$ . На том же рис. 3 приведены соответствующие дебаеграммы.

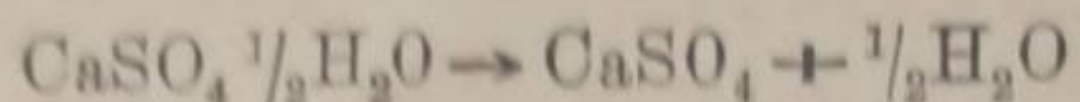
\* „Нерастворимый ангидрит“ Вант-Гоффа.

ТАБЛИЦА 1

Преобразования первоначально выпавшего полугидрата в присутствии водных растворов фосфорной кислоты

% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в растворе	Время перемешивания	% H <sub>2</sub> O в осадке	Микроскопия	Рефрактометрия	Рентгеновский анализ
3.00	4 мин.	20.80	Г	Г	—
	4.5 мин.	20.76	Г	Г	—
4.00	1.5 "	12.32	П+Г	П+Г	—
5.12	Тотчас после осажд.	7.25	П+Г	П+Г	П
	40 мин.	20.66	Г	Г	—
10.27	Тотчас после осажд.	—	П	П	—
	10 мин.	8.06	П+Г	П+Г	—
	40 "	20.74	Г	Г	—
12.75	2 мин.	7.97	П+Г	П+Г	П+Г
	78 сут.	1.95	А	А+Г	А
18.00	5 мин.	6.20	П	П	—
	15 "	13.04	П+Г	П+Г	—
	20 "	18.96	П+Г	П+Г	—
19.61	4 мин.	7.08	П	П	П
	40 "	8.45	П+Г	—	—
	8 час.	20.90	Г	Г	—
	8 сут.	20.37	Г	—	—
	13 "	7.71	Г+А	—	—
	19 "	2.04	А	А	А
	1 мин.	6.59	П	П	—
20.00	8 час.	21.03	Г	Г	—
	4 сут.	20.92	Г	Г	—
	7 "	15.06	Г+А	Г+А	—
25.00	10 мин.	6.62	П	П	—
	20 "	6.51	П	П	—
	30 "	6.63	П	П	—
	1 час	7.02	П	Г	—
	10 "	20.76	Г	Г	—
30.00	Тотчас после осажд.	6.62	П	П	—
	3 час.	6.99	П	П	—
	8 "	8.53	П+Г	П+Г	—
	4 сут.	11.95	П+Г	П+Г	—
	10 "	1.64	А	А	—
35.00	Тотчас после осажд.	6.64	П	—	—
	2 сут.	6.63	П	—	—
	2.5 сут.	6.37	Разрушающ. П	—	—
	3.5 "	6.17	Разрушающ. П	—	—
	5 "	4.17	П+А	П+А	—
	10 "	1.42	А	А	—
38.40	10 мин.	6.23	П	П	—
	1 ч. 30 мин.	5.61	П+А	П+А	—
	4 " 30 "	5.07	П+А	П+А	—
40.00	Тотчас после осажд.	6.60	П	П	—
	40 мин.	6.78	П	П	—
	40 мин.	6.47	П	П	—
	3 час.	6.26	П	П	—
	8 "	5.55	Разрушающ. П	—	—
	1 сут.	3.56	Разрушающ. П	—	—
	2 "	0.88	А	А	—
60.00	6 "	6.96	—	—	—
	1 час.	1.87	—	—	—
	9 "	0.49	—	—	—
	16 "	0.80	—	—	—
	42 "	0.37	—	—	—
	48 "	0.30	—	—	—
63.66	66 "	6.66	П	П	—
	Тотчас после осажд.				

2. Другой характер превращений наблюдается при концентрациях фосфорной кислоты 35 и выше процентов  $P_2O_5$ . Здесь полугидрат непосредственно превращается в стабильный ангидрит без промежуточного оводнения до гипса:



Например в опыте с 40%  $P_2O_5$  в растворе содержание воды в осадке тотчас после осаждения составляло 6.60%, через 3 часа — 6.47%, через сутки — 5.55% и через 6 суток — 0.83%.

3. Кинетика указанных переходов метастабильных полугидрата и гипса в стабильный при 80° ангидрит<sup>1</sup> различна в различных областях концентраций фосфорной кислоты.

При низких концентрациях  $P_2O_5$  (порядка нескольких процентов) гидратация полугидрата до гипса протекает в течение минут. Например в контакте с раствором, содержащим 3%  $P_2O_5$ , уже через 4.5 мин. осадок полностью состоял из гипса.

При средних концентрациях  $P_2O_5$  оводнение идет значительно медленнее. Например при содержании в растворе около 10%  $P_2O_5$  полная гидратация протекала в пределах одного часа, а при концентрациях 18—25%  $P_2O_5$  требовала нескольких часов.

При содержании в растворе  $P_2O_5$ , близком к 30%, гидратация требует уже для своего завершения большего времени. Так в опыте с фосфорной кислотой, содержащей 30%  $P_2O_5$ , даже через 4 суток микроскопическое и рефрактометрическое исследования обнаружили в осадке наряду с гипсом большие количества еще не оводнившегося полугидрата, а анализом найдено в смеси 11.95% воды.

Гораздо медленнее протекает вторая фаза процесса — дегидратация гипса до стабильного ангидрида. Здесь наблюдаются обратные отношения: чем выше концентрация фосфорной кислоты, тем быстрее идет обезвоживание. Например при концентрации  $P_2O_5$  — 30% через 10 суток рефрактометрическое измерение показало, что осадок в основном состоит из ангидрита; лишь редко в поле зрения попадаются кристаллы с показателем преломления  $n_m$  меньше 1.536, соответствующим гипсу. Сушка кристаллов при 200° дала 1.64%  $H_2O$ . При концентрации  $P_2O_5$  — 19.6% через 13 суток микроскопия обнаружила смесь гипса с ангидритом, анализом найдено 7.71%  $H_2O$ , а через 19 суток оставалось еще 2.04%  $H_2O$ . В опыте с раствором концентрации 12.75%  $P_2O_5$  через 78 суток содержание воды в осадке составляло 1.95%, т. е. было несколько больше, нежели через 10 суток при концентрации  $P_2O_5$  — 30%.

Наконец, при низких концентрациях  $P_2O_5$  обезвоживание гипса до ангидрита требует огромных промежутков времени. При непрерывном перемешивании гипса с растворами фосфорной кислоты, содержащими от 1 до 4%  $P_2O_5$ , в течение 5 месяцев 20 дней ни микроскопическим наблюдением, ни рефрактометрически, ни аналитически не было обнаружено превращения гипса в ангидрит.

Скорость непосредственного превращения полугидрата в ангидрит при содержании в растворе 35%  $P_2O_5$  и выше также зависит от концентрации фосфорной кислоты, причем с увеличением последней растет и скорость превращения. Например при 35%  $P_2O_5$  через 5 суток содержание воды в осадке составляло 4.17%, а через 10 суток — 1.42%. Между тем при 40%  $P_2O_5$  уже через 2 суток в осадке было 3.56%  $H_2O$ , а через 6 суток — 0.83%  $H_2O$ . Еще скорее протекал процесс при концентрации  $P_2O_5$  — 60%. Через 9 часов осадок содержал только 1.87%  $H_2O$ , а через 16 часов — 0.49%  $H_2O$ .

Здесь следует отметить, что ни в одном из опытов мы не наблюдали полного обезвоживания до ангидрита. В ряде случаев, где наблюдение над гидратацией проводилось достаточно долго, было замечено, что по достижении определенного процента  $H_2O$  в осадке дальнейшее обезвоживание практически прекращалось. В качестве иллюстрации укажем на опыт с фосфорной кислотой концентрации 60%  $P_2O_5$ . Через 42 часа осадок содержал 0.3%  $H_2O$ , через 66 часов — те же 0.3%  $H_2O$ .

Более детальное изучение кинетики превращений кристаллогидратов сульфата кальция, проведенное нами, будет освещено в отдельном сообщении.

### Скрытые периоды превращения

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные позволяют отметить одну характерную особенность в ходе превращений. После образования той или иной метастабильной фазы превращение ее наступает не сразу, а лишь по прошествии более или менее продолжительного времени, в течение которого она остается без видимых изменений. Это положение иллюстрируется, например, опытом с раствором, содержащим 35%  $P_2O_5$ . Выпавший первоначально полу-гидрат сохранялся на дне около 2 суток, после чего началось постепенное его превращение в ангидрит. В другом опыте, где концентрация фосфорной кислоты в растворе была 19.6%  $P_2O_5$ , после полной гидратации за несколько часов полу-гидрата до гипса, последний очень долго не обнаруживал никаких изменений. Лишь по истечении 8 суток началось постепенное обезвоживание его до ангидрита. Такой же характер имеет и ход превращения полу-гидрата в гипс, как это можно видеть в опыте с раствором концентрации 25%  $P_2O_5$ . Здесь в течение почти часа на дне сохранялся полу-гидрат, который затем начал превращаться в гипс.

Таким образом отдельные процессы (например оводнение полу-гидрата до гипса и следующее за ним обезвоживание до ангидрита) не накладываются друг на друга во времени. Схематически картина происходящих последовательно явлений изображена на рис. 4.

В пределах 0—30%  $P_2O_5$  первоначально выпавший полу-гидрат в течение некоторого времени остается относительно стабильным (горизонтальный участок *ab*). Далее по кривой *bc* проходит гидратация до гипса. Горизонтальный отрезок *cd* отвечает времени относительной стабильности гипса. По кривой *de* происходит дегидратация гипса до ангидрита.

При концентрациях  $P_2O_5$  выше 35% время относительной стабильности осажденного полу-гидрата изображается отрезком *kl* и дальнейшая дегидратация до ангидрита — кривой *lm*.

Горизонтальные отрезки на кривых превращения аналогичны соответствующим отрезкам кривых кристаллизаций веществ из пересыщенных растворов. В этом последнем случае после более или менее длительного периода накопления зародышей кристаллизующейся фазы, который обычно обозначается как „скрытый период кристаллизации“, наступает осаждение вещества из раствора. Аналогия здесь имеет, по видимому, не только формальный характер; при превращении твердых фаз в присутствии насыщенного раствора новая фаза кристаллизуется из последнего, а ранее выпавшая растворяется. Иными словами, превращение фаз идет через посредство раствора.

Сказанное находится в соответствии с общеизвестным положением о более высокой растворимости метастабильных фаз по сравнению со стабильными. Раствор, насыщенный по отношению к метастабильной фазе, пересыщен по отношению к стабильной. Отсюда — кристаллизация последней из раствора, влекущая за собой растворение метастабильной фазы.

Таким образом можно полагать, что горизонтальные участки на кривых превращения, подобно таким же участкам на кривых кристаллизации, отвечают времени накопления зародышей относительно более стабильной фазы перед началом ее осаждения из раствора. В дальнейшем эти участки будут обозначаться, как „скрытые периоды превращения“.

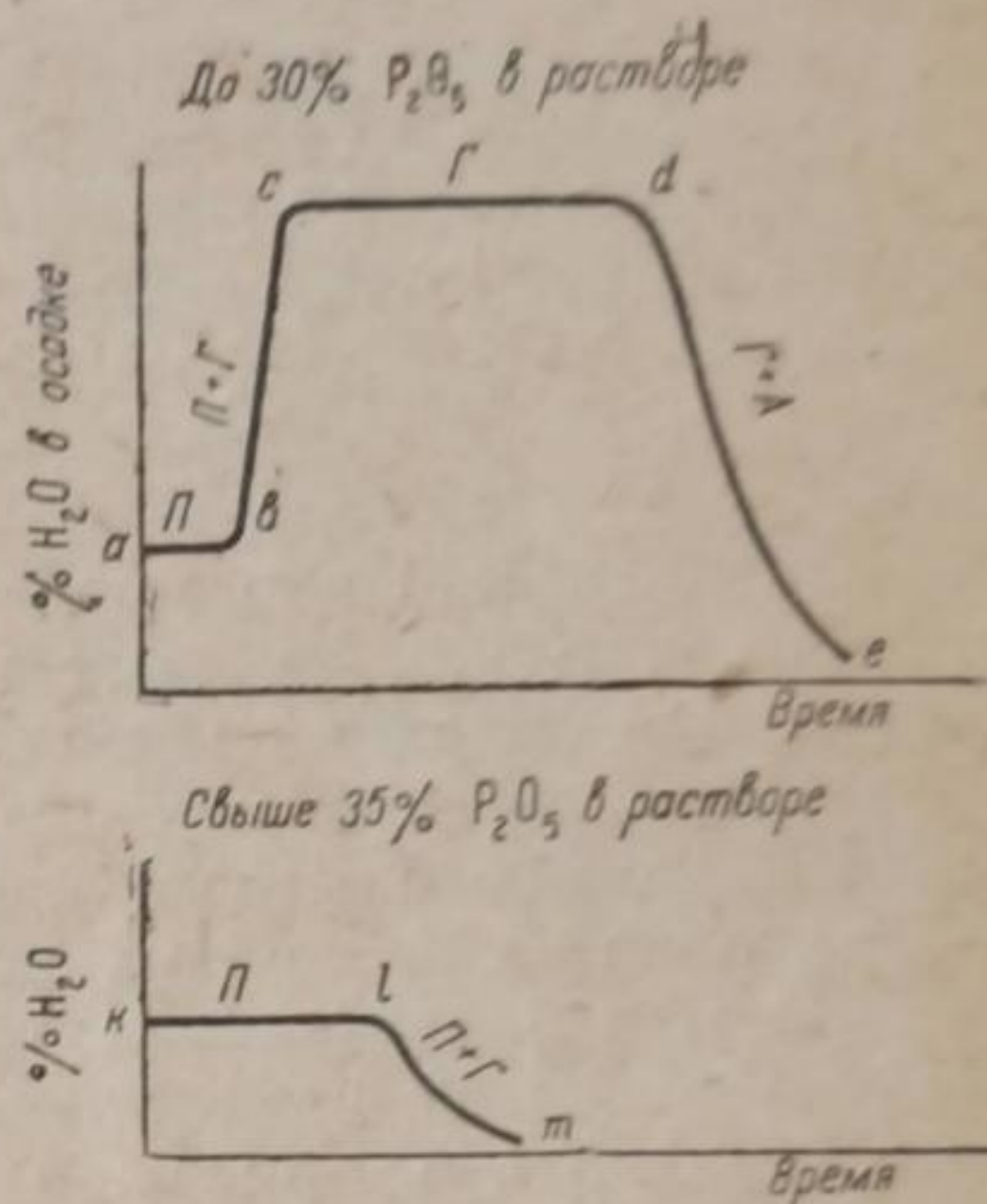
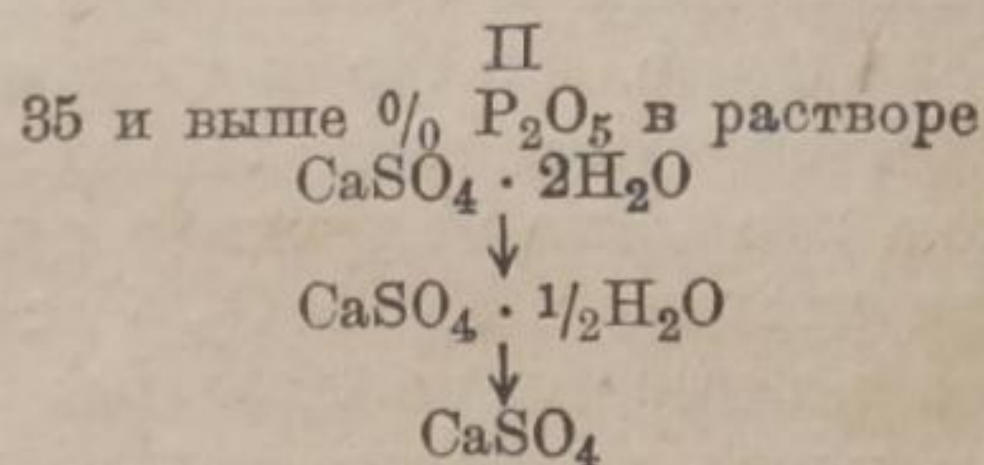
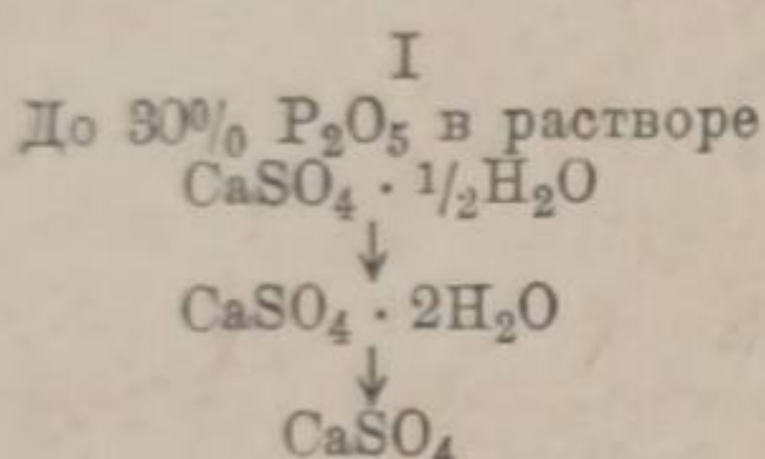


Рис. 4.  
Схема превращений кристаллогидратов сульфата кальция.

## Об относительной стабильности различных форм сульфата кальция

Наблюдаемые явления находятся в согласии с „правилом ступеней“ Оствальда, гласящим, что в самопроизвольно протекающих процессах система достигает конечного равновесия, проходя последовательно через ряд менее устойчивых равновесий. Различный характер превращений первоначально выпавшего полугидрата до стабильного ангидрита в различных областях фосфорной кислоты можно с этой точки зрения объяснить изменением относительной метастабильности фаз в зависимости от условий. Исходя из изложенных опытных данных, можно написать для температуры  $80^\circ$  следующие ряды в порядке возрастающей стабильности:



Непосредственного перехода гипса в полугидрат в изложенных выше опытах мы не наблюдали, так как в качестве первой фазы из пересыщенных растворов всегда выпадал полугидрат.

Чтобы подтвердить схему превращений, отвечающих ряду II, мы поставили несколько опытов, в которых гипс перемешивался в термостате при  $80^\circ$  с фосфорной кислотой различных концентраций.

Опыты проведены с обычным продажным гипсом. Из опасения, что последний может вести себя иначе, чем свежесажженный, мы проследили его поведение не только при концентрациях  $\text{P}_2\text{O}_5$  выше  $35\%$ , но и при  $25\% \text{P}_2\text{O}_5$ , где превращения следуют ряду I.

Результаты, отраженные в табл. 2, указывают на полное соответствие наблюдаемых превращений с изложенными предпосылками. В опыте с  $25\% \text{P}_2\text{O}_5$  обезвоживание гипса до стабильного ангидрита шло непосредственно, а в опытах с  $40$  и  $44.5\% \text{P}_2\text{O}_5$  — через промежуточную дегидратацию до полугидрата.

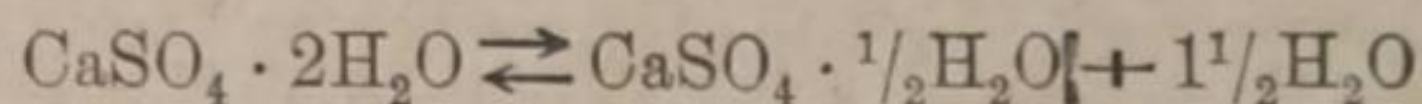
ТАБЛИЦА 2

Превращения гипса в присутствии водных растворов фосфорной кислоты

% $\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе	Время перемешивания	% $\text{H}_2\text{O}$ в осадке	Микроскопия	Рефрактометрия
25.00	3 суток	21.02	Г	Г
	6 суток	14.82	Г + А	Г + А
40.01	30 мин.	20.54	Г	Г
	1 ч. 30 мин.	6.07	II	II
	4 ч. 30 мин.	6.13	—	—
	1 сутки	5.70	Разрушающ. II	—
44.46	30 мин.	19.80	Г, изредка попадаетея	—
	45 мин.	—	II Г + II	Г + II

Мы не исследовали поведения полугидрата в присутствии растворов, содержащих от 30 до 35%  $P_2O_5$ . Тем не менее накопленный опытный материал позволяет предвидеть, что в этих концентрационных границах существует узловая точка равной относительной стабильности полугидрата и гипса. В этой точке как полугидрат, так и гипс, приведенные в контакт с раствором фосфорной кислоты соответствующей концентрации, непосредственно превращаются в стабильный ангидрит. Как показывает анализ опытных данных табл. 1 и 2, превращения в узловой точке идут довольно медленно, требуя времени порядка многих суток.

Очевидно, упругость пара раствора в узловой точке должна быть равна равновесной упругости диссоциации для обратимой системы:



Поэтому положение этой точки на диаграмме растворимости может быть вычислено на основании тензиметрических данных. Для такого вычисления в нашем распоряжении имеются, с одной стороны, данные Вант-Гоффа<sup>5</sup> по упругостям диссоциации различных кристаллогидратов сульфата кальция и, с другой стороны, определения упругости пара водных растворов фосфорной кислоты при различных температурах И. А. Каблукова и К. И. Загвоздкина.<sup>6</sup> С достаточной степенью точности можно принять, что насыщенный сульфатом кальция раствор фосфорной кислоты имеет упругость пара, равную той, которую обнаруживает чистый водный раствор фосфорной кислоты такой же концентрации. Основанием для такого допущения служит малая растворимость сульфата кальция.

По Вант-Гоффу равновесная упругость диссоциации в системе: гипс  $\rightleftharpoons$  полугидрат при 80° равна 272 мм. Этой упругостью обладает по И. А. Каблукову и К. И. Загвоздкину раствор, содержащий 33,3%  $P_2O_5$ . Следовательно, этот раствор и отвечает узловой точке, в которой степень стабильности обеих фаз одинакова. Растворы с меньшей концентрацией  $P_2O_5$ , обладающие более высокой упругостью пара, будут оводнять полугидрат до гипса, а с большей концентрацией  $P_2O_5$ , значит, с меньшей упругостью пара, — обезвоживать гипс до полугидрата.

В соответствии с тем, что относительно более стабильная фаза обладает меньшей растворимостью, следует ожидать, что в пределах концентраций фосфорной кислоты до узловой точки наибольшей растворимостью будет обладать полугидрат, меньшей растворимостью — гипс и, наконец, минимальной растворимостью — ангидрит. При концентрациях фосфорной кислоты больше той, которая отвечает узловой точке, последовательность растворимостей в порядке убывания должна представиться так: гипс, полугидрат, ангидрит. В узловой точке растворимости полугидрата и гипса должны быть равны, а ангидрита — попрежнему меньше. Отсюда можно предвидеть относительное положение кривых растворимостей всех трех кристаллогидратов в фосфорной кислоте. Кривая ангидрита на всем протяжении диаграммы занимает самое низкое положение, не пересекаясь с другими кривыми. Кривые полугидрата и гипса пересекаются между собой в узловой точке, причем до последней среднее положение занимает кривая гипса, а после — полугидрата. Непосредственное определение этих кривых, полностью подтвердившее этот прогноз, будет освещено в следующем сообщении.

#### Краткие выводы

1. Показано, что при 80° взаимодействие фосфорнокислых растворов окиси кальция, содержащих до 64%  $P_2O_5$ , с серной кислотой приводит к осаждению сульфата кальция в форме полугидрата. Эти наблюдения подтверждены как химическим анализом, так и микроскопическим, рефрактометрическим и рентгеновским методами.

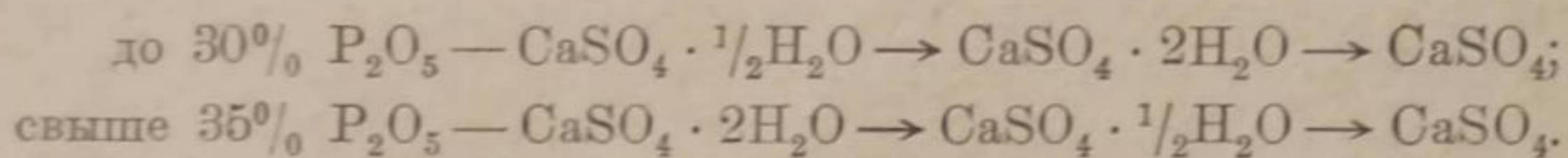
2. При дальнейшем контакте с фосфорнокислым раствором первоначально выпавший полугидрат претерпевает ряд превращений, характер и скорость которых зависит от концентрации фосфорной кислоты.

3. При температуре  $80^\circ$  и концентрациях фосфорной кислоты до  $30\%$   $P_2O_5$  наблюдается, что полугидрат оводняется до гипса, а затем обезвоживается до стабильного ангидрита. Скорость оводнения до гипса тем меньше, чем выше концентрация  $P_2O_5$ . Скорость дегидратации гипса до стабильного ангидрита растет с увеличением концентрации  $P_2O_5$ .

4. При температуре  $80^\circ$  и концентрациях фосфорной кислоты 35 и выше процентов  $P_2O_5$  первоначально выпавший полугидрат непосредственно превращается в стабильный ангидрит. Это превращение идет тем быстрее, чем выше концентрация  $P_2O_5$  в растворе.

5. Отдельные превращения не накладываются друг на друга во времени. На кривых скоростей превращений отмечаются горизонтальные участки, отвечающие „скрытым периодам превращения“. В этих областях осадок, состоящий из одной формы сульфата кальция, в течение некоторого промежутка времени остается неизменным. „Скрытые периоды превращения“ аналогичны скрытым периодам кристаллизации веществ из пересыщенных растворов. Эту аналогию можно объяснить, если учесть, что превращение метастабильной фазы в относительно более стабильную в присутствии раствора идет не непосредственно, а через раствор.

6. В порядке возрастающей стабильности различные кристаллогидраты сульфата кальция при  $80^\circ$  могут быть расположены в следующие ряды:



Оба ряда подтверждены экспериментально.

7. В границах  $30—35\%$   $P_2O_5$  должна существовать узловая точка, в которой степень стабильности полугидрата и гипса равна. В этой точке должны пересекаться кривые растворимостей обоих кристаллогидратов. При меньших сравнительно с узловой точкой концентрациях  $P_2O_5$  наиболее высокое положение будет занимать кривая растворимости полугидрата, а при больших — гипса. Кривая растворимости ангидрита как единственной стабильной фазы при  $80^\circ$  должна занимать самое низкое положение и не пересекаться с другими кривыми.

8. Исходя из имеющихся в литературе тензиметрических данных, вычислено, что раствор, отвечающий узловой точке, в которой степень стабильности гипса и полугидрата одинакова, содержит около  $35.3\%$   $P_2O_5$ .

Авторы выражают благодарность почетному академику И. А. Каблукову за внимание к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Белополюский, А. А. Таперова, М. Т. Серебренникова, М. Н. Шульгина. Ж. Хим. Пр., № 7 и № 9 (1937); А. П. Белополюский, А. А. Таперова. Ж. Хим. Пр., № 3 (1938); Обзор исследовательских работ НИУИФ (1934 и 1935 гг.). Тр. НИУИФ, вып. 132 (1935) и вып. 134 (1936). Л. ОНТИ, Химтеорет. — 2. А. Н. Винчелл. Оптика и микроскопия искусственных минералов. Л., Гостеххимиздат, 1933. — 3. См. сообщение I, Ж. Хим. Пр., № 7 (1936). — 4. А. П. Белополюский, А. А. Таперова, М. Т. Серебренникова, М. Н. Шульгина. Ж. Хим. Пр., № 9 (1937). — 5. Вант-Гофф. Исследование условий образования океанических соляных отложений. Л., ОНТИ (1936). — 6. И. А. Каблуков, К. И. Загвоздкин. Тр. НИУИФ, вып. 110 (1933).

Поступило в Редакцию  
16 сентября 1938 г.

## ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DANS LE DOMAINE DU TRAITEMENT DES PHOSPHATES PAR L'ACIDE SULFURIQUE

A. P. Belopolskij, A. A. Taperova et M. N. Chulgina

1. Il est démontré qu'à la température de 80° la réaction des solutions de phosphate de calcium à teneur jusqu'à 64% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec l'acide sulfurique détermine la précipitation du sulfate de calcium en forme de demi-hydrate. Ces observations ont été confirmées par l'analyse chimique ainsi que par les méthodes microscopique, réactométrique et celle de Roentgen.

2. Lors du contact ultérieur avec une solution phosphatée le demi-hydrate précipité initialement subit une série de transformations dont le caractère et la vitesse dépendent des concentrations de l'acide phosphorique.

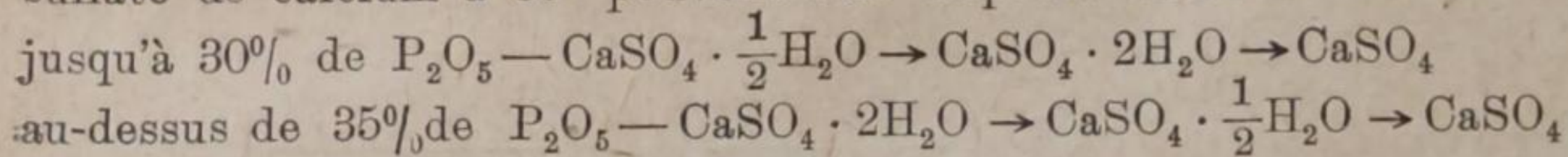
2. À la température de 80° et aux concentrations de l'acide phosphorique jusqu'à 30% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on a observé que le demi-hydrate est hydraté jusqu'au gypse et qu'il est ensuite déshydraté jusqu'à l'anhydrite stable. La vitesse de l'hydrogénation jusqu'au gypse est d'autant plus petite que la concentration de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est plus haute. La vitesse de la déshydrogénation du gypse jusqu'à l'anhydrite stable croît avec le rehaussement de la concentration de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

4. À la température de 80° et aux concentrations de l'acide phosphorique de 35% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et plus le demi-hydrate initialement précipité se transforme directement en anhydrite stable. Cette transformation se produit d'autant plus vite que la concentration de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la solution est plus haute.

5. Les transformations individuelles ne coïncident pas. On distingue sur les courbes de vitesses des transformations des régions horizontales qui correspondent aux „périodes latentes des transformations“. Dans ces régions le précipité composé d'une forme de sulfate de calcium reste constant pendant une certaine période de temps.

Les „périodes latentes de la transformation“ sont analogues aux périodes latentes de la cristallisation des substances des solutions sursaturées. Cette analogie peut être expliquée si l'on tient compte de ce que la transformation de la phase métastable en une phase relativement plus stable en présence de la solution n'a pas lieu directement, mais à travers la solution.

6. Dans l'ordre de stabilité croissante les différents cristaallohydrates du sulfate de calcium à 80° peuvent être disposés en séries suivantes:



Ces deux séries sont confirmées expérimentalement.

7. Dans les limites de 30 à 35% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> il doit y avoir un point nodal dans lequel le degré de stabilité du demi-hydrate et du gypse est égal. Les courbes de solubilité des deux cristaallohydrates doivent s'intersecter dans ce point. En région des concentrations de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> moins grandes que celle du point nodal la plus haute position est occupée par la courbe de solubilité du demi-hydrate et à des concentrations plus hautes — par celle du gypse. La courbe de solubilité de l'anhydrite, comme d'une phase stable unique à 80°, doit occuper la plus basse position et ne pas s'intersecter avec les autres courbes.

8. En se basant sur les données tensimétriques qu'on trouve dans la littérature, on a calculé que la solution qui correspond au point nodal dans lequel le degré de stabilité du gypse et celui du demi-hydrate sont les mêmes, contient 33.3% environ de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



СИСТЕМА  $\text{NO} - \text{NO}_2$  УПРУГОСТЬ ПАРА СМЕСЕЙ

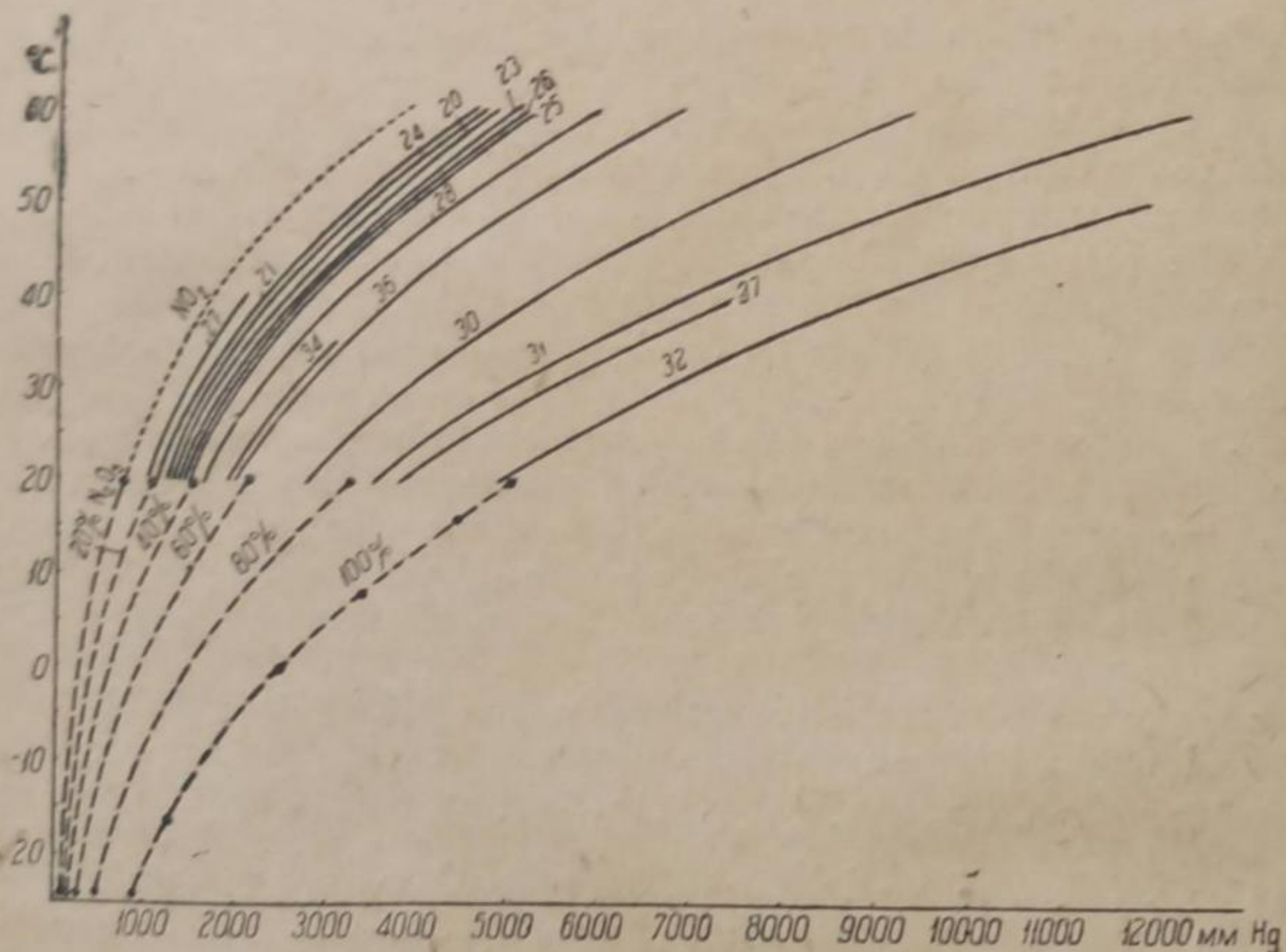
Д. А. Энштейн и Л. А. Чиркова

Упругость пара двуокиси азота определялась многими исследователями. Сюда относятся: Рамзай и Юнг,<sup>1</sup> Шеффер и Тройб,<sup>2</sup> Митташ,<sup>3</sup> Кусс и Шлюхтер.<sup>3</sup> Результаты работы последних приведены на рис. 1.

Окись азота реагирует с двуокисью азота с образованием трехокиси азота ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ).

Согласно наблюдениям Витторфа<sup>4</sup> окись азота не растворяется в азотистом ангидриде, т. е., в двуокиси азота максимально растворяется 50 молярных процентов  $\text{NO}$ .

Упругость пара раствора  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  изучали Бом и Роберт,<sup>5</sup> Пёрчель и Чизмен.<sup>6</sup> Последние определили упругость пара для температур от 200 до 280° К. Бом и Роберт нашли упругость пара растворов при температурах от -24 до +20°. Их результаты представлены нами на рис. 1.

Рис. 1. Упругость пара смесей  $\text{NO} - \text{NO}_2$ 

--- данные Бом и Роберта  
 ..... данные Митташа и Кусса

— наши данные  
 (над кривыми №№ опытов)

Упругости пара этих растворов при температурах выше 20° не изучены, и мы провели соответствующие исследования.

## Методика исследования

Двуокись азота получалась окислением окиси азота кислородом, окижением и перегонкой в токе кислорода. Окись азота получалась нами взаимодействием нитрита натрия с серной кислотой. Полученная окись азота очищалась серной кислотой и пятиокисью фосфора.

Необходимые для исследования растворы получались растворением газообразной окиси азота в охлажденной двуокиси азота.

Полученные растворы анализировались по способу, описанному ниже. Определялась температура начала кристаллизации, затем раствор переносился в прибор, предназначенный для определения упругости пара. Прибор состоит из пробирки, выточенной из хромоникелевой стали. Пробирка по верхнему краю снабжена нарезкой для присоединения вентиля. Вентиль выполнен также из хромоникелевой стали. К вентилю присоединяется U-образная трубка, на второй конец которой навинчен манометр.

U-образная трубка предварительно заполнялась вазелиновым маслом, обработанным окислами азота. Манометры были проверены в Палате мер и весов. Применялись манометры до 6 и 12 атм с ценой деления соответственно 0.1 и 0.2 атм. Испытуемый раствор сжатым воздухом передавлялся в стальную пробирку, погруженную в охлаждающую смесь, после чего пробирка соединялась с прибором при закрытом вентилю.

Стальная пробирка погружалась в водяную баню и подогревалась до 20°, после чего вентиль открывался и начиналось измерение давления. Давление отсчитывалось через каждые 5° до температуры 70°.

Показания термометра и манометра исправлялись в соответствии с таблицей поправок.

Для анализа раствора применена следующая методика: раствор для анализа забирается в ампулку (0.01—0.03 г.). Колба емкостью около 250 мл заполняется до пробки 150 мл 0.1 н. раствора перманганата, подкисленного 75 мл 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В пробку вставлена U-образно изогнутая стеклянная трубка с шариком. Через трубку пропущена платиновая проволока. Кончик ампулки соединяется с платиновой проволокой, ампулка погружается в колбу, колба закрывается пробкой, переворачивается вверх дном, после чего подтягиванием проволоки отламывается кончик ампулки.

Благодаря такому устройству раствор реагирует с перманганатом в отсутствии воздуха. Раствор перманганата переносился в мерную колбу на 300 мл, и им оттитровывалось отмеренное количество 0.1 н. щавелевой кислоты.

Результаты вычислены по формуле:

весов. % NO<sub>2</sub> = 127.8  $(1 - \frac{10m}{g})$ , где  $g$  — навеска,  $m$  — число эквивалентов израсходованного KMnO<sub>4</sub>.

### Результаты исследования

Всего проведено 34 опыта, состав растворов по содержанию растворенного NO варьировался от 5 до 38% весовых. После внесения поправок результаты измерений сглажены путем вычисления разностей первого и второго порядка. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, где приведены также данные Миттша, Кусса и Шлюхтера для чистого NO<sub>2</sub> и Бома и Роберта для смесей NO и NO<sub>2</sub>.

Процент N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, внесенный в таблицу, определен по давлению смеси при 20°, по кривой состав—давление, построенной по данным Бома и Роберта. Термический анализ дал близкие к тензиметрическим значения.

Результаты, полученные химическим анализом, как правило, превышают результаты, полученные термическим и тензиметрическим анализами (табл. 1).

### Выводы

1. Упругость пара растворов NO—NO<sub>2</sub> определена рядом исследователей при температурах до 20°.
2. Авторами определена упругость пара этих растворов при температурах от 20 до 60°.

ТАБЛИЦА 1

Упругость пара смеси NO—NO<sub>2</sub> в мм Hg

№ опыта	Весов. %	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
27	18.8	1010	1180	1480	1750	2130	—	—	—	—
21	23.2	1120	1295	1560	1905	2320	2795	3380	3925	4580
24	26.8	1200	1380	1650	2000	2420	2900	3440	4040	4700
20	29.4	1270	1470	1760	2130	2570	3070	3630	4250	4930
23	32.2	1340	1565	1870	2255	2710	3225	3800	4435	5130
26	34.0	1380	1600	1910	2300	2760	3280	3860	4500	5200
25	35.6	1420	1645	1960	2355	2820	3345	3930	4575	5280
28	43.6	1620	1860	2210	2650	3170	3760	4420	5150	5930
34	52.0	1860	2160	2570	3080	3680	4360	5120	5960	6880
36	56.4	2000	2280	2660	3130	—	—	—	—	—
30	71.6	2740	3210	3800	4500	5300	6190	7170	8240	9400
31	82.8	3460	4110	4900	5830	6880	8060	9370	10810	12380
37	86.2	3750	4500	5370	6340	7400	—	—	—	—
32	98.4	4860	5700	6690	7820	9080	10460	11960	—	—

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsay and Joung. Phil. Trans., 177, 109 (1886).—2. Scheffer und Treub. Z. phys. Ch., 81, 318 (1912).—3. Mittasch, Kuss und Schluchter. Z. anorg. Ch., 159, 32 (1926).—4. Wittorf. Z. anorg. Ch., 41, 85 (1904).—5. Baume et Kobert. C. r., 169, 968 (1919).—6. Purcell and Cheesman. J. Ch. Soc., 826 (1932).

Поступило в Редакцию  
9 августа 1938 г.

LE SYSTÈME NO—NO<sub>2</sub>. LA DENSITÉ, DE LA VAPEUR DES MÉLANGES  
D. A. Epstein et L. A. Čirkova

1. La densité des vapeurs des solutions de NO—NO<sub>2</sub> est déterminée par quelques investigateurs à des températures jusqu'à 20°.  
2. Les auteurs ont déterminé la densité des vapeurs de ces solutions à des températures de 20 à 60°.

## ЛЕТУЧЕСТЬ СОЛЕЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

И. И. Искольдский

## I. Введение

Летучесть солей с водяным паром имеет большое значение в промышленности и в природе.

Известны случаи, когда останавливались турбины электростанций, так как на лопатках откладывались толстым слоем электролиты, содержащиеся в воде и уносимые паром. Вопрос о причинах солевого уноса под повышенным давлением подвергался исследованию со стороны Форкауфа,<sup>1</sup> Штрауба, Блинова, Прохорова.

Однако до сих пор не имеется экспериментальных данных, разъясняющих физико-химию процесса уноса солей.

В задачи настоящего исследования входило выяснение причин уноса, а также разработка способов очистки пара от летучих электролитов.

Те явления, с которыми мы столкнулись в данной работе, имеют значение и в жизни природы.

В. Гиббс,<sup>2</sup> рассматривающий нижние слои атмосферы как огромный аэрозоль, вполне правильно замечает, что в атмосфере содержатся дисперсные капельки воды, имеющие электрические заряды за счет химических примесей, образующихся в атмосфере (например  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ ). Проведенные нами исследования показали, что целый ряд солей летит с водяным паром в виде дисперсных капелек растворов.

Таким образом заряд водных дисперсий (облака), содержащихся в атмосфере, очевидно, определяется также и химическим составом воды рек, морей и океанов.

Открытое нами и экспериментально подтвержденное явление уноса солей при  $100^\circ$  и обычном атмосферном давлении в основном имеет следующую механику: при переходе жидкости в пар образовавшимся пузырькам пара предстоит при своем выходе на поверхность преодолеть пленку поверхностного слоя, где действуют силы натяжения. При каждом таком разрыве поверхностного слоя некоторая незначительная часть жидкости механически выбрасывается вверх. Количество захваченной жидкости, ее пространственный размер (дисперсность), вероятно, зависят от скорости парообразования и поверхностного натяжения раствора.

Как в насыщенном, так и в перегретом паре могут содержаться дисперсные капельки воды.

По исследованиям Дюфура<sup>3</sup> очень мелкие капельки воды могут быть нагреты до  $150^\circ$  и выше, не превращаясь в пар. Таким образом вполне возможно существование в паре перегретых капелек жидкости.

По нашим представлениям водяной пар представляет собой систему, состоящую: а) из собственно водяного пара (х. ч. растворителя); б) воздуха; в) капелек воды (раствора электролитов).

Еще в XIX столетии Ленар<sup>4</sup> установил, что струя пара, ударяясь об изолированную металлическую пластинку, сообщает пластинке заряд, делая в то же время окружающий ее пар отрицательно заряженным.

Наши опыты показали, что не только пар, но и содержащиеся в нем капельки воды электрически заряжены, и знак электрического заряда капель зависит от химического состава растворенных в воде электролитов.

## II. Экспериментальное исследование

В качестве экспериментальной методики для подтверждения летучести солей нами было применено исследование электропроводности конденсатов воды, получаемых при перегонке.

От определения солей методом количественного анализа в отгонах мы отказались, так как нам бы пришлось организовать для предварительной концентрации растворов целую „выпарную фабрику“.

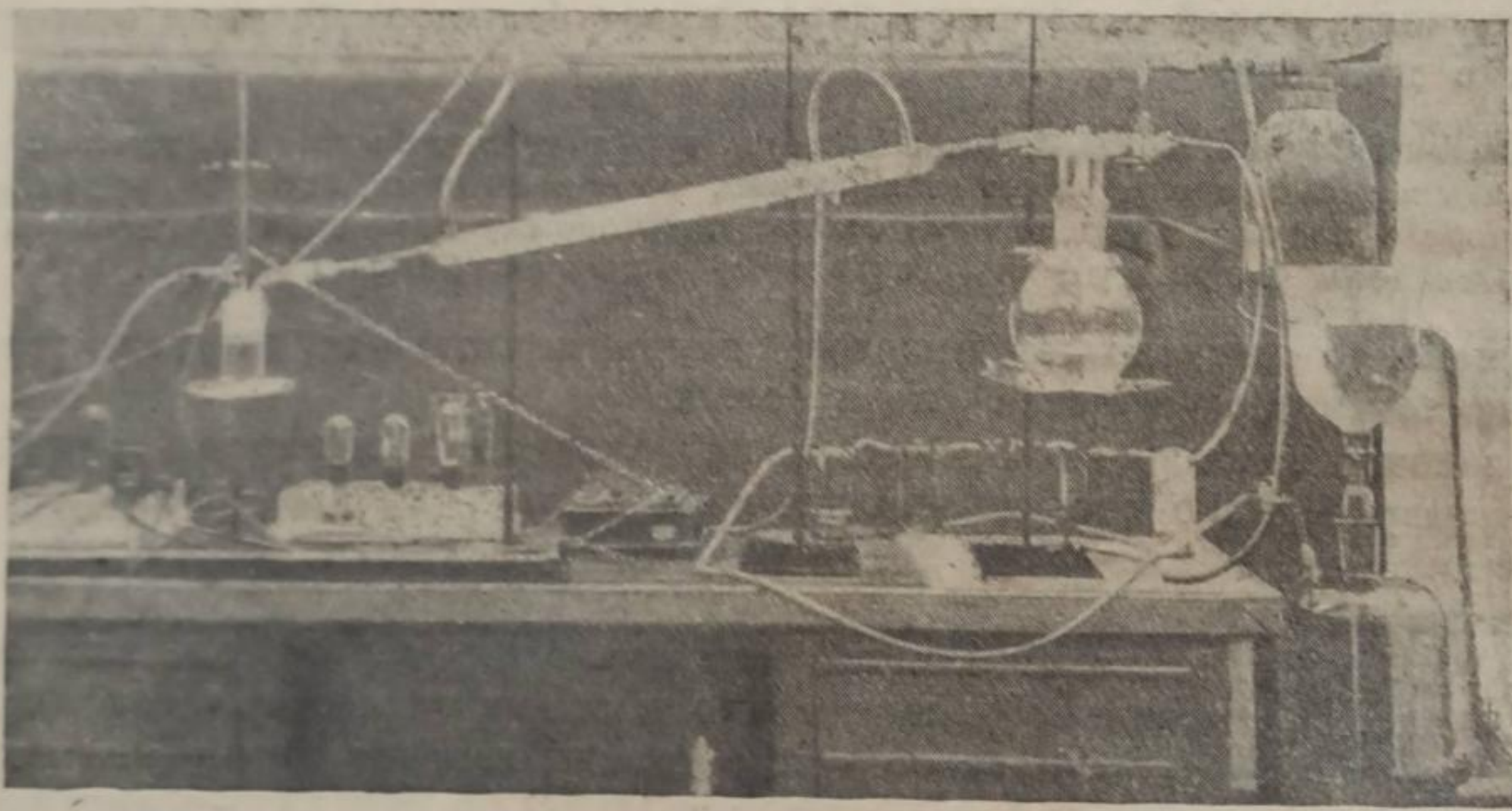


Рис. 1. Установка для перегонки воды и определения электропроводности конденсата.

Можно было применить количественный спектральный анализ, однако и здесь в ряде случаев пришлось бы упаривать растворы, да и процент ошибки для столь низких концентраций был бы значителен. Вот почему в основу исследования положен первый принцип.

Установка для получения конденсата при перегонке воды, содержащей примеси электролитов, состояла из круглодонной колбы стекла „пирекс“, закрытой пришлифованной пробкой с двумя отводами. Один из отводов соединял колбу с газометром, наполненным азотом, другой отвод сообщался с кварцевым холодильником, в свою очередь соединенным с кварцевым сосудом для измерения электропроводности.

Конденсат из холодильника собирался в кварцевый сосуд, в котором производилось измерение электропроводности.

Сосуд имел крышку с двумя впаянными платиновыми электродами и отводную трубку с водяным затвором, при помощи которого прибор был изолирован от внешней атмосферы.

Весь процесс перегонки воды производился в атмосфере азота.

Газ предварительно очищался пропусканием через растворы  $Pb(CH_3COO)_2$ ,  $NaOH$ , пирогаллола и колонку с  $CaCl_2$ .

Перед каждым опытом из колбы, холодильника, сосуда для измерения электропроводности азотом вытеснялся весь объем воздуха, после чего прекращался ток газа и начинался обогрев колбы с раствором.

Общее количество раствора составляло 500 мл, объем получаемого конденсата во всех опытах составлял 100 мл. Установка для определения электро-

проводности, построенная по схеме УСГ-2, в своей основе имела катодные лампы СО-118 и ВО-116, трансформаторы, телефон, мостик, магазин сопротивлений. Она питалась от сети переменного городского тока.

Перегонка воды была выдержана во времени, температура измерялась при помощи двух термометров как в пару, так и в кипящей жидкости. Приводим снимок установки (рис. 1) и схему прибора измерения электропроводности (рис. 2).

Для приготовления растворов применялась дважды дистиллированная вода, степень чистоты которой контролировалась по электропроводности. Применяемые при изготовлении растворов соли представляли собой химически чистые препараты.

Растворы, подвергаемые перегонке, анализировались на содержание солей обычным аналитическим путем. Опыты многократно проверялись.

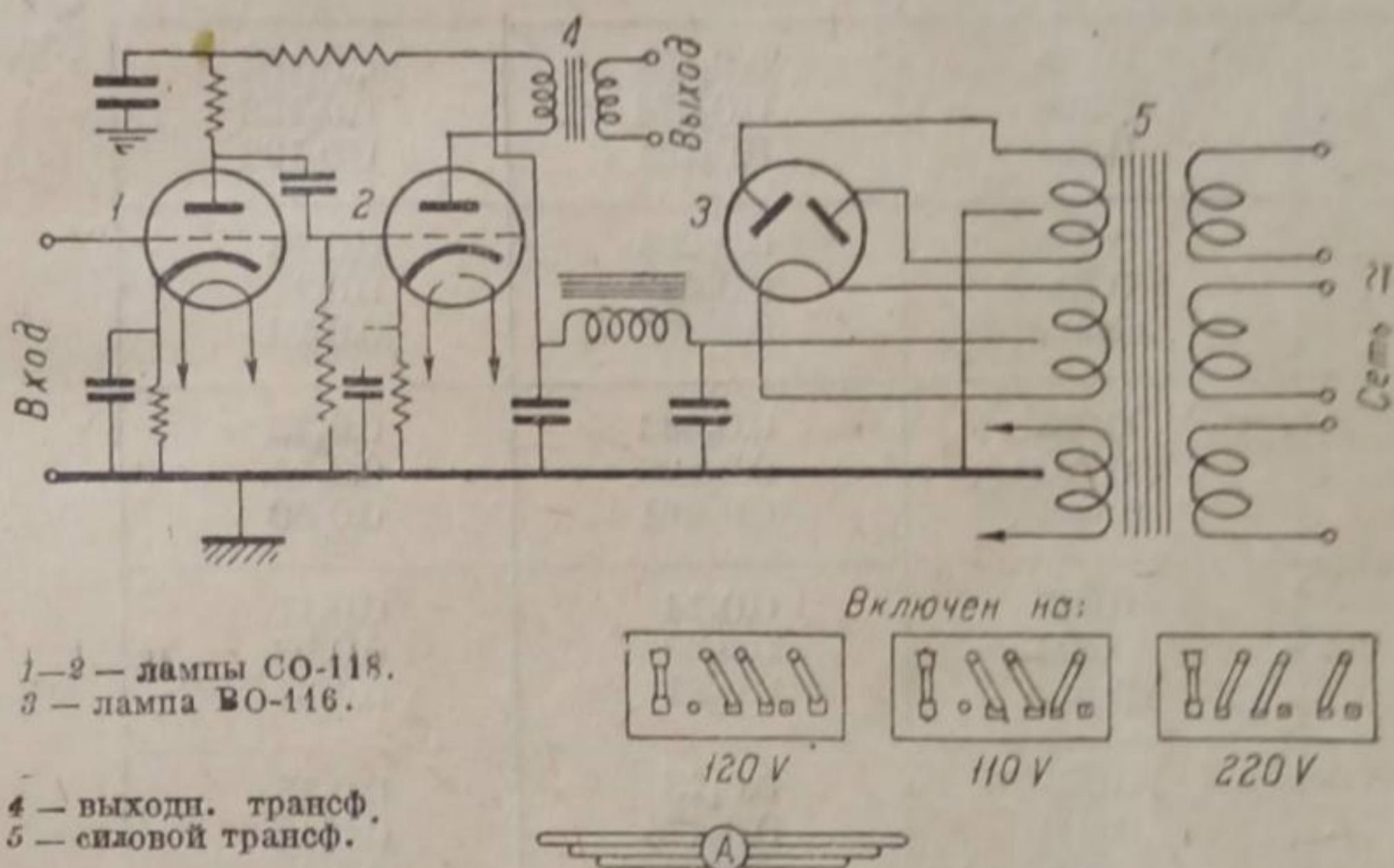


Рис. 2. Схема прибора определения электропроводности (схема—УСГ-2)

В табл. 1 (стр. 20) приведены экспериментальные данные о летучести солей. Те практические задачи, которые преследовались в настоящей работе, заставили нас применить фильтры, наполненные битым кварцевым стеклом или металлическими стружками Fe, Al, Cu, для выяснения вопроса, не очищается ли пар от взвешенных в нем солей. Вот почему на пути движения пара в холодильник ставился стеклянный U-образный фильтр с наполнителем.\* Сопоставляя электропроводность конденсата, полученного без применения фильтра с электропроводностью конденсата, полученного при пропускании пара через фильтр, мы делали выводы о степени очистки пара. Фильтр погружался в глицириновую баню, нагретую до 150°, во избежание конденсации пара на поверхностях фильтра. Дисперсные капли при своем движении через слой наполнителя вели себя по-разному в зависимости от того, что представлял собой наполнитель (табл. 2, стр. 21).

Из примененных поверхностей мы имеем положительно заряженные поверхности металлов и отрицательно заряженную поверхность кварца.

На алюминии отложение солей идет лучше, чем на меди и железе, так как его поверхность покрыта сплошной окисной пленкой (— заряд), в то время как таковая пленка на Cu и Fe не представляет сплошного компактного слоя, и через нее более легко проявляются металлические свойства железа и меди.

\* Фильтр изготовлен из стекла „пирекс“. Общее количество Al соответствовало 48 г, а кварца 50 г.

ТАБЛИЦА 1

Летучесть солей с водяным паром при нормальном атмосферном давлении и 100°

Соль	Концентрация в исходном растворе г/л	Удельная электропроводность		Примечание
		исходный раствор	конденсат	
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 160	0.0 <sub>5</sub> 127	В этой таблице, как и в последующих, концентрации солей даны по CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O. Для сравнения с солями взята также щелочь NaOH.
	0.100	0.0 <sub>4</sub> 536	0.0 <sub>5</sub> 216	
	0.884	0.0 <sub>8</sub> 360	0.0 <sub>5</sub> 605	
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 343	0.0 <sub>5</sub> 137	
	0.700	0.0 <sub>8</sub> 199	0.0 <sub>5</sub> 130	
	г/эв.	0.0 <sub>1</sub> 132	0.0 <sub>5</sub> 352	
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 129	0.0 <sub>5</sub> 104	
	0.100	0.0 <sub>4</sub> 474	0.0 <sub>5</sub> 153	
	0.503	0.0 <sub>8</sub> 161	0.0 <sub>5</sub> 192	
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>8</sub> 234	0.0 <sub>5</sub> 13	
	0.700	0.0 <sub>3</sub> 367	0.0 <sub>5</sub> 11	
	г/эв.	0.0 <sub>1</sub> 391	0.0 <sub>5</sub> 26	
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 650	0.0 <sub>4</sub> 13	
	0.700	0.0 <sub>8</sub> 228	0.0 <sub>4</sub> 15	
	г/эв.	0.0 <sub>1</sub> 924	0.0 <sub>8</sub> 50	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 14	0.0 <sub>4</sub> 11	
	0.700	0.0 <sub>2</sub> 30	0.0 <sub>4</sub> 93	
	г/эв.	0.0 <sub>1</sub> 87	0.0 <sub>3</sub> 57	
NaCl . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 18	0.0 <sub>4</sub> 15	
	0.700	0.0 <sub>5</sub> 475	0.0 <sub>4</sub> 18	
	г/эв.	0.100344	0.0 <sub>4</sub> 46	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>4</sub> 18	0.0 <sub>4</sub> 12	
	0.700	0.0 <sub>2</sub> 1564	0.0 <sub>4</sub> 25	
	г/эв.	0.0 <sub>1</sub> 7913	0.0 <sub>4</sub> 42	
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	0.025	0.0 <sub>5</sub> 996	0.0 <sub>5</sub> 100	
	0.700	0.0 <sub>3</sub> 257	0.0 <sub>5</sub> 167	
	г/эв.	0.0 <sub>2</sub> 996	0.0 <sub>4</sub> 14	
NaOH . . . . .	0.025	0.0 <sub>1</sub> 20	0.0 <sub>5</sub> 145	
	0.700	0.0 <sub>2</sub> 241	0.0 <sub>5</sub> 887	
	30.2	0.0 <sub>1</sub> 277	0.0 <sub>5</sub> 887	

Когда наблюдается унос только одной соли, дисперсные капельки раствора имеют положительный заряд.

Все казалось в достаточной степени ясным до тех пор, пока не обнаружилось, что одновременное присутствие в растворе двух или нескольких солей сказывается совершенно иначе на фильтрации, по сравнению с тем случаем, когда каждая из солей присутствует отдельно.

Концентрация солей (считая на окислы) соответствовала 700 мг/л. Соли брались в равной концентрации по 350 мг (табл. 3).

Образование нестойких соединений в растворе между солями влияет на отложение солей на поверхности фильтра. Заряд поверхностной оболочки капли, который зависит от химического состава раствора, определяет задерживающую способность фильтра на ряду с зарядом поверхности наполнителя фильтра (табл. 4, стр. 22).

ТАБЛИЦА 2

Задерживающее действие поверхности фильтра

Соль	Концентрация исходн. раствора г/л	Удельн. электр. конденсата, получен. без фильтра	Удельная электропроводность Опыты с фильтрами, содержащ.				Примечание
			кварц	Al	Cu	Fe	
NaCl . . . .	г/эвв.	0.0 <sub>5</sub> 515	0.0 <sub>5</sub> 236	0.0 <sub>5</sub> 390	0.0 <sub>5</sub> 406	0.0 <sub>5</sub> 430	В случае железа или меди в некоторых опытах мы встречаемся с повышением электропроводности, которое нельзя отнести к ошибкам измерений. Наиболее неблагородное железо реагирует с электролитами с образованием летучих соединений. Такая же картина наблюдается для меди, но в меньшей степени
	0.700	0.0 <sub>5</sub> 152	0.0 <sub>6</sub> 986	0.0 <sub>5</sub> 104	0.0 <sub>5</sub> 171*	0.0 <sub>5</sub> 175*	
MgSO <sub>4</sub> . . .	г/эвв.	0.0 <sub>5</sub> 140	0.0 <sub>6</sub> 706	0.0 <sub>6</sub> 665	0.0 <sub>6</sub> 858	0.0 <sub>5</sub> 166*	
	0.700	0.0 <sub>5</sub> 110	0.0 <sub>6</sub> 706	0.0 <sub>6</sub> 635	0.0 <sub>5</sub> 115*	0.0 <sub>5</sub> 132*	
CaCl <sub>2</sub> . . . .	г/эвв.	0.0 <sub>6</sub> 344	0.0 <sub>5</sub> 223	0.0 <sub>5</sub> 235	0.0 <sub>5</sub> 278	0.0 <sub>5</sub> 272	
	0.700	0.0 <sub>5</sub> 130	0.0 <sub>6</sub> 776	0.0 <sub>5</sub> 103	0.0 <sub>5</sub> 115	0.0 <sub>5</sub> 128	

Все отклонения в таблицах отмечены звездочками

ТАБЛИЦА 3

Очистка пара, содержавшего две соли

Смесь электролитов	Поверхность	Электропроводность конденсата без фильтра	Электропроводность конденсата с фильтром
CaCl <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub> . . . . .	Кварц	0.0 <sub>5</sub> 135	0.0 <sub>5</sub> 124
CaCl <sub>2</sub> + NaCl . . . . .	"	0.0 <sub>5</sub> 143	0.0 <sub>5</sub> 150*
CaCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	"	0.0 <sub>5</sub> 145	0.0 <sub>5</sub> 141
MgSO <sub>4</sub> + NaCl . . . . .	"	0.0 <sub>5</sub> 154	0.0 <sub>5</sub> 178*
CaCl <sub>2</sub> + NaCl . . . . .	Алюминий	0.0 <sub>5</sub> 143	0.0 <sub>5</sub> 137
CaCl <sub>2</sub> + NaCl . . . . .	Железо	0.0 <sub>5</sub> 143	0.0 <sub>5</sub> 137
CaCl <sub>2</sub> + NaCl . . . . .	Медь	0.0 <sub>5</sub> 143	0.0 <sub>5</sub> 134

Нами было доказано, что состояние поверхности одного и того же металла играет существенную роль в осаждении электролитов; так стружки из алюминия и алюминиевая фольга задерживают электролиты по-разному. Окисленные металлические поверхности должны способствовать отложению электролитов.

В отложении электролитов на поверхности фильтров существенную роль играют коагулятивные явления наряду с сорбционными. Если бы мы имели дело только лишь с одной сорбцией, то количество сорбированного пара зависело бы от количества сорбента. Однако в наших опытах этого не наблюдается.

Температура, при которой происходит осаждение дисперсных капелек раствора на поверхности, имеет значение только лишь в пределе 100—150°; выше этой температуры не наблюдается значительного эффекта для осаждения



ТАБЛИЦА 4

Влияние состава смеси солей в растворе на очистку пара

Состав и концентрация смеси солей в растворе	Электропроводность конденсата, получ. без фильтра	Электропроводность конденсата с фильтром	Поверхность
NaCl + CaCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgSO <sub>4</sub> . . Общ. конц. 700 мг/л	0.0 <sub>5</sub> 155 0.0 <sub>5</sub> 155	0.0 <sub>5</sub> 129 0.0 <sub>5</sub> 129	варц Алюминий
NaCl + CaCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MgSO <sub>4</sub> 100 мг/л 100 мг/л 100 мг/л 1000 мг/л	0.0 <sub>5</sub> 142 0.0 <sub>5</sub> 142	0.0 <sub>5</sub> 122 0.0 <sub>5</sub> 146*	Кварц Алюминий
NaCl + NaOH + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . 100 мг/л 100 мг/л 1000 мг/л	0.0 <sub>5</sub> 174 0.0 <sub>5</sub> 174	0.0 <sub>5</sub> 145 0.0 <sub>5</sub> 164	Кварц Алюминий
NaCl + CaCl <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub> + NaOH . 100 мг/л 100 мг/л 100 мг/л 500 мг/л	0.0 <sub>5</sub> 145 0.0 <sub>5</sub> 145	0.0 <sub>5</sub> 141 0.0 <sub>5</sub> 137	Кварц Алюминий
NaCl + CaCl <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub> + NaOH . 100 мг/л 100 мг/л 100 мг/л 1000 мг/л	0.0 <sub>5</sub> 145	0.0 <sub>5</sub> 112	"

электролитов. Дисперсные капли свободно проходят через поверхность, нагретую выше 100°, полностью не превращаясь в пар.

Вероятно, здесь сказывается сфероидальное состояние жидкости. Вот почему при повышении температуры задерживающая способность фильтров возрастает незначительно.

Выделение электролитов на поверхности, согласно опытам, имеет определенный предел. В паре наблюдается аналогичный случай тому, который происходит у пересыщенных растворов, когда существует равновесие между выпавшими из раствора кристаллами и маточным раствором.

Очевидно, что всякое твердое тело может при неизменяемых условиях конденсировать (коагулировать) на своей поверхности только определенное количество капелек, характерное для данной степени насыщения пара. Остальные дисперсные капли, содержащие электролиты, проходят не отлагаясь на поверхности (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Предельное осаждение электролитов из пара. Фильтр кварцевый.  
В растворе NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaOH — 700 мг/л

Электропроводность конденсата без фильтра	Электропроводность конденсата с фильтром	Примечание	Электропроводность конденсата без фильтра	Электропроводность конденсата с фильтром	Примечание
0.0 <sub>5</sub> 187	0.0 <sub>5</sub> 150	1-я серия опытов	0.0 <sub>5</sub> 283	0.0 <sub>5</sub> 224	2-я серия опытов
0.0 <sub>5</sub> 187	0.0 <sub>5</sub> 141		0.0 <sub>5</sub> 283	0.0 <sub>5</sub> 235	
0.0 <sub>5</sub> 187	0.0 <sub>5</sub> 141		0.0 <sub>5</sub> 283	0.0 <sub>5</sub> 235	
0.0 <sub>5</sub> 187	0.0 <sub>5</sub> 145		0.0 <sub>5</sub> 283	0.0 <sub>5</sub> 235	

Поскольку в наших опытах мы встретились с водяными дисперсными частицами, содержащимися в паре, перед нами возникла задача попытаться коагулировать дисперсные капли воды в сильном электрическом поле. Опыты проводились по уже описанной методике, но с тем изменением, что вместо обычного фильтра был применен коттрель. Электрофильтр представлял стеклянную трубку с внутренним диаметром в 4 см, коронирующий электрод был

из платиновой проволоки длиной в 31 см и диаметром 0.2 мм. Время пребывания частицы пара в электрофилтре равнялось 10 секундам. Коттрель погружался в глицериновую баню, нагретую до 145°. В качестве смеси, растворенной в воде, применялись:  $\text{NaCl} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  при концентрации 700 мг/л.

Предварительно был поставлен ряд контрольных опытов, в результате которых выяснено, что не наблюдается осаждения электролитов на стенках при пропускании пара через электрофилтр, если он не находится под током. Было также установлено, что электропроводность химически чистой воды, перегнанной сквозь филтр при напряжении 19 000 вольт, не изменяется в присутствии воздуха (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Действие электрического поля на осаждение летучих электролитов

Электропроводность конденсата	Напряжение в вольтах
0.0 <sub>5</sub> 247	С
0.0 <sub>5</sub> 247	12 000
0.0 <sub>5</sub> 235	19 000
0.0 <sub>5</sub> 219	28 500

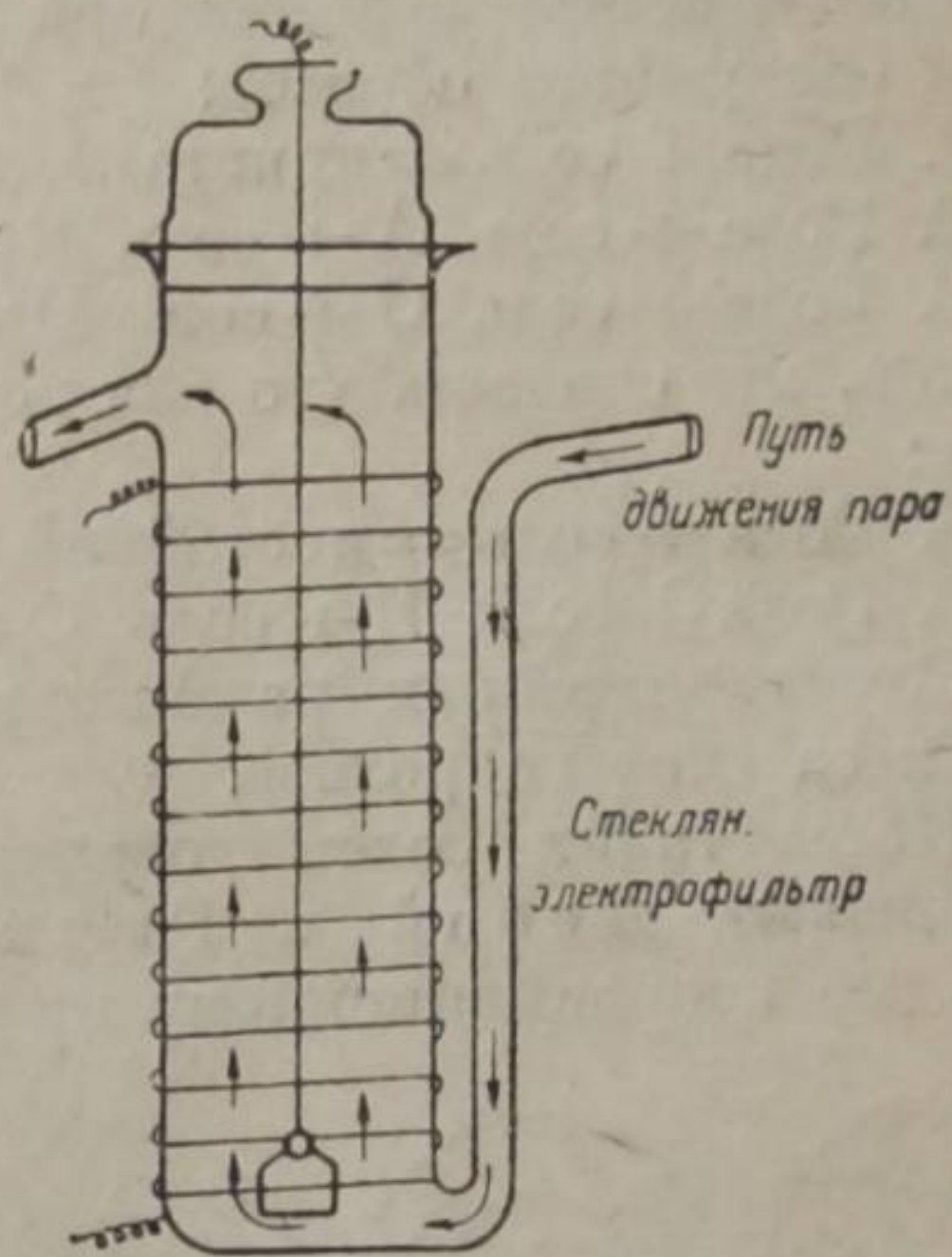


Рис. 3. Стекланный электрофилтр.

### III. Заключение

1. Как нами установлено, растворенные в воде соли летят с водяным паром в виде дисперсных капель растворов, имеющих электрический заряд.

Этот унос носит механический характер и находится не в пропорциональной зависимости от концентрации исходного раствора, хотя и возрастает с увеличением концентрации.

2. Водяной пар представляет собой коллоидную систему: пар (х. ч. растворителя) — дисперсные капельки воды (раствора) — воздух.

3. Применение в промышленности филтров, содержащих неметаллические поверхности, например, кварц (возможно керамика), может предохранить лопасти турбин от постепенных отложений электролитов.

4. Дисперсные капельки воды коагулируют в электрофилтрах. С увеличением напряжения растет очистка пара. К сожалению, мы не имели возможностей поднять напряжение до 100 000 вольт.

В области применения электрополей для очистки пара необходимо дальнейшее экспериментирование.

5. Большинство химических количественных анализов, связанных с нагреванием и упариванием растворов солей, с точки зрения абсолютных понятий неверно.

6. Вопрос о характере заряда дисперсных капель и его происхождении является чрезвычайно интересным. Нам экспериментально удалось, меняя химический состав раствора, перезарядить дисперсные капельки воды.

7. Нами доказано, что наличие двух или нескольких солей в растворе сказывается на коагуляционной способности дисперсных капель этого раствора,

т. е. фактически частицы раствора приобретают новые свойства, которые зависят от комбинации солей в растворе.

Если каждая из растворенных солей хорошо задерживается на кварце или алюминии, то эта возможность значительно уменьшается при смешении растворов двух или нескольких солей.

Разгадку явления надо искать в основном положении, высказанном еще Д. И. Менделеевым: <sup>6</sup> „Если в химизме электролитных растворов искать причину упомянутых отступлений, то прежде всего должно спросить: как здесь влияет воздействие растворителя на растворенное вещество. Не происходит ли при этом начало как соединений, так и двойных разложений“.

Наблюдаемые явления при растворении солей в воде можно классифицировать следующим образом:

1. Вода + соль = кристаллогидрат.
2. Вода + соль А + соль В = двойная соль.
3. Вода + соль С + соль D = комплексная соль.

Наконец, мы считаем, что для всех солей в растворах наблюдаются следующие случаи:

4. Вода + соль = нестойкий кристаллогидрат.
5. Вода + соль Е + соль Ф = нестойкая двойная соль

Случаи двойных разложений известны для целого ряда продуктов, полученных за счет гидролиза.

Ионы таких солей должны представлять не скопления (рои) ионов, как это считают Дебай и Гюккель, а закономерно построенные комплексы ионов (по координационному принципу), имеющих положительный или отрицательный заряд. В образовании комплексов помимо электролитов принимает участие и вода.



Рис. 4. Различное состояние поверхности капли.

Расположение сложных ионов в поверхностном слое определяет заряд капли водного раствора электролита. Могут наблюдаться следующие случаи (рис. 4).

8. Наличие в водяном паре дисперсных частиц, имеющих заряд, зависящий от химического состава раствора, имеет значение и в метеорологии. Совершенно неслучайным является то, что соотношение между главными компонентами, образующими общий солевой состав морской воды в океанах Атлантического, Тихом и Индийском, остается практически постоянным.

Без приложения физико-химии современная метеорология не сможет разрешить ряда важнейших проблем.

9. Наличие „испаренных“ солей в атмосфере играет, очевидно, большую роль в жизненных процессах природы.

Не может быть также сомнений в том, что дисперсные капельки воды могут явиться переносчиками на большие пространства микроорганизмов и вирусов, находящихся в тех или иных водных бассейнах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vor Kauf. Forsch. auf dem Geb. Ing., ausg. BRDZ (1931). — 2. В. Гиббс. Аэрозоли (1929). Л. — 3. Г. Р. Дарлинг. Капли, их образование и движение. Изд. Акад. Наук (1937). — 4. Leonard. Wied. Ann., 46, 584 (1892). — 5. Д. И. Менделеев. Основы химии, 1, 539 (1934).

Поступило в Редакцию  
20 мая 1938 г.

## LA VOLATILITE DES SELS AVEC LA VAPEUR D'EAU

*I. I. Iskoldskij*

Ainsi que l'auteur l'a démontré, les sels s'envolent avec la vapeur d'eau à la température de 100° et à la pression atmosphérique ordinaire. Les sels s'envolent des solutions aqueuses en forme de gouttelettes dispersées à charge électrique.

A cause de cela la plupart des analyses chimiques quantitatives accompagnées de la chauffe et de l'évaporation des solutions ne sont pas absolument précises.

Le signe de la charge électrique des gouttes est déterminé par la composition chimique des solutions. Les sels dans les solutions aqueuses forment des combinaisons instables entre ces sels et le dissolvant.

La vapeur d'eau représente un système composé de:

1. La vapeur du dissolvant chimiquement pur.
2. Les gouttes dispersées de la solution.
3. L'air.

Les électrolytes contenus dans l'eau des chaudières se déposent sur les palettes des turbines; c'est pourquoi l'auteur propose d'employer des filtres à surfaces non-métalliques (p. ex., en quartz) pour protéger les turbines.

En résultat des expériences effectuées on a trouvé que les impuretés de la vapeur causées par les électrolytes restent aussi dans les électrofiltres.

La question de la volatilité des sels (le bilan des sels de l'atmosphère) doit aussi avoir une grande importance dans les phénomènes de la nature, en particulier dans la météorologie et la physiologie.

## АНОДНАЯ ОКСИДИРОВКА (ЧЕРНЕНИЕ) МЕДИ И ЛАТУНИ

Т. Г. Ляпунова и А. И. Барашенкова

Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова

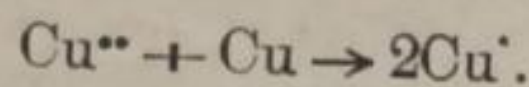
При анодной поляризации меди в ряде растворов наблюдается ее пассивация.

При отложении меди из растворов щелочных тартратов Браун и Мэтерси наблюдали пассивацию медного анода, сопровождающуюся изменением его вида, повышением потенциала и снижением анодного выхода тока. Е. Мюллер,<sup>2</sup> изучая поведение медного анода в растворах щелочей, пришел к выводу, что причиной пассивности является образование на аноде покрытий, состоящих из закиси или окиси меди, а в некоторых случаях наблюдается также образование пероксида меди состава  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ .

Скачкообразное повышение потенциала медного анода, как это имеет место в щелочах, Джакет<sup>3</sup> наблюдал в водных растворах ортофосфорной кислоты. Пассивирующее действие автор приписывает образованию на аноде тонкого фосфатного слоя. При анодной поляризации меди в растворах соляной кислоты и цианистого кали Хеджес<sup>4</sup> заметил при плотностях тока 60—145  $\text{mA}/\text{cm}^2$  периодические возрастания и падения напряжения, а при дальнейшем повышении плотности тока высокое напряжение оставалось почти постоянным, и анод покрывался тонким серым слоем, который автор принимает за очень слабо проводящую модификацию  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Образование закиси или окиси меди при анодной поляризации медного анода использовали Абель и Редлих<sup>5</sup> для получения порошка темнокрасной закиси меди, употребляющейся как краска. Авторы нашли, что при определенных условиях в растворах сульфатов, карбонатов, ацетатов, фосфатов щелочных металлов, а также в растворах буры, продуктом электролиза является окись меди, в разбавленном же растворе  $\text{NaCl}$  образуется практически только закись меди. Медь идет в раствор почти исключительно в виде двухвалентной, поскольку потенциал  $\epsilon_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}$  менее благоприятен, чем потенциал  $\epsilon_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+}$ .

Но в равновесии с ионом окиси имеются малые количества иона закиси. Если при этом в растворе отсутствуют комплексообразующие анионы, у анода остается окись меди. Если же закисные ионы уводятся вследствие комплексообразования, концентрация ионов окиси у анода резко падает вследствие реакции:



Образование же закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит путем гидролиза комплексного иона или недиссоциированной молекулы  $\text{CuCl}$ .

Покрытие поверхности меди или латуни оксидом с целью повышения стойкости против коррозии или декоративной окраски производится почти исключительно химическим путем.<sup>6,7</sup>

Покрытие на латуни, получаемое по наиболее употребительному способу обработкой в аммиачном растворе основной углекислой меди, состоит из частично гидратированного окисла меди.<sup>8</sup>

Известно, что так называемая патина, образующаяся на меди и ее сплавах, значительно повышает стойкость металла против коррозии. На основании химического и микроскопического анализа Хаазе<sup>9</sup> пришел к выводу, что в этом случае защитным слоем служит тонкий слой закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Говоря об оксидировке с целью окрашивания меди и латуни, следует упомянуть описанный Краузе электрохимический способ, при котором кроющийся слой состоит не из оксида меди, а из интенсивно окрашенных низших окислов молибдена.

Такое окрашивание получается на многих металлах при их катодной обработке в растворах молибдата аммония.<sup>10</sup>

Нам представлялось целесообразным исследовать возможность оксидировки меди и латуни путем их анодной поляризации. Именно, получить крепко при-

стающий к металлу слой окиси — вакиси, который одновременно с окрашиванием поверхности металла повысил бы его стойкость против коррозии, а также изучить происходящие при этом на аноде явления.

### Экспериментальная часть

Опыты по оксидировке велись на пластинах из электролитической медной фольги толщиной около 0.1 мм, латуни толщиной 0.3 мм, а также железа, покрытого гальваническим путем медью с толщиной слоя меди около 4 микрон. В качестве катодов служили угольные или графитовые стержни.

Опыты велись в стеклянной ванне, помещенной в термостат. Подводка к ванне такая же, как для обычных гальванических ванн.

Подлежащие оксидировке пластины обезжиривались, травились в крепкой азотной кислоте, тщательно промывались и тотчас же погружались в оксидировочную ванну. Угольные или графитовые катоды для каждого электролита брались новые и перед употреблением кипятились несколько часов в часто сменяемой дистиллированной воде, затем в электролите.

Предварительно был обследован в качестве электролитов ряд растворов солей и щелочи. Между прочим оказалось возможным из щелочного раствора щавелевокислого натрия получить равномерно окрашенное в светлозеленый цвет покрытие, которое, повидимому, состояло из основной щавелевокислой или углекислой соли меди. Лучшие результаты оксидировки были получены в растворах натронной щелочи. При этом исследовались как чистая щелочь, так и с добавками хроматов, вольфраматов, молибдатов. Анодные покрытия, получающиеся в достаточно концентрированных растворах NaOH в первые 1—2 минуты, иногда серо-стальные, чаще грязно-черные, неровные, после 4 минут становятся ровными черными, бархатистыми. Бархатистость исчезает при мягкой протирке образца; при этом образец приобретает слегка металлический блеск. Оксид крепко держится на металле, не стирается и не пачкает. В присутствии хроматов на аноде получается тонкое блестящее покрытие серо-стального, иногда серо-сиреневого цвета, представляющее собой, повидимому, закись меди, подобную той, которую получал в своих опытах Хеджес. Влияние вольфраматов сказывается на покрытии недостаточно отчетливо.

В случае молибдатов получается, как и с чистой щелочью, черное ровное окрашивание, лишь несколько иного, более глубокого оттенка. Если же в ванне

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Концентрация		Вид оксидного покрытия
	NaOH, %	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , %	
1	5	—	Неровное темнокоричневое. Покрыты лишь отдельные участки Черные с красноватым оттенком Часто неровные Черное ровное, нестирающееся Черно-синее, неровное, при трении пачкает
2	10	—	
3	15	—	
4	20	—	
5	5	0.001	Светлокоричневое независимо от времени
6	5	0.1	
7	5	1.0	
8	5	3.0	
9	15	0.001	Видимого покрытия не образуется Черное, равномерное
10	15	0.1	
11	15	1	
12	15	3	

присутствует аммиак, например добавлен молибдат аммония, то образующийся оксид имеет цвет от красно-коричневого до темнокоричневого, указывающий на присутствие в слое закиси меди. Аммиак может быть удален обработкой ванны током.

Более подробно изучалась оксидировка в растворах щелочи и щелочи с добавками молибдата, поскольку эти электролиты оказались наилучшими. Влияние концентрации электролита на анодное образование окиси меди видно из табл. 1 (стр. 27). Опыты велись при плотности тока  $0.01 \text{ А/см}^2$  и длительности электролиза 15 минут.

Особенно существенное влияние на процесс анодной оксидировки меди и латуни оказывает плотность поляризующего тока. Покрытие оксидом, очевидно, будет иметь место в том случае, если скорость образования ионов меди на аноде такова, что почти все они, не успевая уйти с анода в раствор, связываются кислородом в оксид. Предполагается при этом, что достаточное количество ионов гидроксила в непосредственной близости к аноду обеспечивается довольно высокой концентрацией щелочи. В случае, если на аноде будет образовываться значительно больше ионов, чем то количество их, которое за это время может войти в реакцию с образованием кислородного соединения меди, то металл будет анодно растворяться. Если же поляризация анода будет слабой, то, как видно из нижеприведенной табл. 2, вместо окиси на аноде осаждается преимущественно закись. Опыты по выяснению влияния плотностей тока велись при тех же условиях: температура ванны  $80^\circ$  и длительность электролиза 15 минут.

Как видно из табл. 2, получение оксидного покрытия возможно лишь в довольно узких пределах плотностей тока на аноде.

ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Плотность тока на аноде $\text{А/см}^2$	Вид оксидного покрытия			
		15% NaOH	15% NaOH + + 0.1% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$	15% NaOH + + 1% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$	15% NaOH + + 3% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$
1	0.002	—	—	Покрытие серого цвета	Покрытие серого цвета
2	0.005	} Ровное черное покрытие	} Ровное черное покрытие	} Ровное черное покрытие	} Ровное черное покрытие
3	0.01				
4	0.02	Покрытия видимого не образуется	Образуется желтоватый слой	Серо-коричневое покрытие	Серо-коричневое покрытие
5	0.03	Видимого покрытия не образуется	Видимого покрытия не образуется	Видимого покрытия не образуется	Видимого покрытия не образуется

Равномерный черный слой оксида можно получить при  $d_A = 0.005 \text{ А/см}^2$ ; быстрее и лучше оксид образовывается при  $d_A = 0.01 \text{ А/см}^2$ . При плотностях тока ниже и выше этих значений получить равномерный оксид нам не удалось.

Опыты показали, что для получения равномерного черного покрытия при плотности тока на аноде  $0.01 \text{ А/см}^2$  необходимо поляризовать анод в течение 4 минут. Дальнейшая обработка на внешний вид осадка уже не влияет. Влияние добавки в электролит соли молибдата детальней выясняется ниже, но здесь все же следует отметить, что в присутствии уже небольших количеств молибдата в ванне процесс оксидировки ускоряется: оксидное покрытие получается за 3 минуты, в то время как без молибдата это требует 4 минут. Опыты проводились при температуре  $80^\circ$  и при концентрации NaOH 15%. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 8

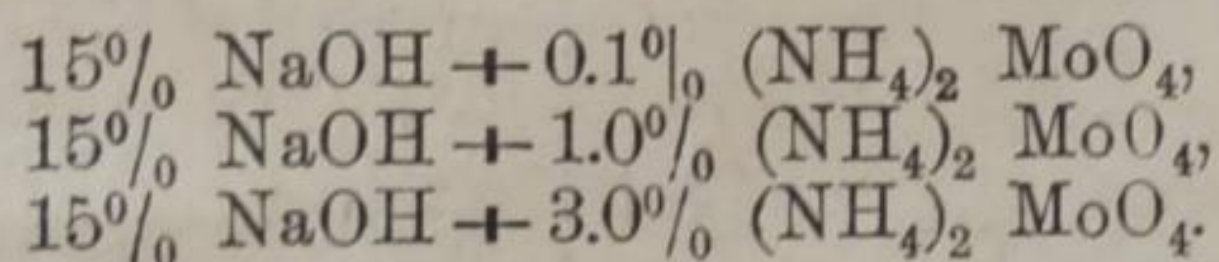
№ опыта	Время электролиза, мин.	15% NaOH	15% NaOH + + 0.1% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	15% NaOH + + 1% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	15% NaOH + + 3% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
1	1	Оксидное покрытие только по краям пластины	Покрытие только по краям	Покрытие только по краям	Покрытие только по краям
2	2	Оксид покрывает пластину прибл. наполовину	Покрыто около половины пластины	Покрыто около половины пластины	Покрыто около половины пластины
3	3	Оксид покрывает прибл. 3/4 поверхности пластины	Оксидом покрывается вся поверхность пластины	Покрыта вся поверхность пластины	Покрыта вся поверхность пластины
4	4	Оксид покрывает равномерно всю пластину			
5	5				
6	10				
7	15				

Примечание. Незачерненные места пластин, подвергнутых обработке в течение 1—2 минут, покрыты серым блестящим нестирающимся слоем окиси меди. Полностью прооксидированные пластины имеют ровное черное бархатистое покрытие.

#### Состав оксидных покрытий

Аналізу подвергались покрытия черного цвета, по внешнему виду которых можно было заключить, что они в основном состоят из окиси меди CuO. В осадке определялось содержание CuO. Для случаев, когда в ванну добавлялся молибдат, необходимо было проверить, не отлагаются ли наряду с оксидом меди также и окислы молибдена.

Для анализа отложений оксидировались пластины из чистой электролитической медной фольги с поверхностью 120 см<sup>2</sup> каждая. Электролит приготовлялся из химически чистых реактивов. Для выяснения влияния молибдата в ванне на состав осадков анализировались, кроме осадков, полученных в 15% NaOH, также и оксиды, полученные в ваннах с добавками молибдата



Оксидировка велась при плотности анодного тока 0.01 А/см<sup>2</sup>, температуре 80° и длительности электролиза от 2 до 15 минут.

В процессе анодной оксидировки не только для случаев меди и латуни, но также и для алюминия, железа и др., наряду с образованием оксида, имеет место выделение свободного кислорода, сначала медленное, затем все более интенсивное. Иными словами, электрический ток в данном случае не используется полностью и равномерно в продолжение всего процесса на образование интересующего нас отложения. Определение количества оксида меди, образованного при различной длительности электролиза, дало возможность судить о том, как меняется коэффициент использования тока со временем.

Оксидное покрытие для анализа растворялось в 100 мл 2 н. соляной кислоты; количество оксида определялось взвешиванием пластины до и после растворения.

Контрольные опыты с неоксидированными медными пластинами показали, что металлическая медь в 2 н. HCl почти не растворяется, при анализах этих



растворов в них обнаруживаются лишь следы меди, которые на точность определений не влияют.

После растворения покрытия солянокислый раствор нейтрализовался, и медь осаждалась в виде  $\text{CuS}$  и отфильтровывалась. В фильтрате в тех случаях, когда осадки получались из ванны, содержащих молибдат, определялся молибден. В осадках  $\text{CuS}$  определялась медь электроанализом. Молибден определялся колориметрическим методом, поскольку предварительные опыты показали, что он содержится в осадках лишь в очень малых количествах. В результате анализа выяснилось, что в оксидном слое находятся лишь следы молибдена. Следовательно, окислы молибдена на аноде не осаждаются, а присутствие следов молибдена в осадке, вероятно, объясняется тем, что осадок адсорбирует небольшие количества молибдата при электролизе, и промывкой их целиком удалить не удается.

Анализы показали, как это видно из табл. 4, что покрытие, получаемое при оксидировке при упомянутых выше условиях, состоит в основном из окиси меди  $\text{CuO}$ . Что касается присутствия закиси меди в отложении, то можно с уверенностью сказать, что она в очень небольших количествах присутствует в слое, непосредственно прилегающем к основному металлу; доказательством этому может служить то обстоятельство, что при растворении покрытия в  $\text{HCl}$  черный слой растворяется очень быстро, затем на пластине остается равномерный очень тонкий коричневатый слой, который растворяется очень медленно. Принимая во внимание различие растворимостей  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в растворах  $\text{HCl}$ , этот слой, вероятно, следует считать закисью меди.

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Электролит	Время, мин.	Вес осадка, г	Вес $\text{CuO}$ на основе электроанализа, г	Толщина слоя, $\mu$	Выход тока, %
1	15% $\text{NaOH}$ . . . . .	2	0.0644	0.0638	0.8	100
2	15% $\text{NaOH}$ . . . . .	3	0.1005	0.1004	1.3	100
3	15% $\text{NaOH}$ . . . . .	4	0.1318	0.1315	1.7	100
4	15% $\text{NaOH}$ . . . . .	5	0.1390	0.1389	1.8	98
5	15% $\text{NaOH}$ . . . . .	10	0.1714	0.1714	2.2	58
6	15% $\text{NaOH}$ . . . . .	15	0.1861	0.1854	2.4	42
7	15% $\text{NaOH} + 0.1\%$ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ . .	2	0.0646	0.0645	0.8	100
8	" " "	3	0.0802	0.0802	1.0	100
9	" " "	4	0.1131	0.1126	1.4	91
10	" " "	5	0.1342	0.1337	1.7	90
11	" " "	15	0.1772	0.1770	2.3	40
12	15% $\text{NaOH} + 1\%$ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ . .	2.5	0.0709	0.0708	0.9	100
13	" " "	3	0.1115	0.1114	1.5	100
14	" " "	4	0.1228	0.1224	1.6	99
15	" " "	5	0.1370	0.1365	1.7	88
16	" " "	15	0.2372	0.2367	3	50
17	15% $\text{NaOH} + 3\%$ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ . .	2	0.0700	0.0698	0.9	100
18	" " "	3	0.1178	0.1177	1.5	100
19	" " "	4	0.1228	0.1227	1.6	96
20	" " "	5	0.1451	0.1442	1.8	93
21	" " "	10	0.1788	0.1785	2.3	56
22	" " "	15	0.2336	0.2332	3	50

При обработке покрытия соляной кислотой в течение 20 минут, как это было принято в наших опытах, этот слой оставался на поверхности меди.

Добавки молибдата в ванну, как это видно из графы "Выход тока", позволяют лучше использовать ток при оксидировке, следовательно получить за одно и то же время более толстые покрытия. Особенно это относится к случаям, когда длительность электролиза достигает 15 минут.

### Определение количества свободного кислорода, выделяющегося на аноде

Вторым методом определения коэффициента использования тока при оксидировке может служить измерение количества выделившегося с анода за время электролиза газа. Вместе с тем кинетика выделения газа с анода может дать указания на ход образования оксида.

Измерения количества газа, выделяющегося при электролизе, делались в течение времени от 1 до 30 минут.

Условия оксидировки применялись вышеупомянутые: 15% NaOH, также и с добавками молибдата, плотность тока 0.01 А/см<sup>2</sup>, температура 80°. Анодное пространство при этом отделялось пористой глиняной диафрагмой. Газ измерялся газовой бюреткой с водяным охлаждением, емкостью на 10 мл, градуированной на 0.1 мл<sup>3</sup> (рис. 1). Как и следовало ожидать, анализ газа путем поглощения его щелочным раствором пирогаллола показал, что он состоит целиком из кислорода. Для контроля выхода тока в цепь был включен газовый кулометр. Табл. 5 дает результаты таких измерений в 15% растворе NaOH.

Влияние добавок молибдата в ванну можно проследить также и по количеству выделяющегося с анода при оксидировке кислорода. Из сравнения скорости выделения кислорода в ваннах с молибдатом и без него видно, что в ваннах с молибдатом начало интенсивного выделения кислорода — точка поворота на кривых — наступает позже, и за первые минуты, когда газ выделяется лишь очень медленно, его выделяется меньше, чем в ваннах без молибдата (рис. 2). Иными словами, молибдат в ванне влияет на ход оксидировки, задерживая выделение свободного кислорода и повышая использование тока на саму оксидировку. В случае меди расположение кривых то же, но менее четко определена точка поворота.

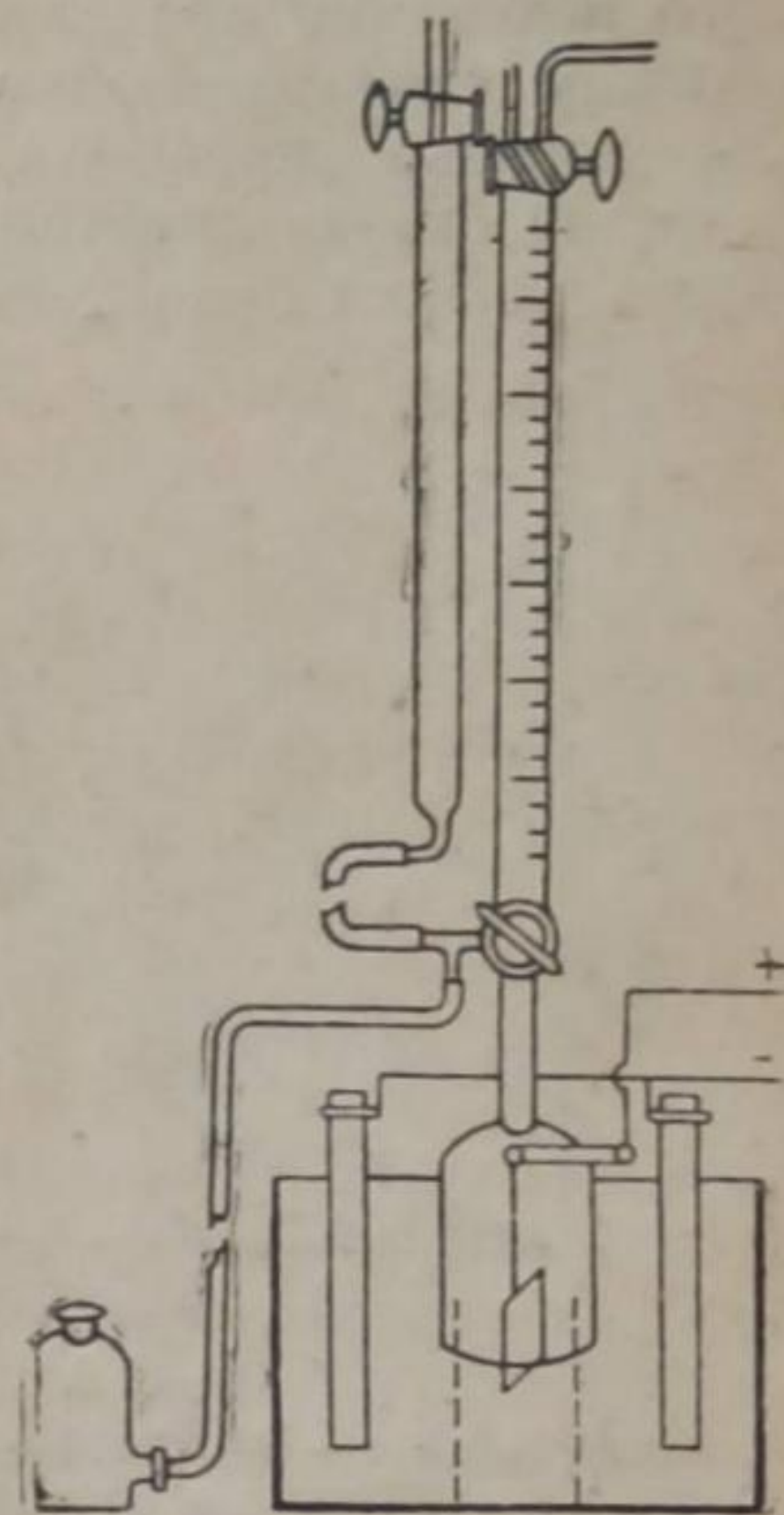


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 5

№ п/п.	Время, мин.	Темпер. газа, °С	Баром. давл., мм	Колич. газа в мл		Колич. кислорода, приведен. к норм. условиям		Выход тока для CuO, %
				в кулометре	в бюретке	в кулометре	в бюретке	
1	5	9	750.7	10.6	0.35	3.3	0.3	91
2	10	13	750.4	25.6	4.5	7.8	4.2	46
3	15	15	750.4	37.2	7.1	11.3	6.5	42
4	25	13	750.4	53.2	10	16.5	9.2	44

### Изменения потенциала анода при оксидировке

Измерения потенциала анода имели целью проследить процессы, происходящие на поверхности меди или латуни при их оксидировке, а также и изменения, вносимые в процесс добавками молибдата. Измерения производились по компенсационному методу. Исследуемый анод включался против каломельного электрода с насыщенным раствором KCl. Электролитом служил 15% раствор NaOH, один или с добавками молибдата. Но высокая концентрация щелочи оказалась неудобной в том отношении, что опыты хорошо воспроизводились лишь в свежеприготовленных растворах, при попытке же вести в одном и

том же растворе повторные опыты поляризационные кривые искажались. Повидимому, причиной этого было накопление большого количества ионов меди в растворе (раствор окрашивался) вследствие значительной растворимости окиси меди в концентрированной щелочи. Поэтому часть опытов была проведена в 1% растворе NaOH. В этом случае опыты в том же растворе были вполне воспроизводимы.

На диаграмме рис. 3 представлены поляризационные кривые латуинного анода в 15% и в 1% NaOH, также и с добавками молибдата. Все эти кривые имеют одинаковый характер, т. е. изменение потенциала в сторону более положительных значений некоторое время идет постепенно, затем наступает резкий скачок, который, вероятно, соответствует моменту, когда поверхность затягивается окислом меди, после чего изменения продолжают в ту же сторону снова медленно. Характерно, что добавки молибдата сдвигают положение скачка потенциала в сторону более низких плотностей поляризу-

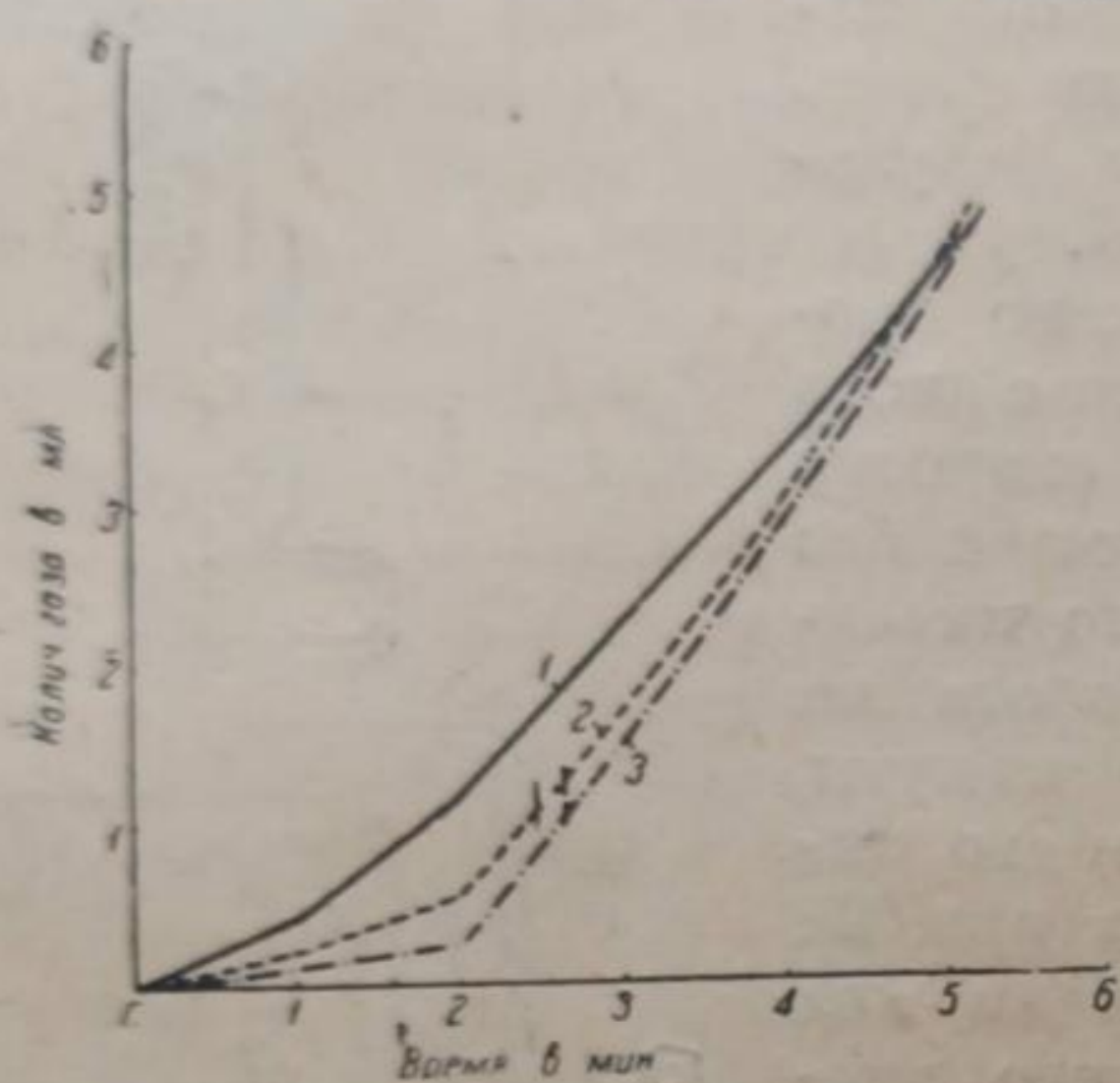


Рис. 2.

1 — 15% NaOH; 2 — 15% NaOH + 0.01%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ;  
3 — 15% NaOH + 0.1%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

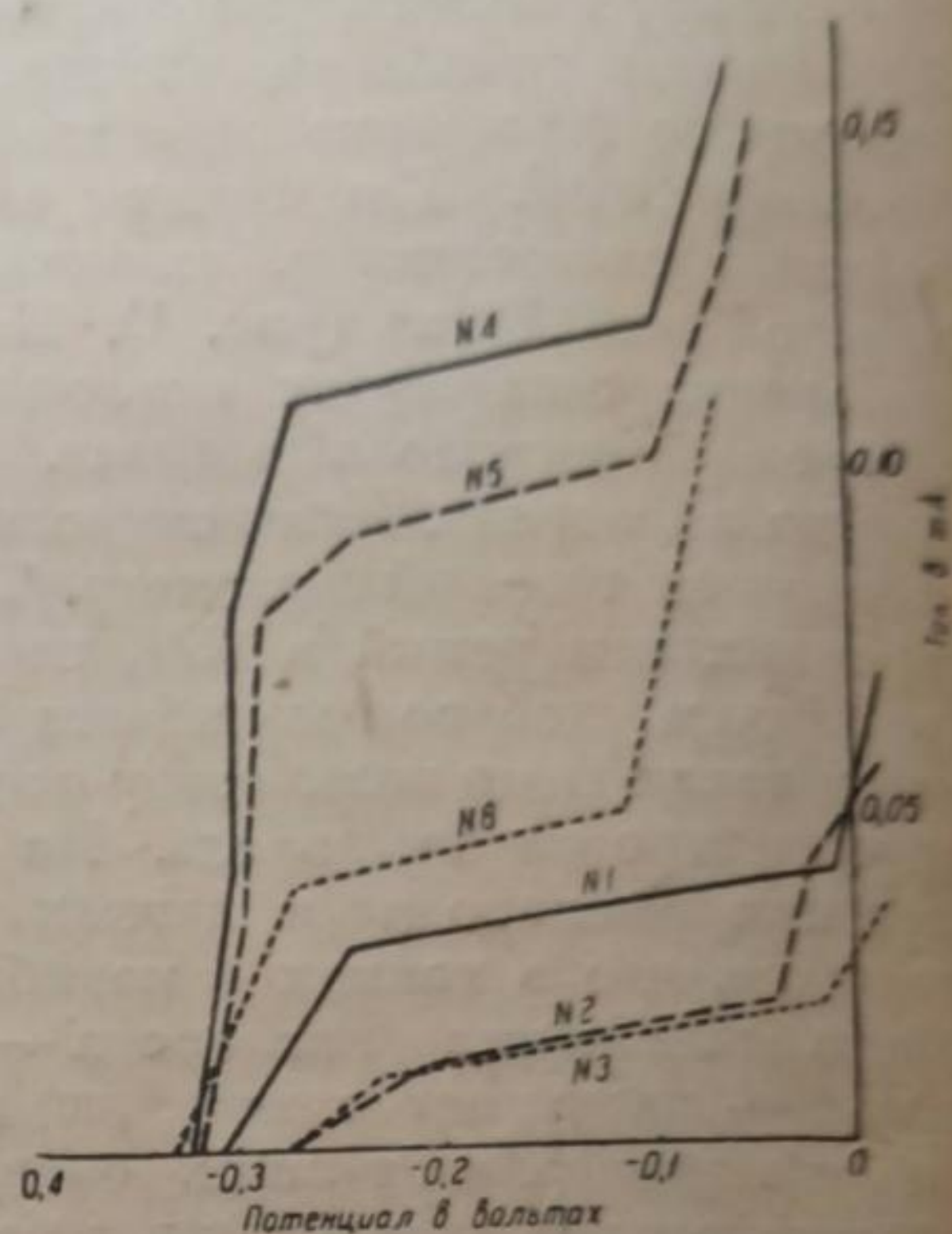


Рис. 3.

№ 1 — 1% NaOH; № 2 — 1% NaOH + 0.001%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ; № 3 — 1% NaOH + 0.01%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ;  
№ 4 — 15% NaOH; № 5 — 15% NaOH + 0.001%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ; № 6 — 15% NaOH + 0.01%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

ющего тока, т. е. изменения поверхности анода в присутствии молибдата наступают быстрее, и чем выше концентрация молибдата, тем ниже плотность поляризующего тока, при котором наступает скачок.

Влияние присутствия молибдата в ванне на процесс оксидировки меди и латуни заметно и по внешнему виду осадка и по большей скорости оксидировки. Сравнения весовых количеств осадков, полученных при прочих равных условиях из ванн с молибдатом и без молибдата (табл. 4), показывают, что в большинстве случаев количество образовавшейся на аноде  $\text{CuO}$  больше, если в ванне присутствует молибдат. Из кривых выделения кислорода на аноде видно, что приложенная электроэнергия в присутствии молибдата используется несколько больше на оксидировку металла и меньше на выделение свободного кислорода. Поляризационные кривые в растворах с молибдатом обнаруживают характерный скачок потенциала анода при меньших плотностях поляризующего тока. Все это приводит к выводу, что соли молибдата производят каталитическое действие на процесс анодной оксидировки меди и латуни.\* При этом смещается равновесие между оксидом и свободным кислородом на электроде в сторону большего образования оксида, а перенапряжение кислорода на меди и латуни возрастает.

\* Такое же действие солей молибдата, пожалуй, даже более резко выраженное, нами наблюдается при анодной оксидировке железа в щелочах.

Не останавливаясь подробно на механизме действия молибдата на процесс, все же можно сказать, что при оксидировке, как и в других случаях катализа соединениями молибдена, имеет, вероятно, место образование промежуточных соединений типа пермолибдатов,<sup>11</sup> которые являются переносчиками активного кислорода к меди.

### Выводы

1. Разработан метод анодной оксидировки меди и латуни, дающий возможность получить равномерные нестирающиеся покрытия совершенно черного цвета, при одновременном повышении стойкости металла против коррозии.

2. Изучен состав осадков, получаемых при оксидировке, и определен выход тока.

3. Путем измерения скорости выделения свободного кислорода в процессе оксидировки, определения количества образовавшейся  $\text{CuO}$  и снятия поляризационных кривых медного и латунного анода установлено каталитическое влияние солей молибдата на процесс оксидировки металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Brown a. Mathers. J. Phys. Ch., **10**, 39 (1906). — 2. E. Müller. Z. Elektroch., **13**, 133, (1907). — 3. P. Jaquet. Trans. Electroch. Soc., **69**, 2, 22 (1936). — 4. Hedges. J. Chem. Soc., **1926**, 1544. — 5. Abel u. Redlich. Z. Elektroch., **34**, 323 (1928). — 6. Buchner. Die Metallfärbung. — 7. H. Krause. Metallwirtschaft u. Metallwissenschaft, **14**, 1015 (1935). — 8. Kellner a. Curtis. Ind. Eng. Ch., **22**, 1321 (1930). — 9. L. Haase. Z. f. Metallkunde, **26**, 185 (1934). — 10. H. Krause. Metallwaren Industrie u. Galvanotechnik, **10**, 209 (1935). — 11. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов. Ж. Физ. Х., IV, вып. 3, 275 (1933).

Поступило в Редакцию  
25 апреля 1937 г.

### OXYDATION ANODIQUE DU CUIVRE ET DU LAITON

*T. G. Liapuncova et A. I. Barašenkova*

1. On a élaboré une méthode d'oxydation anodique du cuivre et du laiton qui donne la possibilité d'obtenir des revêtements uniformes ineffaçables de couleur tout-à-fait noire, avec un rehaussement simultané de la stabilité du métal contre la corrosion.

2. On a étudié la composition des précipités obtenus lors de l'oxydation et on a déterminé le rendement du courant.

3. Au moyen de la mesure de la vitesse du dégagement de l'oxygène libre dans le procès de l'oxydation, du dosage de  $\text{CuO}$  et du dressage des courbes de polarisation des anodes de cuivre et du laiton on a démontré l'influence catalytique des sels de molybdate sur le procès de l'oxydation des métaux.

ВОДОРОДНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПИГМЕНТОВ  
КАК КРИТЕРИЙ АНТИКОРРОЗИОННОГО ДЕЙСТВИЯ ПОСЛЕДНИХ

А. В. Памфилов и Г. Н. Кипарисов

В настоящее время достаточно ясно, что практически невозможно получить красочную покровную пленку настолько сплошную, чтобы она вполне изолировала покрываемую поверхность от взаимодействия с атмосферой. Не говоря уже о газо- и влагопроницаемости (последнее для масляных пленок особенно подчеркивается Эйбнером<sup>1</sup>), на пленках, по крайней мере имеющих некоторую давность, всегда можно обнаружить наличие трещин. Поэтому коррозия металла имеет место и под вполне нормальной красочной пленкой, почему роль содержащегося в последней пигмента должна учитываться и с этой точки зрения.

В наших работах, касающихся вопроса об антикоррозионной роли минеральных пигментов красочной пленки, была обсуждена вероятность электрохимической роли пигмента как корродирующего или, наоборот, антикоррозионного агента. В первой из этих работ показано, что это антикоррозионное действие может быть характеризовано изменением потенциала металла в присутствии водных суспензий соответствующих пигментов.

В данной работе мы указываем, что такая же оценка может быть сделана и на основании величин водородных показателей их водных суспензий.

Представления об электрохимических взаимодействиях между металлом и соприкасающейся с ним крошечной красочной пленкой развивались неоднократно, хотя нельзя сказать, чтобы они были сформулированы достаточно определенно. Если защитное действие находящегося в красочной пленке пигмента имеет в основном электрохимический характер, то здесь, очевидно, существенно его пассивирующее металл влияние. В этом направлении может играть роль действие пигмента или как окислителя, или как основания. Для железа, нам представляется, решающую роль играет второе. Действие пигмента как окислителя, повидимому, в этом случае обычно существенного значения не имеет. Однако в этом отношении в литературе приходится встречаться с довольно разноречивыми высказываниями.

Характерным примером в этом отношении является оценка как защитного пигмента свинцового сурика. Его выдающиеся антикоррозионные качества стоят вне сомнения. Однако еще сравнительно недавно можно было встретить не только с утверждениями, что как антикоррозионный пигмент он уступает железному сурику, но даже, что он ускоряет корродирование железа.

Можно напомнить, что на основании широко известных опытов Кошмана и Гарднера<sup>2</sup> свинцовый глет и сурик отнесены этими авторами во вторую группу пигментов, „неопределенных“ по своему влиянию на процесс ржавления железа. Обзор мнений о свинцовом сурике как грундирующем пигменте дан Раггом.<sup>3</sup> Однако на основании литературных данных нельзя определенно формулировать, обусловлено ли его действие высоким окислительным потенциалом двуокиси, как это считает Рагг, или же щелочной функцией окиси свинца. Только в последнее время Масс и Либрайх<sup>4</sup> достаточно убедительно показали, что защитная роль свинцового сурика обусловлена именно действием окиси свинца как основания. Часто еще и теперь защитное дей-

ствие свинцового сурика сводится на явления мылообразования, роль которых подчеркивает тот же Рагг.<sup>5</sup>

Точка зрения Мааса и Либрайха нам представляется бесспорной, и мы считаем, что в данном и аналогичных случаях имеет место пассивирование металла переходящей в раствор щелочью. Поэтому водородные показатели водных суспензий пигмента могут в первом приближении характеризовать его антикоррозионные достоинства. Разумеется, весьма существенна растворимость щелочно реагирующей или вообще пассивирующей компоненты. Именно вследствие малой растворимости свинцовые кроны обнаруживают сравнительно невысокий антикоррозионный эффект, несмотря на наличие в молекуле такого типичного пассиватора, как шестивалентный хром. Если красный крои, соответствующий по составу основной соли, обнаруживает повышенное антикоррозионное действие по сравнению с желтым, то это, на наш взгляд, обусловлено щелочным действием входящей в его состав окиси свинца.

Наоборот, цинковые кроны, гораздо более растворимые, уже функционируют как окислитель, и пассивирующее действие шестивалентного хрома в данном случае обуславливает их большое значение как защитного пигмента, отмечаемое, например, авиопромышленностью. Специфическое действие растворимых соединений шестивалентного хрома на алюминий и его сплавы достаточно хорошо известно и широко используется практически.

#### Методика

Водородный показатель водных суспензий пигментов измерялся большей частью со стеклянным электродом. Так как он не выходил в щелочной области за пределы 9.5, то выбор сорта стекла не представляет затруднений. Мы пользовались легкоплавким стеклом Экспериментального завода Московского института стекла состава: кремнезема 73%; окиси кальция 6%; окиси натрия 22%.

Электроды выдувались шариковые диаметром около 3 см. Они вымачивались в течение 7—10 дней в 0.01 н. соляной кислоте. Затем промывались дистиллированной водой и заполнялись 0.1 н. соляной кислотой. Калибровались они по ряду буферов с водородным показателем, проверенным по водородному электроду. Эта калибровка проверялась в течение измерений и по их окончании.

Для измерения была применена потенциометрическая одноламповая установка. В отдельных случаях водородные показатели определялись и с цветными индикаторами. Результаты не выходили за пределы допустимых расхождений. Одноламповую схему мы выбрали потому, что практически трудно подобрать две лампы, достаточно близкие по своим параметрам. А если это условие не имеет места, то двухламповая, принципиально более совершенная схема теряет смысл. В наших высокоомных цепях мы получили результаты измерения с точностью, по крайней мере, до одного милливольт.

#### Водородные показатели суспензий пигментов

Суспензии пигментов получились многочасовым встряхиванием их с водой. Для измерения стеклянный электрод опускался в стакан с суспензией, которая соединялась через промежуточный сосуд с одним из каломелевых полуэлементов. Другой каломелевый полуэлемент тоже через промежуточный сосуд с насыщенным раствором хлорида калия был соединен сифоном с соляной кислотой, налитой внутрь стеклянного электрода. Таким образом измерялась цепь: ртуть — каломель, насыщенный раствор хлористого калия — насыщенный раствор хлористого калия — суспензия — стекло — децинормальная соляная кислота — насыщенный раствор хлористого калия — насыщенный раствор хлористого калия, каломель — ртуть. Результаты измерений приведены в табл. 1 (стр. 36).

Большинство примененных пигментов были технические продукты завода Главкраска № 2. Низкодисперсные свинцовые глет и сурик — завода Главкраска № 1. Высокодисперсный свинцовый сурик английский, образец марки

„вуксон“. Литопон и ультрамарин ленинградских заводов. Титанат свинца — препарат, приготовленный в нашей лаборатории.<sup>6</sup>

Величины водородных показателей, приведенные в табл. 1, показывают, что большинство испытанных пигментов дает реакцию водной вытяжки, близ-

ТАБЛИЦА 1

Водородные показатели суспензий пигментов

№ п/п.	П и г м е н т	pH
1	Крон свинцовый желтый . . . . .	6.68
2	Крон свинцовый оранжевый . . . . .	7.35
3	Крон цинковый . . . . .	6.71
4	Белила свинцовые камерные . . . . .	6.23
5	Белила цинковые муфельные . . . . .	7.28
6	Литопон . . . . .	6.97
7	Бланфикс . . . . .	6.81
8	Титанат свинца . . . . .	7.21
9	Сурик свинцовый низкодисперсный (содержит 28.1% двуокиси свинца) . . . . .	8.49
10	Сурик свинцовый высокодисперсный (содержит 28.2% двуокиси свинца) . . . . .	9.27
11	Глет свинцовый низкодисперсный . . . . .	8.56
12	Ультрамарин . . . . .	6.94
13	Берлинская лазурь . . . . .	5.51

кую к нейтральной, но все же лежащую в кислой области. Ясно выраженную кислую реакцию обнаружил испытанный образец берлинской лазури, в нем возможно присутствие неотмытых солей, дающих кислую реакцию. Несколько непонятной является слегка кислая реакция свинцовых белил. Здесь тоже можно думать о наличии неотмытой уксусной кислоты или ацетата свинца. Приведенная в таблице цифра относится к старому образцу русских камерных белил. Нами было промерено и несколько образцов последних лет осадочных свинцовых белил завода Главкраска № 1, которые также дали водородный показатель практически нейтральный, но все-таки лежащий в кислой области (pH = 6.8 — 6.9 по *p*-нитрофенолу) и не меняющийся существенно после длительной промывки. Только у образца, взятого с фильтропрессов и обнаруживающего ясно кислый водородный показатель (pH = 5.9), промывка сдвинула его до величины, равной водородному показателю предыдущих образцов. Таким образом, если измеряемый водородный показатель и не отвечает таковому для совершенно чистых белил, то получить последние практически нельзя.

Некоторая щелочность оранжевого крона, вероятно, обусловлена наличием окиси свинца, о чем уже упоминалось выше. Возможно этим же обусловлен водородный показатель и титаната свинца.

Наконец, ясно выраженное особое положение занимают свинцовые глет и сурик. Нужно оттенить еще разницу, обнаруживаемую между низкодисперсным и высокодисперсными образцами, что, вероятно, сводится на различную растворимость в них глета. То обстоятельство, что свинцовый сурик в зависимости от структуры ведет себя в смеси с маслом существенно различно в отношении мылообразования, а вместе с тем и качества получающихся красок, отмечалось неоднократно.<sup>7</sup> Следует иметь в виду, что в процессе окисления глета в сурик частицы глета могут изолироваться слоем ортопльмбата. При промывке после окисления в продукте будет свободный глет, контактирующий с внешней средой. Между тем, если продукт окисления не подвергается механическим воздействиям, то при возможно таком же химическом составе этот свободный глет будет изолирован, пока не разрушится оболочка ортопльмбата.



Рис. 1.

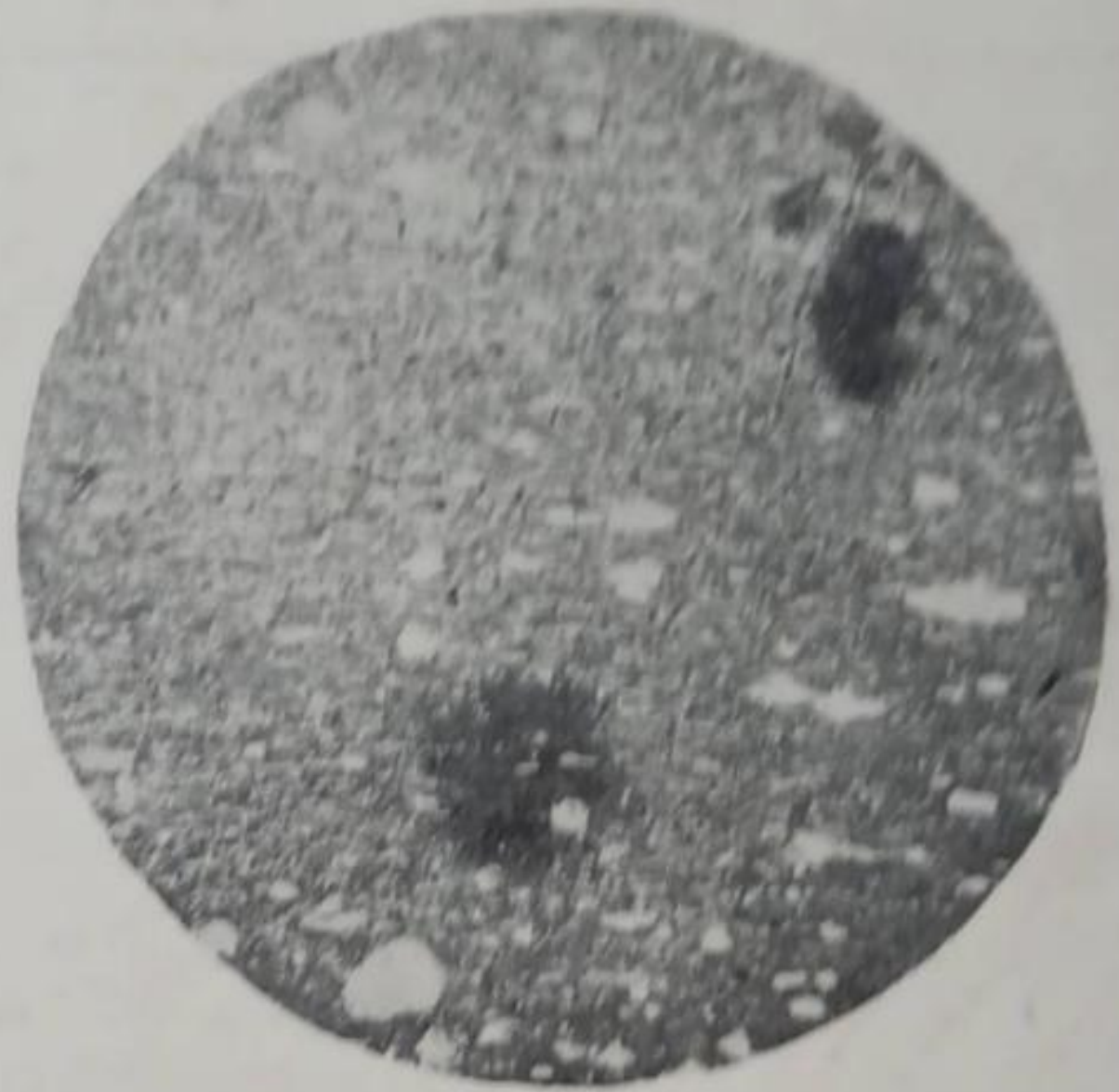


Рис. 2.

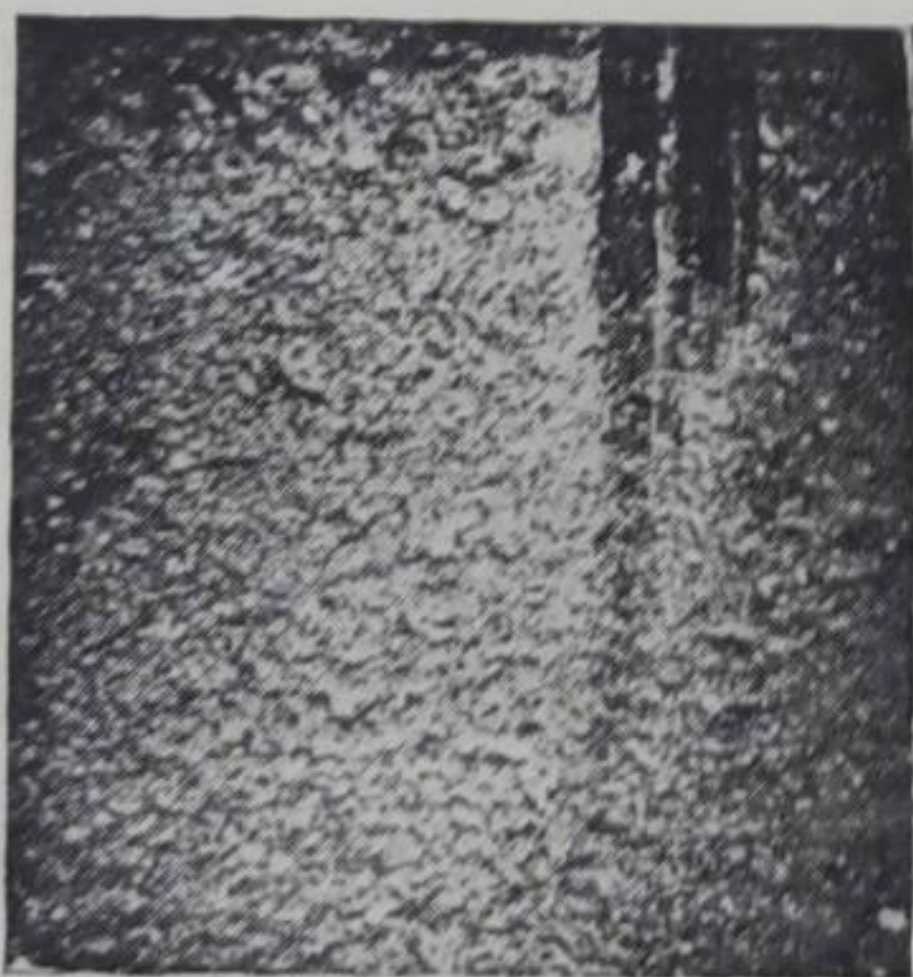


Рис. 3.

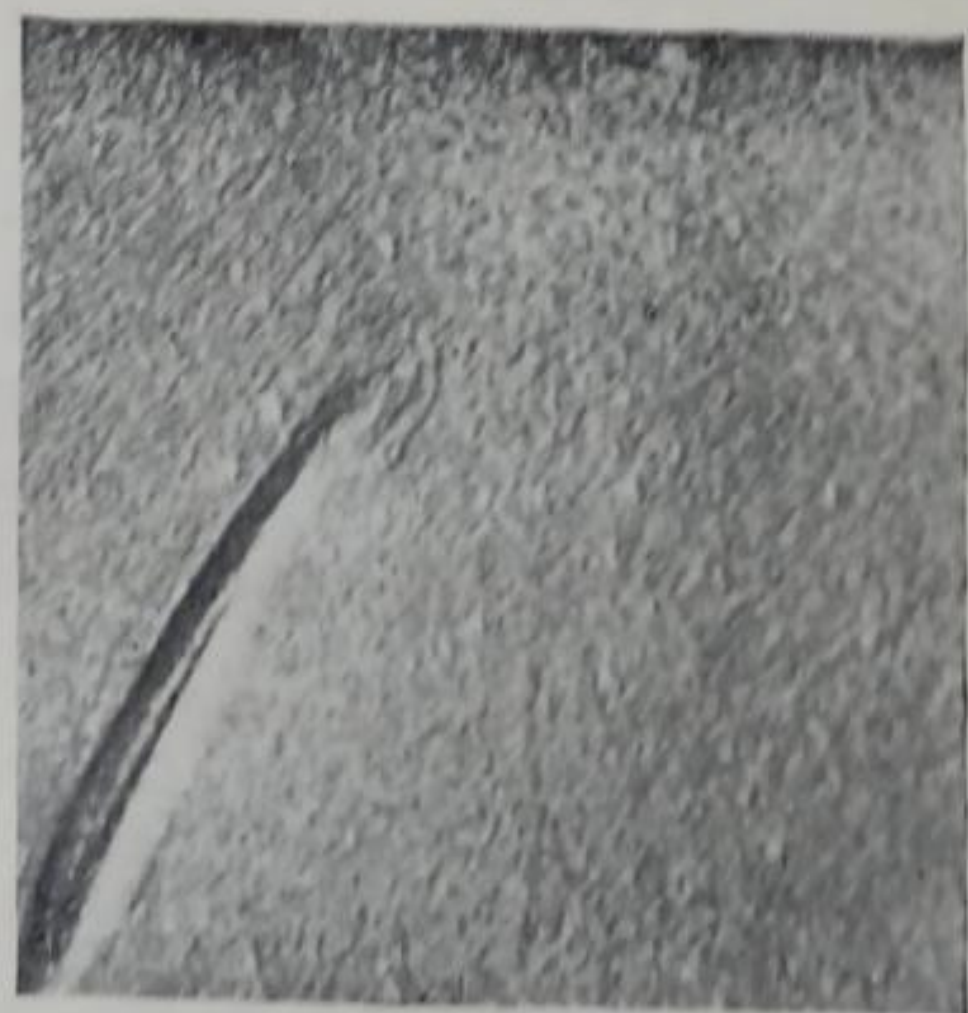


Рис. 4.



Таким образом, в соответствии с данными, полученными на определениях изменения потенциалов металла под влиянием водных суспензий пигментов, большинство проверенных пигментов, давая водородные показатели, несколько сдвинутые в кислую область, активируют металл. Несмотря на в общем довольно оранжевый цвет цинковые муфельные белила и титанат свинца. Особенно же резко выделяются в этом отношении свинцовые глет и сурик, что специально отмечалось уже выше и вполне соответствует их исключительному значению как защитных для железа пигментов. В общем можно сказать, что полученная характеристика пигментов по их водородным показателям дает ряд, близко отвечающий их антикоррозионному действию. Отметим еще раз, что антикоррозионным и здесь не выражено. В наших, проведенных без буферных прибавок, солей. Однако, хотя мы работали и с техническими продуктами, но для большинства объектов такие примеси практически исключаются, и мы думаем, что оборот, такие примеси, возможно, имеют место, и ими обусловлен соответствующий скачок водородного показателя. Вместе с тем весьма вероятно, что именно эти примеси и обуславливают, в отдельных по крайней мере случаях, довольно ясно выраженное коррозионное действие этого пигмента.

### Вывод

Показано, что водородные показатели водных суспензий пигментов характеризуют в первом приближении их коррозионное действие по отношению к железу.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eibner. Ueber Fette, Oele. Berlin, 126, 161 (1922); A. Eibner. Das Oeltrocknen Berlin, 115 (1930). — 2. A. S. Cushman and H. A. Gardner. Corrosion and Preservation of Iron and Steel. New York (1910), цит. по Г. Суйда и Г. Сальватерра. Окраска как защита от коррозии. Русский перевод ОНТИ (1936), 86. — 3. M. Ragg. Die Schiffsboden- und Rostschutz-Farben. Berlin, 62 и след. (1925). — 4. E. Maas und E. Liebreich. Korrosion u. Metallsch., 6, 173 (1930); ср. M. Ragg u. A. Riedemann, Farben-Zt., 37 1122, 1156 (1932). — 5. M. Ragg. Vom Rost und vom Eisenschutz. Berlin, 70 и след. (1928). Также Г. Суйда и Г. Сальватерра, цит. книга, 78 и след. — 6. А. В. Памфилов, Е. Г. Иванчева и М. А. Рабкин. Ж. Пр. X, II, 398 (1938). — 7. M. Ragg. Vom Rost und vom Eisenschutz, 83; Г. Суйда и Г. Сальватерра, 93.

Поступило в Редакцию  
14 июля 1938 г.

### LES pH DES SUSPENSIONS AQUEUSES DES PIGMENTS COMME UN CRITERIUM DE L'ACTION ANTICORROSIVE DE CES DERNIERS

A. V. Pamfilov et G. N. Kiparisov

Il est démontré que les pH des suspensions aqueuses des pigments caractérisent en première approximation leur action corrosive envers le fer.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГАГАТА ПРИ ЕГО ОБРАБОТКЕ РЕЗАНИЕМ ИЛИ ШЛИФОВАНИЕМ

Е. Я. Винецкая

Гагат по представлениям акад. А. Е. Ферсмана<sup>1</sup> принадлежит к смолистым углям из ряда бурых углей с раковистым изломом, легко режется и хорошо полируется. М. Д. Залесский<sup>2</sup> относит гагат к сапропелевым углям, заключающим сильно спрессованную битуминизированную древесину. Исследованный нами сибирский гагат<sup>3</sup> матаганского месторождения относится к углям сапропелитового происхождения.

В пресноводной или слабо соленой воде развиваются планктоны альг, способствующие образованию сапропелитов, главную массу которых составляют жиры и целлюлоза. Разрушение целлюлозы под действием процессов брожения протекает довольно быстро. Путем гидролиза жиров и последующих процессов окисления, полимеризации и ангидризации неопределенных жирных кислот происходит образование сапропелитов.<sup>4</sup>

Зольность матаганского гагата от 3 до 12%, твердость 3—4, удельный вес — 1.35.

Элементарный состав гагата по Стадникову:<sup>5</sup> С — 78.7%; Н — 10.8%; N — 2.6%; S — 0.6% и O — 7.3%.

Он является плотным, твердым, хорошо обрабатываемым поделочным материалом и в определенных условиях пластифицируется. Однако при его механической обработке встречается ряд технических затруднений; так, при распиловке гагата пила быстро тупится, при работе на точильных кругах имеет место засаливание кругов.

Наши исследования имели своей целью выяснить возможности облегчения обработки гагата при диспергировании в присутствии поверхностно-активных веществ.

П. А. Ребиндер<sup>6</sup> и его сотрудники нашли и исследовали эффект твердых тел как работы диспергирования при адсорбции их поверхностью полярных молекул. Образование адсорбционного слоя влечет за собой понижение избыточной энергии поверхностного слоя.

Твердость тела определяется величиной работы диспергирования на 1 см<sup>2</sup> новой поверхности:

$$H = \frac{dA}{dS} = K \frac{dF}{dS} = K \cdot \sigma_{12}$$

где  $dA$  — работа диспергирования,  $dS$  — увеличение поверхности,  $\sigma_{12} = \frac{dF}{dS}$  — удельная свободная поверхностная энергия на границе твердое тело—среда,  $K \gg 1$  — коэффициент необратимости<sup>7</sup> процесса диспергирования.

Поверхностно-лежащие молекулы любого твердого тела, по сравнению с находящимися в объеме молекулами, обладают избытком свободной энергии — поверхностной энергией  $\sigma$  вследствие наличия свободных связей. Адсорбция молекул поверхностно-активных веществ идет по месту насыщения этих связей с образованием мономолекулярного адсорбционного слоя. Эти адсорбционные слои, понижая свободную поверхностную энергию, дают понижение твердости твердого тела при его диспергировании.

Дальнейшие исследования П. А. Ребиндера и Калиновской<sup>8</sup> показали, что наибольший эффект понижения твердости для гидрофильных минералов (гипс, кальцит) получается при адсорбции поверхностно-активных веществ в углеводородах, а для гидрофобных минералов (графит, угли) при адсорбции из водной среды, так как при этих условиях ориентированные молекулы диполи сильнее адсорбируются вследствие наибольшей разности полярностей на гра-

нице обеих соприкасающихся фаз — диспергируемого тела и дисперсионной среды.

Прежде чем приступить к вопросу о понижении твердости гагата при его диспергировании, необходимо было определить его молекулярную природу по методу избирательного смачивания измерением краевых углов — проекционным методом П. А. Ребиндера.<sup>9</sup>

Избирательное смачивание есть смачивание на границе твердого тела и двух жидкостей различных полярностей (вода, бензол). Обе эти жидкости конкурируют в борьбе за поверхность твердого тела, и в зависимости от молекулярной природы поверхности минерала получаются значения смачивания от  $B = +1$  до  $-1$ .

Если минерал смачивается водой в присутствии неполярных соединений, то  $+1 > B > 0$ , и он является гидрофильным минералом. Минералы, лучше смачиваемые неполярной углеводородной жидкостью (бензол, керосин), дают:

$$0 > B \geq -1$$

и относятся к гидрофобным.<sup>10</sup>

Капля, нанесенная на поверхность твердого тела, при помощи параллельного пучка света от вольтовой дуги через линзу и плоско параллельный стеклянный сосуд, заключающий исследуемый объект и конденсор, проектировалась на экран, контуры которой зарисовывались.

По углу, образованному касательной к контуру капли и твердой поверхностью, определялось смачивание  $B = \cos \theta$ , где  $\theta$  — краевой угол.

$$B = \cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} - \varphi,$$

где  $\sigma_{23}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{12}$  — свободные поверхностные энергии трех поверхностей раздела твердое тело (3) — вода (1) — бензол (2), а  $\varphi$  — определяет гистерезис смачивания.  $B$  может меняться от  $B = +1$  при  $\theta = 0^\circ$  — полное смачивание, до  $B = -1$ , при  $\theta = 180^\circ$  — полное несмачивание. Краевой угол зависит от порядка смачивания данной жидкостью поверхности твердого тела.

$\theta_{12}$  и  $B_{12}$  соответственно краевой угол и смачивание для случая капли воды на поверхности гагата,  $\theta_{21}$  и  $B_{21}$  — для случая капли бензола, нанесенной на поверхность гагата, находящегося в водной среде.

$\Delta B = B_{21} - B_{12} = \varphi_{12} - \varphi_{21}$  — порядковый гистерезис смачивания.

Для исследования брался кубик гагата ребром 1 см, очистка его поверхности производилась шлифованием в воде с корундом, после чего следовали промывка дистиллированной водой и сушка в струе воздуха. Краевые углы  $\theta_{12}$  и  $\theta_{21}$  на границе гагат—вода—бензол определялись на одной из граней куба. Таким же образом подготовленный образец был помещен в чистый бензол на 18 дней, после чего определялся краевой угол  $\theta$ . Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ образца	$\theta_{12}$	$\theta_{21}$	$B_{12}$	$B_{21}$	Гистерезис смачивания
					$\Delta B = B_{21} - B_{12}$
1	136.4°	44°	-0.719	+0.719	+1.44
	133.0	44	-0.68	+0.719	
2	136.5	45	-0.731	+0.707	+1.44
	136.9	45		+0.707	

Из этих данных можно заключить, что гагат гидрофобен; его значительный гистерезис смачивания  $\Delta B = 1.44$  обусловлен его своеобразной природой, возможно, значительным содержанием в нем поверхностно-активных веществ. Эти исследования, а также наблюдения над кубиками гагата, находящимися

в чистом бензоле и дающими окрашивание бензола и распад кубика в различных направлениях, навели на мысль исследовать экстрактивные вещества гагата после длительной его обработки чистым бензолом.

Для получения возможно более концентрированного экстракта порошок гагата в количестве 77.9 г экстрагировался на водяной бане в течение 45 часов, в результате чего получено экстрактивных веществ 1.15 г. Эти вещества желтовато-бурого цвета имели воскообразный характер с температурой плавления 60—70°. Полученный осадок 1.15 г растворялся в чистом бензоле до объема 50 мл (бензол как для экстрагирования, так и для растворения был дважды перегнан и высушен над металлическим Na). Далее определялось поверхностное натяжение чистого бензола и полученного экстракта на границе бензол—вода. Для измерения было взято 4.5—5 мл бензольного раствора и равный объем воды.

Поверхностное натяжение ( $\sigma_{12}$ ) для чистого бензола  $\sigma_{12} = 34.95$  эрг/см<sup>2</sup>, для бензольного экстракта из гагата  $\sigma'_{12} = 22.65$  эрг/см<sup>2</sup>.

Таким образом 4.5 мл бензольного раствора экстрактивных веществ, соответствующие 0.40 г сухого вещества, дают понижение поверхностного натяжения на  $\sigma_{12} - \sigma'_{12} = 12.3$  эрг/см<sup>2</sup> на границе бензол—вода. Такое значительное понижение поверхностной энергии говорит о наличии в гагате сильно поверхностно-активных веществ — вероятнее всего органических кислот.

Если бензольный экстракт внести в раствор NaOH или KOH и тщательно взболтать, то происходит омыление жирных кислот бензольного раствора, и полученные мыла, растворяясь, переходят в водную фазу, понижая еще сильнее поверхностное натяжение.

Если гагат содержит поверхностно-активные вещества типа высших жирных кислот, то они могут адсорбироваться из экстракта в бензоле чистой поверхностью щелочноземельных минералов, давая их резкую характерную гидрофобизацию.

С целью проверки этого положения нами были проведены опыты адсорбции экстрактивных веществ гагата на чистом кальците. Концентрированный экстракт гагата в бензоле 2.3% дает после 10—15-минутной адсорбции настолько гидрофобную поверхность кальцита (по грани спайности), что капли воды при определении смачиваемости ( $B_{12}$ ) скатываются при малейшем наклоне, и получается краевой угол  $\theta_{12} = 138^\circ$ .

При разбавлении в 10 раз, т. е. при концентрации экстрактивных веществ 0.23% раствор слегка окрашен, слабо опалесцирует и дает при адсорбции на кальците в течение 15 минут краевой угол  $\theta_{12} = 130^\circ$ , соответствующий смачиванию  $B_{12} = \cos \theta = -0.643$ , тогда как чистый бензол на кальците дает краевой угол  $\theta_{12} = 20^\circ$  и  $B_{12} = +0.940$ .

Таким образом, в результате адсорбции поверхностно-активных веществ, извлеченных из гагата, кальцит резко изменяет свою молекулярную природу из гидрофильной в гидрофобную в результате нормальной ориентации адсорбирующихся молекул углеводорода цепью наружу и химически фиксированных полярных групп COOH на поверхностных атомах Ca в решетке кальцита.

Чтобы подтвердить наличие жирных кислот в экстрактивных веществах гагата, было взято 0.6 г экстрактивных веществ и растворено в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, после чего избыток спирта отгонялся. Полученный осадок в количестве 0.55 г вносился в спиртовой раствор 0.1 н. NaOH, избыток NaOH оттитровывался обратным титрованием 0.1 н. HCl. По количеству щелочи определялся коэффициент кислотности = 209. Это говорит о наличии (в экстрактивных веществах гагата) смеси жирных кислот пальмитиновой и стеариновой, что также подтверждается точкой плавления около 65°, близкой к точке плавления указанных жирных кислот. Экстрактивные вещества гагата помимо жирных кислот содержат незначительное количество углеводов — 0.05 г или 8.34%.

С целью понижения твердости гагата в процессах его обработки резанием мы пытались применить поверхностно-активные вещества при его диспергировании по аналогии с рядом исследований, произведенных на мине-

ралах и металлах в лаборатории П. А. Ребиндера в Институте прикладной минералогии и цветной металлургии.

Многочисленные опыты диспергирования гагата на специальном шлифовальном станке не давали совпадающих значений. Это связано со слоистым строением гагата, его неоднородностью, вызывавшей образование выступов на поверхности за счет смолообразных веществ, находящихся в гагате (рис. 3, 4).

Неоднородность гагата может быть наглядно иллюстрирована микрофотографиями прозрачных шлифов (рис. 1 и 2).

Микрофотографии (рис. 1 и 2) гагата указывают на наличие в нем вкраплений из остатков растений, различных смол и других пород (известняки), обладающих твердостью, отличной от твердости гагата.

Для облегчения процессов диспергирования гагата мы пытались применять водные растворы олеата Na, жирные кислоты, олеиновую и стеариновую в неполярном керосине и в вазелиновом масле и водные растворы глюкозы. Все эти опыты не дали совпадающих значений при повторных исследованиях. Несовпадающие данные объясняются, с одной стороны, появлением вкраплений, выступающих на поверхности минерала и обладающих другой твердостью и, с другой стороны, тем, что на поверхности гагата не происходит адсорбции поверхностно-активных веществ вследствие присутствия в нем высокого содержания поверхностно-активных веществ, насыщающих свободные связи поверхности.

Принимая в гагате наличие поверхностно-активных веществ, представляло интерес использовать эти природные свойства минерала для ускорения его обработки.

Использование этих свойств гагата может идти по двум направлениям:

1) извлечение жирных кислот гагата неполярными жидкостями (керосин) в процессе его диспергирования. Действительно, сравнительное диспергирование гагата в воде и в предельно очищенном неполярном керосине дает в керосине лучший эффект и

2) омыление этих жирных кислот на самой поверхности минерала слабыми водными растворами щелочей (понижителем твердости при этом является образуемое мыло).

ТАБЛИЦА 2

Скорость  $v = 200$  об/мин.;  $t = 1$  мин.;  $F$  — сила трения;  $\Delta m$  — количество сошлифованного гагата в мг;  $\frac{F}{\Delta m}$  — величина, пропорциональная работе диспергирования (твердость)

Диспергирование в воде			
$P$	$F$ в г	$\Delta m$ мг	$\frac{F}{\Delta m}$
2200	565	710	0.796
2200	565	564	1.002
2200	565	600	0.942
В неполярном керосине $\sigma_{12} = 48.0 - 51.0$ эрг/см <sup>2</sup>			
2200	465	596	0.780
2200	465	570	0.816
2200	465	570	0.817
2200	465	510	0.912
2200	465	580	0.877

ТАБЛИЦА 3

Диспергирование гагата растворами NaOH различных концентраций при  $v = 200$  об/мин.,  $t = 1$  мин.,  $P = 2200$

Конц. С NaOH моль/л	$F$ в г	Колич. сошлиф. гагата в мг $\Delta m$	$\frac{F}{\Delta m}$
0 (вода)	565	625	1.076
0.0025	515	660	0.780
0.005	465	1130	0.411
0.01	415	1380	0.301
0.02	415	1460	0.284

Последний путь является наиболее целесообразным, так как мыла принадлежат к наиболее поверхностно-активным веществам, способствующим ускорению ряда процессов обработки минералов (шлифование, резание, сверление и др.).

В связи с этим исследовалось диспергирование гагата (при его шлифовании в течение 1 минуты  $v = 200$  об/мин.) с применением растворов NaOH различных концентраций — от 0.0025 н. до 0.02 н., способствующих омылению жирных кислот с поверхности гагата. NaOH, адсорбируясь поверхностью гагата и проникая внутрь через микротрещины, образует мыла в результате взаимодействия с жирными кислотами, содержащимися в самом гагате.

Результаты исследований (средние из большого числа измерений) приведены в табл. 3 и на рис. (5 кривые 1, 2, 3).

Данные по диспергированию гагата показывают, что предельная адсорбция NaOH на гагате, соответствующая омылению его жирных кислот, имеет место при концентрации 0.015 н. — 0.02 н. NaOH.

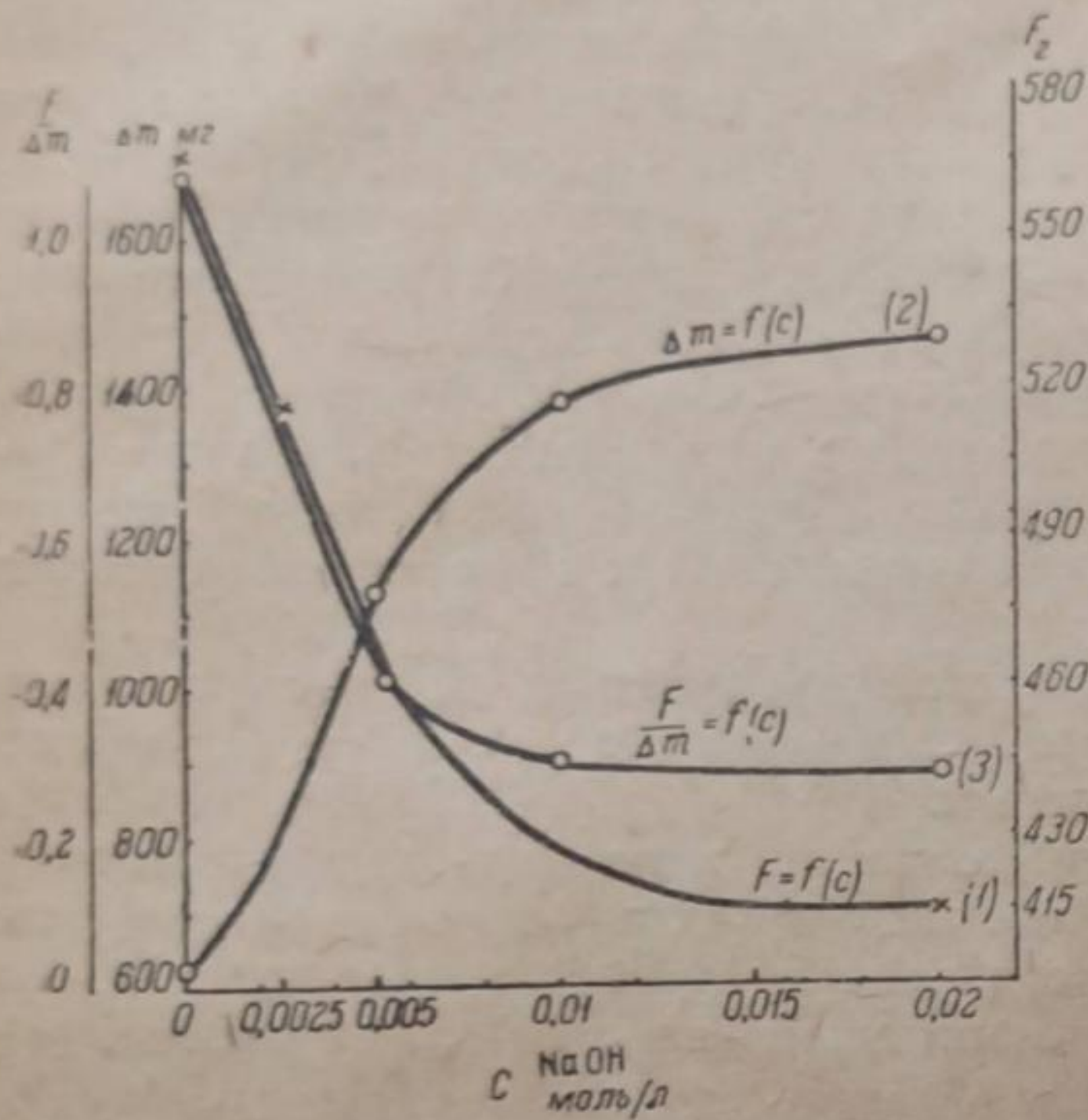


Рис. 5. Диспергирование гагата.

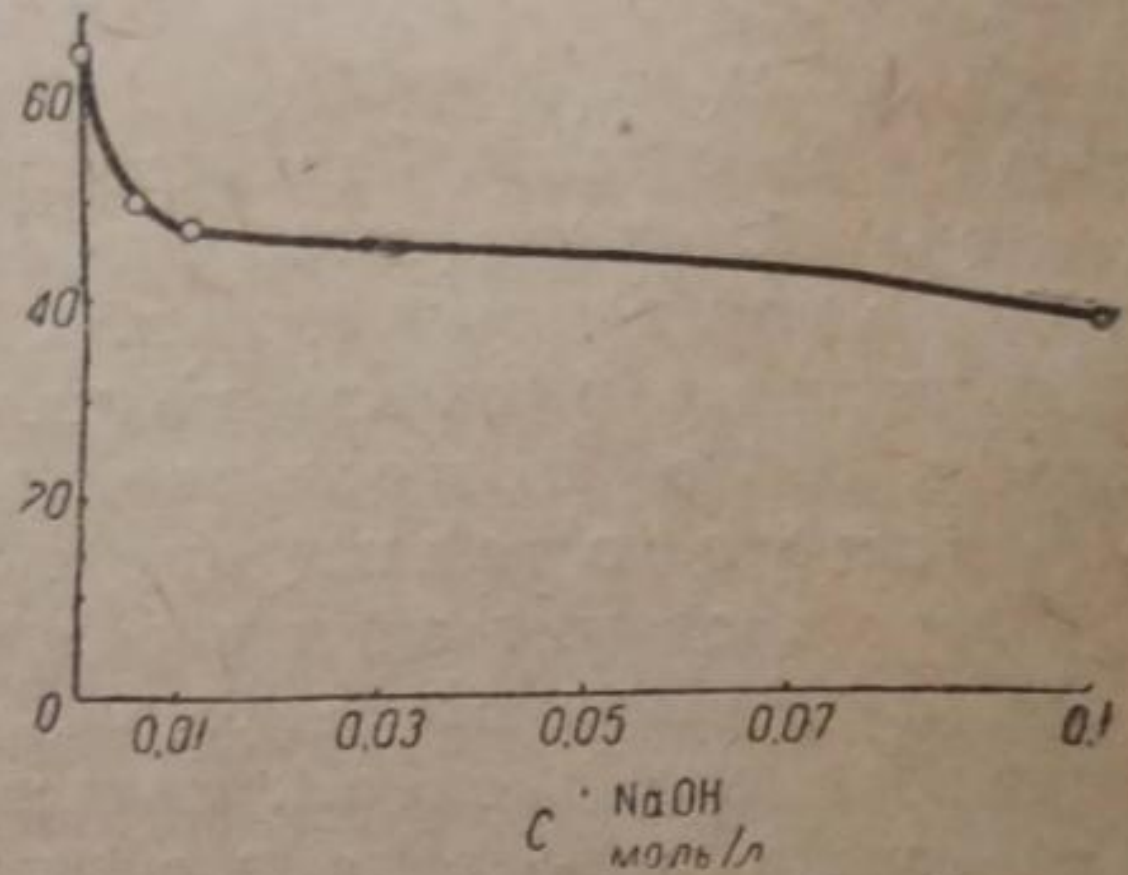


Рис. 6. Склерометрические измерения  $P = 670$ ;  $H = f(\tau)$ .

Если произвести расчет на щелочь, необходимую для омыления жирных кислот, имеющихся в гагате, имеем результаты, соответствующие экспериментальным данным, полученным при диспергировании гагата NaOH.

Интересно было установить зависимость твердости гагата  $H$  по склерометрическим измерениям методом затухающих колебаний с маятником Кузнецова<sup>11</sup> при действии на гагат растворов щелочи различных концентраций.

При этом за меру твердости можно принять время  $\tau$ , в течение которого амплитуда  $a$  колебаний маятника-диспергатора убывает на заданную величину.

Табл. 4 и кривая рис. 6 показывают, что 0.10 н. растворы NaOH достаточны, чтобы снизить твердость гагата почти вдвое при измерениях по методу склерометра Кузнецова.

Эти результаты в общем совпадают с данными, полученными при сошлифовывании гагата при обработке растворами NaOH.

Таким образом слабые концентрации щелочи достаточны для ускорения процессов обработки гагата. При этом скорость обработки по количеству сошлифованного материала увеличивается в 2.5 раза.

ТАБЛИЦА 4

Измерения твердости гагата  $H = f(\tau)$  склерометром Кузнецова. Победитовые острия (конус с углом  $90^\circ$ ).  $P = 670$  г.

Среда	$\tau$ сек.
H <sub>2</sub> O — 0 . . . . .	65
NaOH — 0.005 н. . . . .	50
NaOH — 0.016 н. . . . .	47
NaOH — 0.10 н. . . . .	35

## Выводы

1. Определена молекулярная природа гагата методом избирательного смачивания. Гагат гидрофобен. Краевой угол  $\theta_{12} = 136.5^\circ$ . Избирательное смачивание  $B_{12} = \cos \theta_{12} = -0.719$ .

2. Значительный гистерезис избирательного смачивания  $B = 1.44$  обусловлен его физико-химической природой — наличием поверхностно-активных веществ.

3. Гагат содержит поверхностно-активные вещества типа пальмитиновой и стеариновой кислот, экстрагирующихся бензолом. 1 г воздушно-сухого гагата содержит 0.0135 г жирных кислот и 0.0012 г углеводов.

4. Экстрактивные вещества гагата в бензоле дают резкое понижение поверхностного натяжения на границе с водой: 0.104 г экстрактивных веществ гагата, соответствующие 2.3%, дают понижение  $12.3 \text{ эрг/см.}^2$

5. Экстрактивные вещества гагата, содержащие жирные кислоты, в бензоле хорошо адсорбируются поверхностью чистого кальцита, изменяя его молекулярную природу из гидрофильной в гидрофобную. Краевой угол избирательного смачивания для кальцита  $B_{12} = \cos \theta = +0.940$ . После адсорбции экстрактивных веществ гагата поверхностью кальцита краевой угол  $B_{12} = 130^\circ$  и избирательное смачивание  $B_{12} = \cos \theta = -0.643$ .

6. Диспергирование гагата с применением поверхностно-активных веществ не дает эффекта вследствие:

1) неоднородности породы гагата, подтвержденной микрофотографиями поверхности и прозрачных шлифов, и

2) наличия в нем достаточно большого количества собственных поверхностно-активных жирных кислот, насыщающих свободные связи поверхности.

7. Ускорение методов обработки гагата может быть достигнуто двумя путями:

1) применением при его обработке неполярных жидкостей (керосина), извлекающих жирные кислоты, способствующие его диспергированию, и (наиболее целесообразный путь)

2) омылением жирных кислот гагата на его поверхности слабыми растворами щелочей. При его диспергировании в растворе 0.015 н. NaOH имеем увеличение количества сошлифованного гагата в 2.5 раза по сравнению с шлифованием в чистой воде.

Таким образом, используя природные свойства гагата — наличие в нем жирных кислот, — мы можем значительно облегчить его механическую обработку.

Работа выполнена в 1934 г. в лаборатории физико-химии дисперсных систем Института прикладной минералогии, под руководством проф. П. А. Ребиндера, которому и приношу благодарность за его ценные указания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Ферсман. Изв. Акад. Наук, I, 368 (1922).
2. Залесский. Минеральное сырье, № 1, 16 (1934).
3. Петров. Гагат (1922).
4. Dammer und Tietz. Die Nützlichen Mineralien, II, 744 (1928).
5. Стадников. Химия угля (1936).
6. Ребиндер. IV съезд физиков. Москва (1928).
7. Ребиндер. Изв. Акад. Наук, Хим. сер., № 5, 684 (1936).
8. Ребиндер. Исследования по физико-химии технической суспензии. Сборн. работ под ред. Ребиндера (1933).
9. Ребиндер, Липец и Римская и Таубман. Физико-химия флотационных процессов (М.—Л. 1933).
10. Ребиндер и др. Исследования в области поверхностных явлений (Москва, 1936).
11. Кузнецов. Физика твердого тела. 2-е изд. т. I (Томск, 1937).

Поступило в Редакцию  
25 августа 1938 г.

## К ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ НИКЕЛЕВОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

С. М. Кочергин

Ногинский завод грампластинок

Настоящая работа посвящена частному случаю никелевой гальванопластики, а именно получению никелевых копий с матриц, имеющих никелевую поверхность.

По настоящему вопросу мы не имеем какой-либо специальной литературы, а имеющиеся указания в общих курсах теоретической, прикладной электрохимии и в трудах, посвященных гальванопластике, затрагивают этот вопрос, лишь исходя из общих принципов.

Излагаемый ниже материал основан на экспериментальных работах и на заводской практике.

## Получение разделительной пленки

Как хорошо известно, основная разница между гальваностегией и гальванопластикой состоит в том, что в первом случае при получении металла путем электролиза происходит исключительно сильное срастание его с основой, во втором же, наоборот, должно быть достигнуто максимально легкое отделение слоя отлагаемого металла от матрицы при одновременном идеальном отображении ее поверхности. Таким образом в качестве основной задачи является создание разделительного слоя. В нашем случае никелевой матрицы, казалось бы, этот вопрос упрощается в силу того, что, как известно, никель на никель не осаждается с достаточной силой сцепления, а если и осаждается, то лишь после предварительной обработки. Но, с другой стороны, это обстоятельство чрезвычайно затрудняет возможность получения сплошных осадков на больших поверхностях. Было необходимо найти способ обработки никелевой поверхности, обеспечивающей создание должной разделительной пленки и надлежащее отображение поверхности матрицы. С этой целью было изучено влияние растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , спиртовых растворов иода и растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$  в различных концентрациях. Опыты показали, что наиболее совершенным способом создания необходимой пленки является обработка никелевой поверхности матрицы в насыщенном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в течение 5—10 секунд. При этом мы имеем прекрасное отображение поверхности матрицы даже в тех случаях, когда никелевые ванны работали плохо. Никелевые осадки получаются с золотисто-блестящим оттенком. Однако применение  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в промышленных масштабах представляется крайне неудобным в силу необходимости специальных вытяжных устройств, вредности производства и ограниченного времени выдержки в растворе, ибо при передержке наступает почернение никеля. Опыты с иодными растворами показали, что они совершенно не отвечают предъявляемым требованиям. При всех случаях получается настолько сильный прирост, что при разделении нарушается рельефность. Особо тщательному изучению были подвергнуты растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{CrO}_3$ .

Уже первые опыты показали, что эти растворы способны создать разделительную пленку необходимого качества. В одних и тех же концентрациях и при одном времени выдержки в растворе сила создания разделительной пленки, обеспечивающей свободный отъем и идеальное отображение, возрастает от  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrO}_3(\text{H}_2\text{CrO}_4)$ . При повышении концентрации растворов повышается скорость создания пленки.



Практически наиболее удобными в работе являются следующие условия:

1. При получении никелевых копий на вани при 18—20° и низкой плотности тока порядка 0,5 А/дм<sup>2</sup> следует употреблять раствор в концентрациях от 2 до 5% при выдержке в течение 20—30 сек.
2. При получении никелевых копий на вани с повышенной температурой и высокой плотностью тока следует употреблять 10% раствор CrO<sub>3</sub> с временем выдержки до 1 мин.

Касаясь научения качества и структуры образующейся пленки, наиболее вероятно предположить, что мы имеем дело с образованием трехвалентного никеля в виде Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое ведет себя как перекись, и именно ей мы обязаны легким отъемом оригинала от копии. Перекись никеля воспринимает на себя в первый момент электролиза восстанавливающее действие водорода, предохраняя основной металл матрицы от срастания с осаждающимся. Наиболее активное действие CrO<sub>3</sub> по сравнению с бихроматами объясняется тем, что здесь мы имеем дело с явно выраженной кислой средой. Образующаяся разделительная пленка по характеру своей силы неоднородна. Она представляет собою как бы сетку с ячейками, имеющими разную силу сопротивляемости сцеплению отлагаемого металла с основой. В отдельных местах мы имеем мельчайшие как бы островки, лишенные защитной пленки, в которых происходит сцепление с матрицей. Максимальная толщина окисной пленки возникает там, где мы уже имели наличие NiO, способного под действием раствора более легко переходить в Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Практика получения никелевых копий

В силу того, что процесс электролитического отложения никеля в нашем случае протекает в необычных условиях, — условиях окисной пленки, затрудняющей первоначальный момент кристаллизации металла, — должен быть выбран специальный режим электролиза. Требования, которые предъявляются к работе ванн, состоят в том, чтобы, во-первых, получающиеся осадки были эластичными и, во-вторых, в начальный момент электролиза не выделялось большого количества водорода, способного к разрушению окисной пленки и к созданию возможностей срастания с матрицей. Получение эластичного никеля обеспечивает возможность снятия отложений с матриц, имеющих большую поверхность. Существует и нами проверено несколько рецептов состава электролита, пригодного для этих целей.

Наиболее удобной является следующая ванна: NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O — 200 г; MgSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O — 25 г; NaCl — 15 г; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — 22,5 г; H<sub>2</sub>O — 1 л; температура 45—50°. Плотность тока: первые пять минут 0,3 А/дм<sup>2</sup>; следующие десять — 0,5 А/дм<sup>2</sup>; далее 10 мин. — 1,0 А/дм<sup>2</sup>, и затем можно подавать ток до 4—6 А на 1 дм<sup>2</sup>.

Настоящий рецепт и режим работы никелевой ванны испытаны на больших производственных установках в течение двух лет, причем получены хорошие результаты. Они также удобны и тем, что могут быть получены осадки в любых интервалах толщины, начиная от 3 микрон, кончая 1—2 мм и выше.

### Выводы

1. Исследованы и проверены заводской практикой методы получения разделительной пленки на никеле при никелевой гальванопластике.
2. Дана практическая рецептура получения никелевых копий с матриц, имеющих никелевую поверхность.

Поступило в Редакцию  
9 августа 1938 г.

## LA THÉORIE ET LA PRATIQUE DE LA GALVANOPLASTIE DE NICKEL

S. M. Kočergin

1. Les méthodes d'obtenir une couche séparative sur le nickel lors de la galvanoplastie sont étudiées et contrôlées par la pratique d'usine.
2. Des recettes pratiques pour obtenir des copies en nickel des matrices à surface de nickel sont données.

## О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЙ ЖЕЛТОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ ИЗ ЦИАНАМИДА КАЛЬЦИЯ

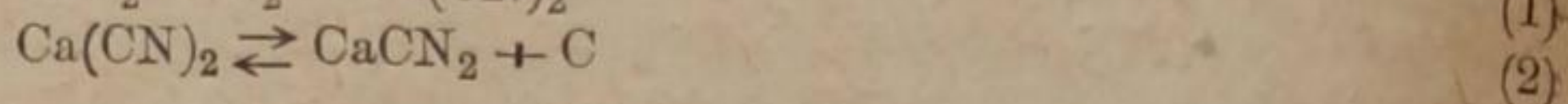
С. А. Вигдоров

Ростовский и/Д. Научно-исследовательский институт прикладной химии

Получение ферроцианидов из цианамидов кальция по самой природе вещей идет через цианиды; поэтому необходимо раньше всего рассмотреть реакцию получения из цианамидов кальция цианидов.

В свое время Франк и Каро думали путем азотирования карбида кальция непосредственно получить цианид кальция, но эта идея, как известно, не увенчалась успехом: оказалось, что при азотировании карбида кальция получается не цианид, а цианамид.<sup>1</sup>

Теперь мы знаем, что цианид кальция неустойчив при той высокой температуре, которая необходима для его образования, и разлагается на  $\text{CaCN}_2$  и  $\text{C}$ .



Изучение вопроса устойчивости цианида кальция при тех и других температурах привело к нахождению промышленного метода получения цианидов из карбида кальция.

Было найдено, что при  $1500^\circ$  цианид получает устойчивость, и реакция (2) протекает справа налево. Затем нашли, что температура образования цианидов может быть снижена прибавлением к шихте, состоящей из  $\text{CaCN}_2$  и угля, флюсующих средств, которые, по мнению некоторых исследователей, играют в данном случае роль катализаторов.

По методу Ляндиса (амер. патент 1359257) в качестве плавня берут поваренную соль и работают при  $1400^\circ$ .

Плав, получаемый по Ляндису, представляет собою смесь цианидов кальция и натрия и содержит, кроме того,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaCN}_2$  и пр. Содержание в плаве цианидов, выражаемое обычно в процентах цианистого натрия, составляет 45%.

Другим промышленным методом получения цианидов из цианамидов кальция является метод Д. Натта.<sup>2</sup> Характерным для последнего метода является то, что здесь применяют смесь цианамидов кальция и двух соединений, которые, реагируя друг с другом, дают уголь *in statu nascendi*, выделяя при этом значительное количество тепла. Наилучшие результаты получаются при применении в качестве таких двух соединений карбида кальция и карбоната натрия. В результате процесса Д. Натта получается продукт с содержанием 20—22%  $\text{NaCN}$ , остальное же составляет окись кальция, уголь, небольшие количества непрореагировавших цианамидов и соды и следы карбида.

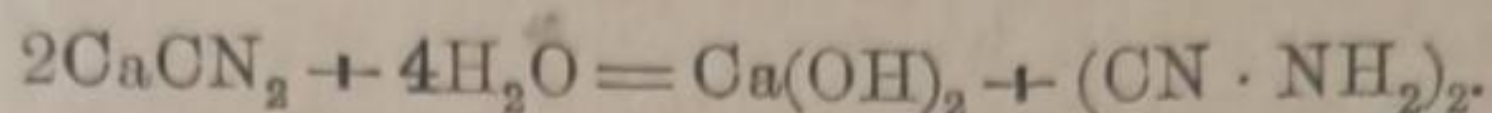
Что касается выходов по азоту, то как по методу Ляндиса, так и по методу Д. Натта этот выход равен 75—85%.

Давая оценку обоим изложенным методам, можно сказать следующее. В отношении транспортабельности способ Ляндиса, дающий продукт с содержанием 45% цианида, имеет определенное преимущество перед способом Д. Натта, дающим продукт с содержанием всего 20—22% цианида. Но первый продукт не может быть очищен путем экстрагирования жидким аммиаком вследствие нерастворимости в последнем цианистого кальция, в то время как второй продукт означенным путем может быть получен в чистом виде.

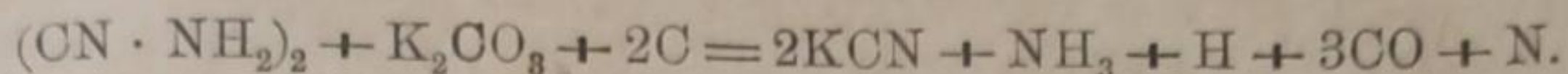
Однако преимущество способа Ляндиса перед способом Д. Натта становится бесспорным, если сделать оценку с точки зрения применения получаемых плавлен для выщелачивания золота и серебра, для борьбы с вредителями и т. д. В указанных случаях нет нужды в чистых цианидах, а плавы прямо используются без какой-либо обработки.

Бок<sup>3</sup> рекомендует для получения цианида калия из цианамидов кальция метод Эрлевейна, заключающийся в следующем:

Цианид кальция обрабатывают водой, причем получается дициандиамид:



Сплавляя этот последний с поташом или содой и углем, получается по Эрлевейну 100% цианид:



Но при практической проверке реакции позднейшими исследователями оказалось, что 100% цианида, или близкого к нему, ни при каких условиях плавки не удастся получить, а максимальное содержание KCN в плаве не превышает 70—80%. Также было установлено, что процесс плавки дициандиамида с поташом или щелочью и углем является сложным и не может быть выражен схемой Эрлевейна. Несмотря на указанное, способ Эрлевейна все же представляет известный интерес, и им следовало бы заняться.

Переработка цианплава, полученного по методу Ляндиса, на ферроцианид калия производится по следующей схеме.

Плав выщелачивается сначала раствором железного купороса, при этом цианиды натрия и кальция превращаются в соответствующие ферроцианиды. Действуя в дальнейшем на раствор этой смеси хлористым калием, Na замещается K, и из раствора выпадает труднорастворимая двойная соль:  $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Обработкой этой двойной соли поташом получается  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Как видно из вышеизложенного, процесс превращения цианплава Ляндиса в желтую соль довольно сложный, так как протекает в трех стадиях, что требует, понятно, большого оборудования. Но главное то, что процесс связан со значительными потерями. Дело в том, что при обработке цианплава железным купоросом имеет место ряд побочных реакций, из которых мы здесь укажем только на образование при отсутствии избыточной щелочи так называемой берлинской бели —  $[\text{Fe}(\text{CN})_2]_3$  и на разложение цианидов натрия и кальция на формиат и аммиак. Следует еще обратить внимание и на следующий момент.

При выщелачивании цианплава, содержащего смесь цианидов кальция и натрия и, кроме того, хлористый натрий и хлористый кальций, горячим раствором железного купороса обязательно должно высадиться в зависимости от высоты температуры и концентрации большее или меньшее количество двойной соли  $\text{CaNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , растворимость которой уменьшается с повышением температуры раствора.<sup>4</sup> На выпадении двойной соли  $\text{CaNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  из раствора основан метод получения ферроцианида натрия из ферроцианида кальция (см. DRP 169292). Может существовать некоторое опасение, что и во второй стадии процесса при обработке растворов смеси цианидов Ca и Na хлористым калием наряду с  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$  выделится и  $\text{Na}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ , так как обработка с KCl производится в горячем состоянии.

Итак, переработка плава Ляндиса на желтую соль не только связана с техническими и аппаратными затруднениями, но вызывает еще сомнение в физико-химической ее обоснованности.

С чисто технической точки зрения, не вникая пока в вопросы экономического порядка, весьма заманчивым может казаться применение для производства желтой соли плава, полученного по методу D. Hatt'a, только с заменой соды поташом. Плав, содержащий в последнем случае цианид калия, при обработке железным купоросом дает прямо ферроцианид калия.

Против применения поташа вместо соды можно, правда, возразить, что он дает вследствие своей гигроскопичности меньшие выходы, так как при нагревании влага действует разлагающе на  $\text{CaCN}_2$ , образуя аммиак, и, следовательно, снизит процент использования азота, содержащегося в цианамиде кальция.

Но, как нам кажется, гигроскопичность поташа не может служить серьезным возражением. Дело в том, что поваренная соль также отличается известной

гигроскопичностью, однако это обстоятельство не служит препятствием к применению этой соли в качестве плавня в процессе Ляндиса. На практике этот вопрос был разрешен таким образом, что поваренная соль предварительно подвергается нагреванию в течение короткого времени при высокой температуре с таким расчетом, чтобы внутренние слои успели нагреться до  $250^\circ$ . Точно таким же образом можно освободить и поташ от влаги. Некоторое осложнение, возможно, представит процесс плавки с поташом в виду более высокой точки плавления этого последнего (температура плавления  $891^\circ$ ) в сравнении с содой (т. пл.  $850^\circ$ ). Впрочем, можно и из  $\text{NaCN}$  получить  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  методом Мосицкого, прибавив к раствору цианида железного купороса, а затем фильтровать и конвертировать с  $\text{KCl}$ .<sup>5</sup>

По вопросу получения желтой соли из цианамидка кальция большой интерес представляет работа, сделанная Велером и его сотрудниками.<sup>6</sup> При сплавлении цианамидка кальция с углем в присутствии хлоридов, карбонатов и сульфидов щелочных элементов, по мнению Велера, происходит промежуточное образование цианамидка натрия. Цианамид же натрия при действии угля уже при  $800^\circ$  количественно переходит в цианид, на чем основан метод Кастнера. Внесение в плав каталитических добавок, как то  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ , в особенности же  $\text{Mg}$ , благоприятствует увеличению выходов, что следует считать следствием уменьшения продолжительности реакции, благодаря чему и уменьшается разложение.

Основным условием для получения хороших выходов является работа без доступа воздуха со свежепрокаленными и тонкоизмельченными материалами.

Применением вместо хлоридов карбонатов щелочных элементов достигается лучший эффект в отношении снижения температуры реакции и ее продолжительности, а главное, в отношении выходов.

Из цианамидка кальция можно непосредственно получить, по Велеру, желтую соль. Для этого берется следующая шихта: 10 г цианамидка кальция, 8 г поташа, 3 г железных опилок и 1 г древесного угля. Температура плавки  $900^\circ$ , продолжительность 1 час. Выход  $75\%$  теоретического. Большое количество железа или угля против вышеуказанного не дает улучшения процесса. При применении же большего количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получаются почти теоретические выходы, что объясняется действием тонко распределенного железа, получаемого восстановлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углем.

Другая продолжительность реакции и другая температура влияют в смысле уменьшения выходов. И в этом случае предпосылкой для получения хороших выходов является работа без доступа воздуха с прокаленными и тонкоизмельченными материалами.

Так как с повышением температуры и увеличением продолжительности реакции образуется больше  $\text{KCN}$  за счет  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Велер допускает, что при высоких температурах имеет место образование металлического калия, который разлагающе действует на первоначально образующуюся желтую соль.

По Либигу,<sup>7</sup> однако, желтая кровяная соль разлагается при красном калении от действия поташа или соды и в отсутствии угля, когда исключена возможность образования металлического калия. Но и принимая наличие в плаве только цианистого калия, последний, соприкасаясь при выщелачивании с железом или окисью железа, превращается в желтую кровяную соль.

В цитированной работе ценны следующие моменты:

1. Дается правильное объяснение действия щелочных соединений на процесс цианизирования цианамидка кальция. Это действие заключается в промежуточном образовании цианамидка щелочного металла, которое уже вторично с углем образует цианид. Переход цианамидка натрия и калия в соответствующий цианид совершается, как известно, в присутствии угля при сравнительно низкой температуре, порядка  $800^\circ$ .

2. Указывается, что реакция протекает успешно и в том случае, когда вместо соды берут поташ. Необходимо лишь, чтобы исходные материалы не содержали влаги, что относится как к материалам, служащим плавнем, так и к самому цианамиду кальция.

3. Главным же моментом является то, что одним процессом из  $\text{CaCN}_2$  можно получить желтую соль; для этого требуется лишь внести в шихту, состоящую из  $\text{CaCN}_2$ , поташа и угля, железные опилки или, еще лучше,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Выводы

1. Цианплав, получаемый по методу Ляндиса, благодаря большому содержанию в нем цианидов, весьма пригоден в тех случаях, когда этот плав применяется как таковой.

2. Применение цианплага Ляндиса для получения желтой соли нерентабельно, так как процесс переработки сложен, требует большего оборудования и связан со значительными потерями.

3. Наиболее целесообразным методом получения желтой соли из цианамидов кальция является метод Велера, так как этот метод дает возможность в одном процессе получить конечный продукт — желтую соль.

4. Заслуживает внимания метод получения желтой соли из плага D. Hatt'a. Метод D. Hatt'a по техническому своему оформлению имеет много общего с методом Велера.

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Rothe. Z. ang. Ch., **534**, 653 (1903). — 2. D. Hatt, Ch. et Ind., **28**, 177 (1932). — 3. L. Bock. Herstellung von Buntfarben, **20** (1927). — 4. Энцикл. Ульмана, т. 3, изд. 2, 491. — 5. Chem. Industrie (1927), 418—419; см. также „Энцикл. Ульмана“, т. 3, изд. 2, 487. — 6. Wöhler, Krall u. Dornhöfer. Z. ang. Ch., 1934, 73. — 7. Lieb. Ann., **4**, 285; см. также: Флек Г., „Заводская переработка животного отброса“, 6 (1869).

Поступило в Редакцию  
23 июня 1938 г.

## ÜBER DIE DARSTELLUNGSMETHODEN DES GELBEN BLUTLAUGENSALZES AUS CALCIUMCYANAMID

S. A. Vigdorov (Wigdorov)

1. Die nach der Methode von Landis dargestellte Cyanschmelze ist infolge des hohen Cyanidgehalts in den Fällen brauchbar, wenn die Schmelze als solche verwendet wird.

2. Die Verwendung der Landis'schen Schmelze zur Darstellung des gelben Blutlaugensalzes ist nicht rentabel, da der Verarbeitungsprozess kompliziert ist, grössere Anlagen erfordert und mit bedeutenden Verlusten verbunden ist.

3. Als zweckmässigste Darstellungsmethode des gelben Salzes aus Calciumcyanamid erweist sich die Methode von Wöhler, da dieselbe in einem Prozesse die Darstellung des Endproduktes — des gelben Salzes — ermöglicht.

4. Beachtungswert erscheint die Darstellungsmethode des gelben Salzes aus der Schmelze von D. Hatt; dieses Verfahren hat in technischer Hinsicht viel gemeinsames mit der Wöhler'schen Methode.

## ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА И ЭТИЛОВОГО СПИРТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛИЗАТОРОВ

*Н. В. Еришов и Е. А. Меерзон*

Ленинградский институт газов и искусственного жидкого топлива

Повышение октанового числа сланцевого бензина достигается применением антидетонаторов, в том числе и этилового спирта. В развитие этих данных оказалось необходимым изучить условия расслаивания и стабилизации смесей спирта и бензина при низких температурах.

Растворимость в этиловом спирте как нефтяных бензинов, так и отдельных классов органических соединений, по литературным данным,<sup>1</sup> зависит от крепости спирта, температуры и химической природы растворяемых веществ. Увеличение крепости спирта снижает температуру расслаивания. Из основных четырех групп углеводородов топлива наименьшей растворимостью обладают нормальные парафины, затем следуют нефтены, олефины и ароматические углеводороды. Это общее положение, однако, справедливо при сравнении углеводородов с одинаковыми пределами кипения: в пределах каждой группы углеводородов растворимость уменьшается с повышением температуры и молекулярного веса углеводорода. Растворимость этилового спирта в углеводородах изоостроения выше, чем в гомологах нормального строения.

В практике обычно приходится иметь дело с труднорастворимыми нефтяными бензинами прямой гонки, составной частью которых являются парафины и нефтены, иногда в небольшом количестве ароматические углеводороды. Значительно лучшей растворимостью обладают крекинг-бензины и бензины полукоксования, содержащие значительное количество ароматических и непредельных углеводородов. Так, например, в сланцевом бензине содержится 62% непредельных углеводородов, 11.4% ароматических, 8% нефтяных и 18.6 парафиновых. Высокое содержание в сланцевом бензине непредельных углеводородов ставит смеси его со спиртом в более благоприятные условия к расслаиванию, чем большинство нефтяных бензинов прямой гонки.

Для снижения температуры расслаивания спиртовых топлив применяются стабилизаторы. Стабилизирующим эффектом обладают многие классы органических соединений, например: спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты, эфиры и ряд других соединений. Из перечисленных соединений как по своей эффективности, так и по ряду других положительных свойств заслуживают внимания высшие спирты. Литературные данные указывают, что спирты нормального строения обладают более сильными стабилизирующими свойствами, чем спирты изоостроения. Лучше всего действуют первичные спирты. Наличие в молекуле спирта двойной связи значительно снижает его эффективность. Решающим фактором, влияющим на эффективность спиртов, является число углеродных атомов. Эта эффективность особенно сказывается до семи углеродных атомов, после чего увеличение эффективности постепенно замедляется.

### Методика исследования и результаты

Определение температуры расслаивания производилось в приборе, состоящем из двух помещенных одна в другую пробирок, пространство между которыми заполнялось спиртом. Внутри пробирки малого диаметра помещался

термометр и мешалка. Прибор охлаждался в сосуде Дьюара смесью спирта с твердой углекислотой. Необходимое количество спирта и бензина отмеривалось из микробюреток. Расчет прибавленного стабилизатора производился в объемных процентах сверх 100% основной смеси спирта и бензина. За момент расслаивания принималось первое появление мути.

Служивший для исследования бензин был получен из гдовских сланцев в тоннельной печи Л. ВНИГИ.

Ниже приводим характеристику очищенного и стабилизированного ингибитором бензина.

1. Октановое число на моторе „Вокеша“ . . . . . 70
2. Удельный вес 20° . . . . . 0.7425
3. Фактических смол на 100 мл . . . . . 3 мг
4. Индукционный период в бомбе Рамзая больше . . . . . 4 час.
5. Потенциальных смол на 100 мл . . . . . 13 мг
6. Содержание серы . . . . . 0.1%
7. Докторская проба . . . . . отрицательная
8. Коррозийность на медную пластинку . . . . . не корродирует
9. Механические примеси . . . . . отсутствуют
10. Цвет . . . . . бесцветный
11. Температура замерзания . . . . . ниже -80°

Смешение бензина со спиртом вызывает образование азеотропных смесей. В табл. 1 приведены разгонки по ASTM (американские стандартные условия) для смесей с 10, 20, 30, 40 и 50% спирта крепостью 95°. Там же приводятся удельные веса этих смесей.

ТАБЛИЦА 1

Разгонка по ASTM смесей сланцевого бензина с 95° спиртом

Название образца	Уд. вес при 20°	Процент выкипания при различных температурах										
		н. к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
Сланцевый бензин . . . . .	0.7425	68	85	90	94	99	102	106	110	116	126	146
То же + 10% спирта . . . . .	0.7483	63	68	72	78	92	100	105	110	116	125	145
„ 20 „ . . . . .	0.7523	63	68	70	72	74	76	88	108	114	123	145
„ 30 „ . . . . .	0.7511	64	68	70	72	73.5	75	76	79	110	122	143
„ 40 „ . . . . .	0.7658	65	69	71	72	74	73	76	77.5	79	86	142
„ 50 „ . . . . .	0.7730	66	70	72.0	73.5	75	76	77	78	79	80	137

Опыты по расслаиванию производились с 95, 97, 98, 99° спиртом. Применение более концентрированного спирта не оказалось нужным в виду стабильности смесей с 99° спиртом при -60°. Концентрация спирта определялась в пикнометре по удельному весу с точностью до 0.001 знака. Спирт 95° по Траллесу был получен от Госспирта. Спирт более высокой концентрации изготовлялся из 95° спирта с помощью металлического натрия. Употреблявшиеся стабилизаторы: изопропиловый, нормальный бутиловый, третично-бутиловый, нормальный гексиловый спирты (технические продукты) предварительно обезвоживались поташом и металлическим натрием, после чего подвергались разгонке.

Ниже приводим характеристику этих спиртов. В скобках указаны константы чистых продуктов по данным справочной литературы.

Название спирта	Т. кип. (град.)	$n_D^{20}$
Изопропиловый . . . . .	82 — 83 (82.3)	1.3791 (1.3776)
Норм. бутиловый . . . . .	(117.7)	1.3990 (1.3990)
Третично-бутиловый . . . . .	81 — 84 (82.5)	1.3861 (1.3870)
Норм. гексиловый . . . . .	154—156 (155.8)	1.4256 (1.4132)

## 1. Растворимость в отсутствие стабилизаторов

Опыты, поставленные с 95° спиртом, показали, что сланцевый бензин обладает более низкой температурой растворения, чем обычные сорта советских нефтяных бензинов. Так, например, сланцевый бензин по критической температуре растворения на 25° ниже, чем лучший по растворимости — грозненский авиобензин. На рис. 1 приводятся данные по растворимости сланцевого и некоторых советских нефтяных бензинов в 95° спирте. Данные по растворимости нефтяных бензинов заимствованы у П. С. Панюгина и М. М. Минина.<sup>1</sup>

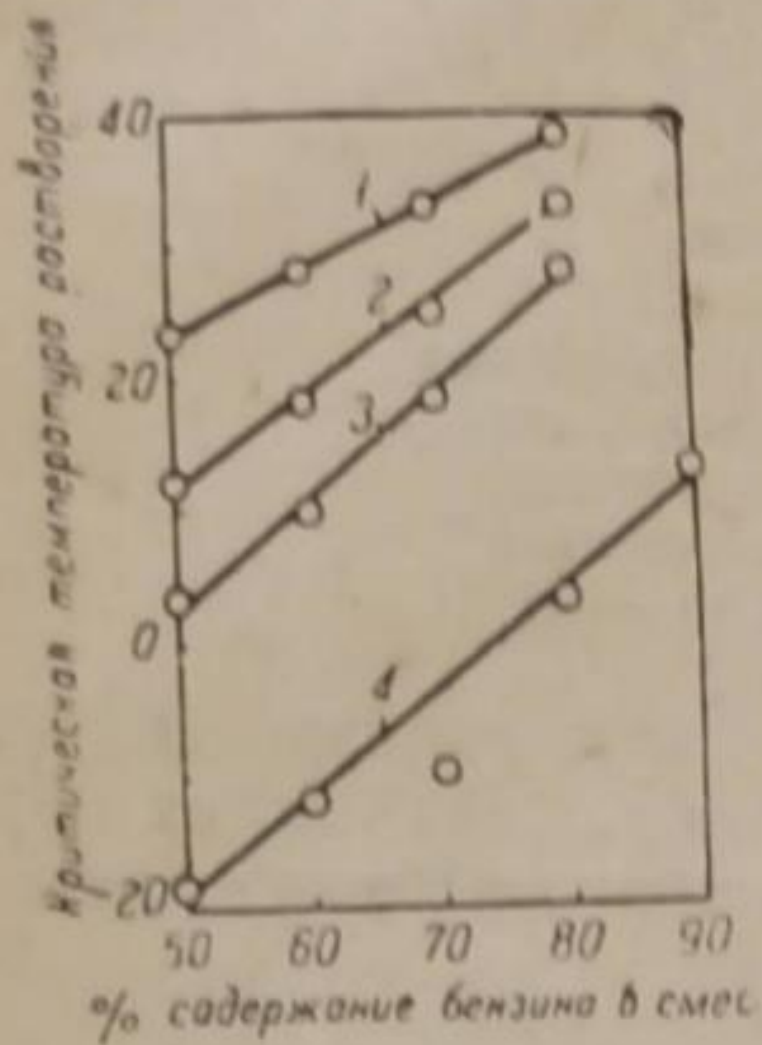


Рис. 1. Кривые, показывающие критическую температуру растворения бензина разного происхождения в 95° этиловом спирте.

1 — грозненский, II сорт.  
2 — банинский, II сорт, 3 — грозненский, авио, 4 — сланцевый, авио.

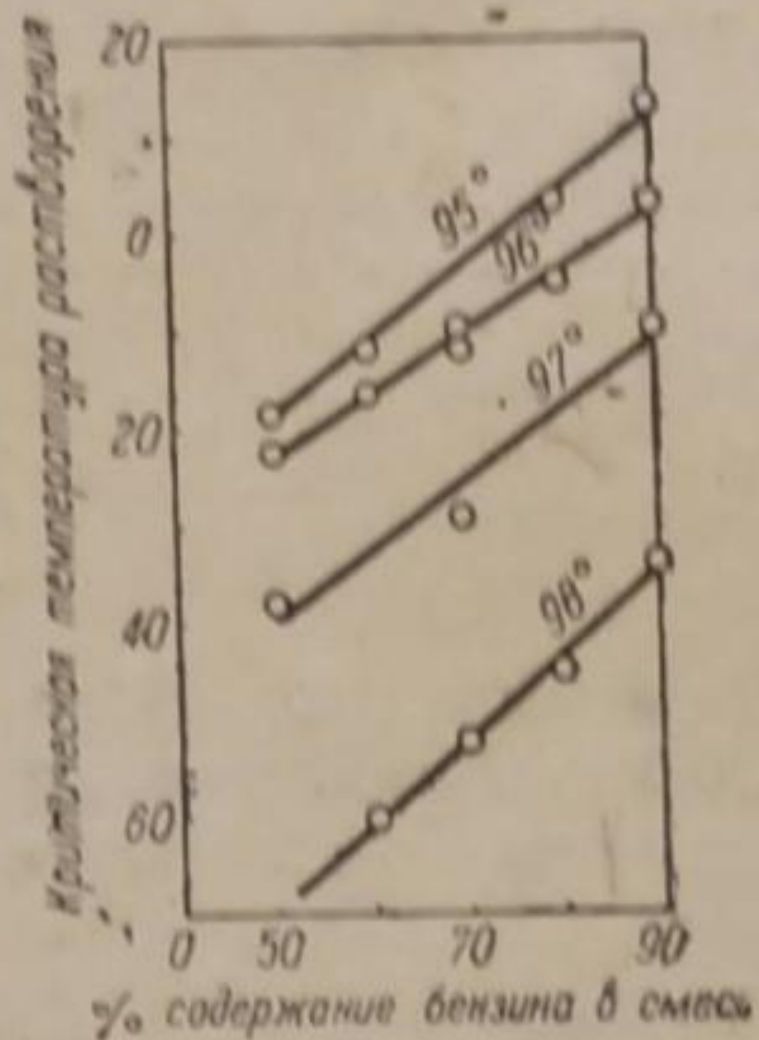


Рис. 2. Кривые, показывающие критическую температуру растворения этилового спирта различной крепости в сланцевом авиобензине.

При низких температурах ограничена, вследствие чего требуется добавка стабилизатора.

Приведенные результаты показывают, что с помощью 95° спирта можно получить 30—50% смеси с температурой расслаивания от —10 до —18°. Практическое значение такие смеси могут иметь в летнее время для автотранспорта. Для получения смесей, стабильных при —60°, применялся спирт более высокой концентрации. На рис. 2 показаны кривые растворимости этилового спирта различной крепости в сланцевом бензине. Данных для 99° не приводится, так как его критическая температура растворения оказалась во всех случаях ниже —60°. Кривые растворимости показывают, что для спирта с содержанием воды более 1% растворимость в сланцевом бензине при низких температурах ограничена, вследствие

## 2. Растворимость в присутствии стабилизаторов

Растворимость в присутствии изопропилового, третично-бутилового, нормального бутилового и нормального гексиллового спиртов для 95° спирта приводится в табл. 2. Предел растворимости при низких температурах для 95° спирта весьма ограничен. Однородные смеси для температуры —60° достигаются при расходе 10% нормального гексиллового спирта.

С увеличением крепости спирта расход стабилизатора значительно снижается. Данные табл. 3 и 4 показывают, что получение стабильных смесей при

ТАБЛИЦА 2

Критическая температура растворения сланцевого бензина в 95° спирте в присутствии стабилизаторов

% 95° этилового спирта	% изопропилового спирта					% третично-бути- лового спирта			% нормального бутилового спирта				% нормального ге- ксиллового спирта		
	0	3	5	7	10	3	5	10	3	5	7	10	3	5	10
10	13	—	—	—	—	—15	—33	—38	—14	—39	—42	—35	—29	—42	—48
20	3	—	—	—	—	—20	—32	—47	—21	—34	—48	—58	—32	—57	} ниже —60°
30	—10	—13	—20	—26	—35	—25	—30	—42	—21	—30	—39	—52	—30	—47	
40	—12	—17	—25	—28	—35	—24	—28	—42	—22	—29	—	—	—29	—48	
50	—18.5	—23	—26	—31	—38	—27	—34	—47	—	—	—	—	—35	—48	



—60° лучше всего достигается совместным применением более крепкого спирта и стабилизаторов. А. Нэш и Д. Хоуэс,<sup>2</sup> ссылаясь на опыт Англии, рекомендуют применять безводный или почти безводный спирт, так как при этом сокращается расход стабилизатора. В Англии и в континентальной Европе вырабатывается для этой цели спирт с содержанием 0.5—0.8% воды. Для сланцевого бензина применение спирта такой крепости не вызывается необходимостью. Уже 98° спирт образует смеси, не расслаивающиеся при —60°. Добавка к такой смеси 2—5% стабилизатора практически обеспечивает от вредного действия случайной примеси воды или бензина. При наличии таких предохранительных мер сланцевый бензин с 98° спиртом обладает необходимыми эксплуатационными свойствами в отношении стабильности при низких температурах.

В заключение следует отметить некоторые особенности в действии стабилизаторов на спиртобензиновые смеси. Так, например, в табл. 3 10% нормального бутилового спирта снижают температуру расслаивания (для смеси, содержащей 20% 97° этилового спирта) до —65°. Для смеси с 30% 97° этилового

ТАБЛИЦА 3

Критическая температура растворения сланцевого бензина в 97° спирте в присутствии стабилизаторов

% 97° этилового спирта	% изопропилового спирта				% нормального бутилового спирта				% нормального гексилового спирта	
	0	3	5	10	3	5	7	10	3	5
10	—10	—30	—41	Ниже —60	—34	—43	—46	—46	—78	—55
20	—	—	—	—	—36	—46	—55	Ниже —65	—51	Ниже —68
30	—29	—41	—48	Ниже —60	—39	—45	—36	—45	—49	—66
40	—	—	—	—	—41	—49	—57	Ниже —65	—48	—61
50	—38	—46	Ниже —60	Ниже —60	—43	—48	—53	Ниже —65	—52	—62

ТАБЛИЦА 4

Критическая температура растворения сланцевого бензина в 98° спирте в присутствии стабилизаторов

% 98° этилового спирта	% изопропилового спирта				% нормального бутилового спирта				% нормального гексилового спирта		
	0	3	5	10	3	5	7	10	3	5	7
10	—34	—56	Ниже	Ниже	—63	Ниже	Ниже	Ниже	Ниже	Ниже	Ниже
20	—45	Ниже	—60	—60	—63	—65	—65	—65	—66	—66	—66
30	—52	—60	—60	—60	Ниже	—65	—65	—65	—66	—66	—66
40	—60	—60	—60	—60	—65	—65	—65	—65	—66	—66	—66
50 ниже	Ниже	—60	—60	—60	—65	—65	—65	—65	—66	—66	—66

спирта температура расслаивания не снижается, как следовало бы ожидать, а повышается до —45°. Для смеси с 40% 97° этилового спирта температура расслаивания опять понижается до —65°. Таких примеров встречается немало. Аналогичные случаи отмечает А. Нэш и Д. Хоуэс<sup>3</sup> для других бензинов.

### Выводы

1. Приводятся данные по критической температуре растворения бензина из гдовских сланцев в этиловом спирте различной крепости без стабилизаторов и в присутствии стабилизаторов (изопропиловый, нормальный бутиловый, третишно-бутиловый, нормальный гексиловый спирт).

2. В сравнении с применяемыми в эксплуатации нефтяными бензинами сланцевый бензин образует смеси со спиртом, расслаивающимся при более низких температурах, что, очевидно, объясняется высоким содержанием непредельных углеводородов и хорошим фракционным составом.

3. Приведенные данные дают возможность варьировать в широких пределах (в зависимости от количества спирта в смеси, крепости спирта, наличия стабилизаторов и т. д.) при составлении смесей с температурой расслаивания ниже  $-60^{\circ}$ .

Проф. А. Ф. Добрянскому выражаем глубокую благодарность за ценные указания в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Панютин и М. М. Минин. Взаимная растворимость бензинов и спирта в присутствии стабилизаторов, ГНИ (1934). — 2. А. Нэш и Д. Хоуэс. Принципы производства и применения моторных топлив, т. 1, 423, ОНТИ (1936). — 3. *Ibid.*, 416.

Поступило в Редакцию  
17 июля 1938 г.

#### LA SOLUBILITÉ RÉCIPROQUE DE LA BENZINE DE SCHISTE ET DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE À DE BASSES TEMPÉRATURES EN PRÉSENCE DE STABILISATEURS

*N. V. Eršov et E. A. Meerson*

1. On cite des données sur la température critique de la dissolution de la benzine des schistes de Gdov dans l'alcool éthylique de différente concentration sans stabilisateurs et en présence de stabilisateurs (alcools isopropylique, butylique ternaire, héxylique normal).

2. En comparaison avec les benzines de naphte employées dans l'exploitation, la benzine de schiste forme avec l'alcool des mélanges qui se divisent en couches à de plus basses températures, ce qui s'explique évidemment par la haute teneur en hydrocarbures non-saturés et par un bon fractionnement.

3. Les résultats cités donnent la possibilité de varier largement (dépendant de la quantité d'alcool dans le mélange, du pourcentage d'alcool, des stabilisateurs, etc.) la composition des mélanges à température d'exfoliation au-dessous de  $-60^{\circ}$ .

ОЧИСТКА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ ОТ АЦЕТИЛЕНА  
МЕТОДОМ ЕГО ГИДРИРОВАНИЯ

К. Ф. Павлов, К. И. Лопатин, С. Д. Палий и С. П. Шайкин\*

Лаборатория технологии неорганических производств Ленингр. Краснозн. химико-технологического института.

## I

Взрывы установок глубокого охлаждения связывают с присутствием в газах ацетилена. Этому вопросу посвящен ряд работ последнего времени. Авторы этих работ по-разному объясняют возникновение взрывов аппаратов глубокого охлаждения в присутствии ацетилена.

Имеются, например, указания на то, что возникновение взрыва зависит от сближения молекул ацетилена;<sup>1</sup> Pollitzer и Claude<sup>2</sup> утверждают, что взрывы являются следствием накопления ацетилена в жидком газе. Saunders<sup>3</sup> доказывает, что присутствие одного ацетилена недостаточно для взрыва: необходима причина, которая инициировала бы взрыв. Наличие следов азота или окислов азота, дающих с ацетиленом нестойкие соединения, по мнению Saunders'a может служить запалом взрыва.

Pollitzer пропускал струю газообразного кислорода через смесь жидкого кислорода и ацетилена. При этом происходил взрыв большой силы. Отсюда автор делает вывод, что причиной взрыва является ацетилен, а побудителем — озон, образующийся при трении частиц газа, проходящего через слой бурно кипящей жидкости.

Еще более определенно высказывается Claude, считая установленным, что взрывы происходят вследствие наличия ацетилена. Он утверждает, что озон, благодаря своей чрезвычайной химической активности, несмотря на низкую температуру, реагирует с твердым ацетиленом, вызывая взрывы кислородо-ацетиленовой смеси.

Иванов и Лужицкий,<sup>4</sup> исходя из взглядов Claude и Pollitzer, предполагают, что окислы азота, наличие которых в коксовом газе установлено, вследствие каталитического взаимодействия с ацетиленом, могут давать соединения, обладающие взрывчатыми свойствами. Эти соединения, по мнению авторов, и инициируют взрыв.

Ишкин, Бурбо и др.,<sup>5</sup> с целью выяснения условий работы конденсаторов в смысле безопасности от взрывов, изучали растворимость ацетилена в жидком кислороде при температуре 90° К. На основании своих исследований они пришли к выводу, что работа аппаратов глубокого охлаждения безопасна, если жидкий кислород не пересыщен ацетиленом. Пересыщение раствора ведет к образованию твердого ацетилена что и приводит к разрушению аппарата глубокого охлаждения.

По аналогии можно считать, что безопасность работы установок для фракционированного разделения коксового и других бескислородных газов будет зависеть от отсутствия значительных количеств ацетилена в конденсаторах. Случай взрывов таких аппаратов также известны.

Имеется довольно распространенное мнение, что взрывы аппаратов глубокого охлаждения являются следствием образования ацетиленистой меди. Можно считать установленным, что в присутствии следов аммиака в медных аппаратах образуется ацетиленистая медь, взрывающаяся при трении. Особенно легко образование ацетиленистой меди должно происходить при соприкосновении аммиака и ацетилена с окисленной поверхностью медного аппарата, так как окись меди и гидраты окиси меди хорошо реагируют с аммиаком, а образовавшийся комплекс, в свою очередь, реакционно-способен с ацетиленом. Образованию ацетиленистой меди должно способствовать также наличие следов углекислоты. В этом случае аммиачная соль угольной кислоты ускоряет образование медного комплекса, а следовательно и ацетиленистой меди.

Однако Фолькевич и Стрижевский<sup>6</sup> при воздействии жидкого кислорода, насыщенного ацетиленом, в отсутствие аммиака не обнаружили на медных трубах образования ацетиленистой меди.

\* В работе принимала участие Е. С. Львова.

Это объясняется, повидимому, кратковременностью их наблюдений. За долгие годы эксплуатации (5—10 лет) медные поверхности аппаратов всегда искрят при их царапании; образование на них пленки ацетиленистой меди бесспорно. Во всяком случае и при охлаждении бескислородных газов нельзя утверждать, что наличие хотя бы и незначительных количеств ацетилена к причинам взрывов аппаратов глубокого охлаждения никакого отношения не имеет. Поэтому очистка газа от ацетилена тем или иным методом, особенно при наличии в обрабатываемом газе 0.1—0.5%  $C_2H_2$ , является пока что обязательной.

В том случае, если газ, подвергаемый разделению методом глубокого охлаждения, наряду с другими компонентами, содержит водород и ацетилен, последний мог бы быть переведен в высшие соединения методом каталитического гидрирования или гидратации.

Вопросом гидрирования ацетилена занимался ряд авторов. Еще в 1874 г. Wilde<sup>7</sup> осуществил гидрирование ацетилена в этилен и далее в этан, пропустив оба газа (ацетилен и водород) при обыкновенной температуре над губчатой платиной.

В целом ряде работ Sabatier и сотр.<sup>7</sup> исследовалось действие мелкоизмельченных металлов: никели, кобальта, платины, железа, меди и других на смесь водорода с ацетиленом. Все эти работы касаются, главным образом, тех случаев, когда смесь содержит высокую концентрацию не только водорода, но и ацетилена.

В отношении применения метода гидрирования для целей очистки газа от ацетилена имеется немало количество патентов, рекомендующих различные катализаторы.

По английскому патенту 337317 количественное удаление ацетилена производится пропусканием газовой смеси через восстановленную медь при температуре 150—300° C. В этом же патенте рекомендуется производить очистку этилена от ацетилена, используя в качестве катализатора медь, нанесенную на инертный носитель. В патенте указывается, что медный катализатор не гидрирует этилена.

Английский патент 288216 рекомендует в качестве катализатора для удаления следов ацетилена из коксового газа применять никель, хром, железо и алюминий. В этом же патенте указывается на возможность применения окислов этих металлов или частично дегидратированных гидратов окислов алюминия и железа при температуре 100—400° C.

Кроме того, указанными катализаторами можно воспользоваться и для очистки газа от ацетилена в отсутствие водорода, причем в последнем случае ацетилен будет разлагаться с образованием угля и водорода. Аналогичные указания имеются и в немецком патенте 503012.

Английский патент 359422 рекомендует смешанный катализатор, приготовленный восстановлением смеси молибденовой кислоты и хромового ангидрида при  $t^{\circ}$  400—500°, и катализатор, приготовленный восстановлением смеси вольфрамовой кислоты, окиси цинка и окиси магния. С незначительными изменениями аналогичные катализаторы указываются также в английских патентах 293125, 296034 и 300294.

Немецкий патент 612205 рекомендует готовить катализатор путем прокалывания 30 частей нитрата никеля и 160 частей хромовокислого ангидрида. В этом же патенте указан и другой катализатор, состоящий из 30 частей перекиси марганца, 80 частей хромовокислого ангидрида, 30 частей нитрата никеля и 70 частей азотнокислого серебра.

Поскольку совместное присутствие окислов азота и ацетилена еще более нежелательно, то имеются предложения и для совместного удаления их из газов. Так, например, немецкий патент 448055 указывает на то, что медь и железо при температуре 100—200° C гидрируют ацетилен и окислы азота. При этом, если присутствует этилен, то гидрирование этилена практически не происходит. По английскому патенту 289817 удаление следов ацетилена производится промывкой водой или ацетоном; тут же рекомендуется для гидрирования ацетилена медный катализатор.

## II

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности очистки от ацетилена газа, содержащего водород и этилен, методом гидрирования с минимальными потерями этилена. Опыты проводились под нормальным давлением и под давлением 5 атм.

Другой особенностью нашей работы было выяснение возможности осуществления реакции гидрирования в простейшем аппаратном оформлении процесса в производственных условиях, именно:

1) без специального подогрева газа, т. е. с использованием теплоты сжатия газа в компрессоре для нагрева его до температуры гидрирования,

2) без специальной очистки газа от ядов и смазочного масла, т. е. с использованием катализаторов, работоспособность которых не снижается от смазывания их маслами и в присутствии сероводорода, остающихся после обычной заводской очистки газов.

В процессе опытов под нормальным давлением выяснилась активность отдельных катализаторов в отношении способности гидрировать ацетилен при низких концентрациях его в газе. Поэтому большинство опытов ставилось с водородом и с небольшими концентрациями ацетилена. Несколько опытов было проведено с водород-этиленовой смесью.

Опыты под давлением велись с газом, содержащим не только водород и ацетилен, но и этилен, этан, пропилен и другие углеводороды.

Установка для опытов под нормальным давлением представлена на рис. 1. Она состояла из стеклянной тугоплавкой трубки диаметром 3 см и длиной 40 см. Внутри этой трубки имелась стеклянная сетчатая перегородка, на которой помещался катализатор. Трубка вставлялась в печь с нихромовой обмоткой. Для очистки водорода и ацетилена, на пути в контактный аппарат стояли склянки с концентрированной серной кислотой, известковым молоком и хлористым кальцием. Ацетилен поступал из газометра, водород — из баллона. Скорость как водорода, так и ацетилена измерялась при помощи реометра. В соответствующих местах имелись отводы для отбора проб газа. Для удаления воздуха перед опытом вся система продувалась азотом или водородом. Установка для опытов под давлением представлена на рис. 2.

Она состояла из баллона 1, с газом определенного состава баллона с водородом 2, контактного аппарата и ряда вентиля тонкой регулировки. Давление в системе замерялось манометром 3, скорость газа — газовыми часами, помещенными в конце системы 9. Контактный аппарат представлял собою толстостенный стальной цилиндр, внутри которого помещалась катализаторная трубка. Газ вначале проходил в щели между корпусом контактного аппарата и катализаторной трубкой, затем поступал в катализаторную трубку.

Необходимая температура поддерживалась наружным обогревом контактного аппарата.

Остальные детали установки ясны из чертежа.

Необходимая газовая смесь заготавливалась в лаборатории. Для этого пустой баллон продувался вначале водородом, затем согласно предварительному расчету в него перепускали ацетилен из баллона с ацетиленом до определенного давления, которое замерялось ртутным манометром. После этого к этому же баллону присоединялся баллон с этиленовой фракцией пирогаза и для поднятия давления в баллоне к приготовленной смеси перепускался водород из водородного баллона.

Баллон с приготовленной смесью присоединялся к системе. К этой же системе через тройник присоединялся баллон с водородом, который служил для восстановления катализатора и продувки системы в начале опыта.

Необходимое давление в системе поддерживалось регулировкой кранов на выходе газа из баллона и на выходе его из системы. Перед каждым опытом установка проверялась на герметичность.

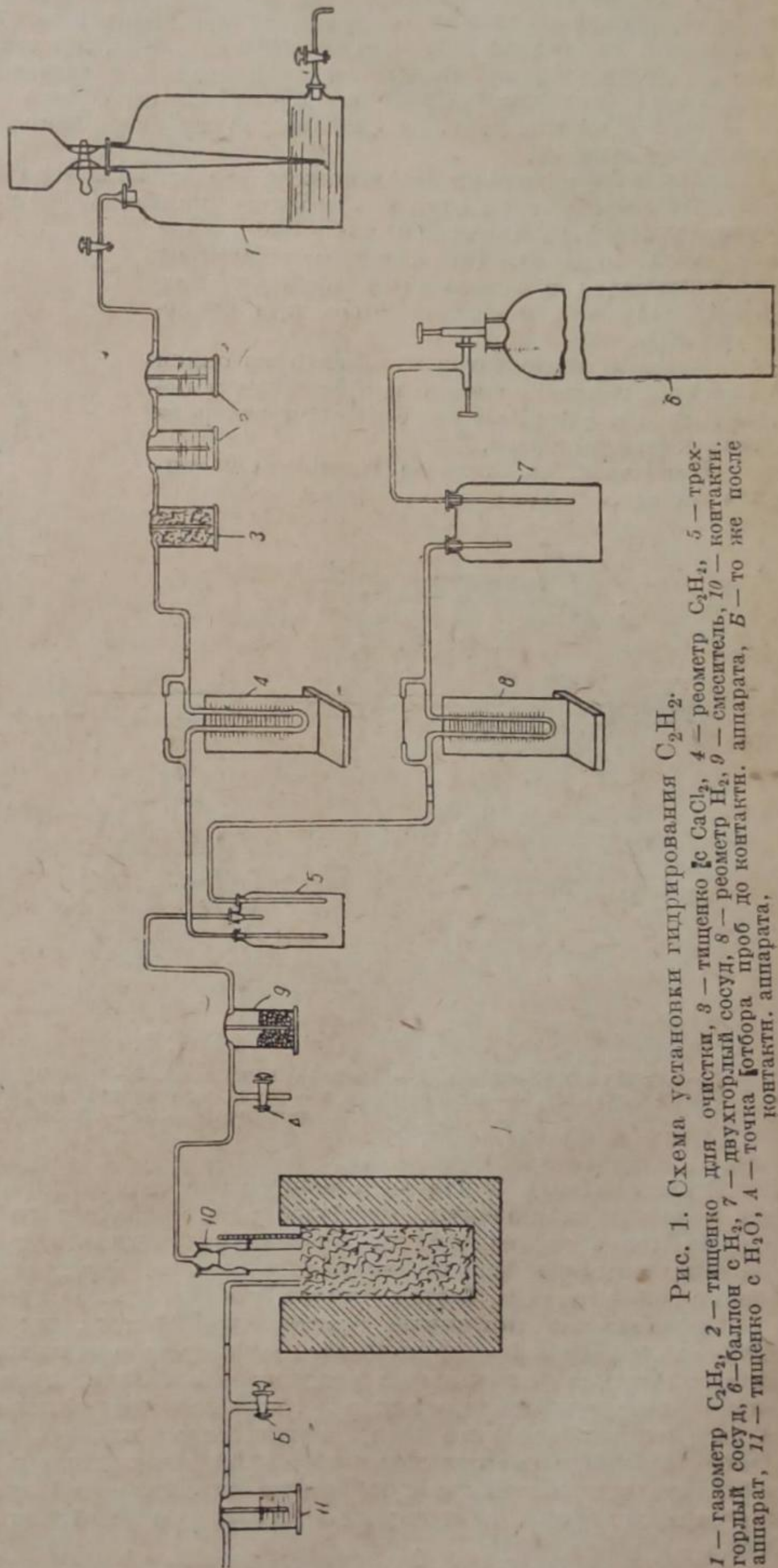


Рис. 1. Схема установки гидрирования  $C_2H_2$ .  
1 — газометр  $C_2H_2$ , 2 — баллон с  $H_2$ , 3 — манометр  $C_2H_2$ , 4 — тищенко  $CaCl_2$ , 5 — реометр  $C_2H_2$ , 6 — баллон с  $H_2O$ , 7 — реометр  $H_2$ , 8 — горлышко сосуда, 9 — газовые часы, 10 — контактный аппарат, 11 — манометр  $H_2O$ .

В этой работе были испытаны: хромоникелевый катализатор, хромоникелевый с прибавкой марганца и серебра, медный и обычный никелевый катализаторы.

Для приготовления хромоникелевого катализатора брали 60 г азотнокислого никеля и 320 г хромовокислого ангидрида. Эти вещества тщательно перемешивались в фарфоровой ступке. Прокаливание производилось в фарфоровом тигле частями. Температура прокаливания замерялась железо-константановой термопарой и регулировалась при помощи реостата. Нагревание тигля производилось в тигельной печи, причем выделение бурых паров начиналось при температуре 150—200° и происходило в течение 10—15 мин. Температура печи постепенно доводилась до 575°, и при этой температуре катализатор выдерживался в течение 2.5—3 час. После остывания катализатор дробился и просеивался. Цвет полученного катализатора — зеленый.

Для приготовления хромоникелевого катализатора с добавкой марганца и серебра исходными продуктами служили перекись марганца (80 частей), хромовокислый ангидрид (80 частей), нитрат никеля (80 частей) и нитрат серебра (70 частей). Смесь также тщательно перемешивалась и подвергалась прокаливанию в тигельной печи в течение 3 час. при температуре 250°.

Медный катализатор готовился из окиси меди путем брикетирования под прессом и последующего восстановления его током водорода в контактном аппарате.

Никелевый катализатор готовился из нитрата никеля.

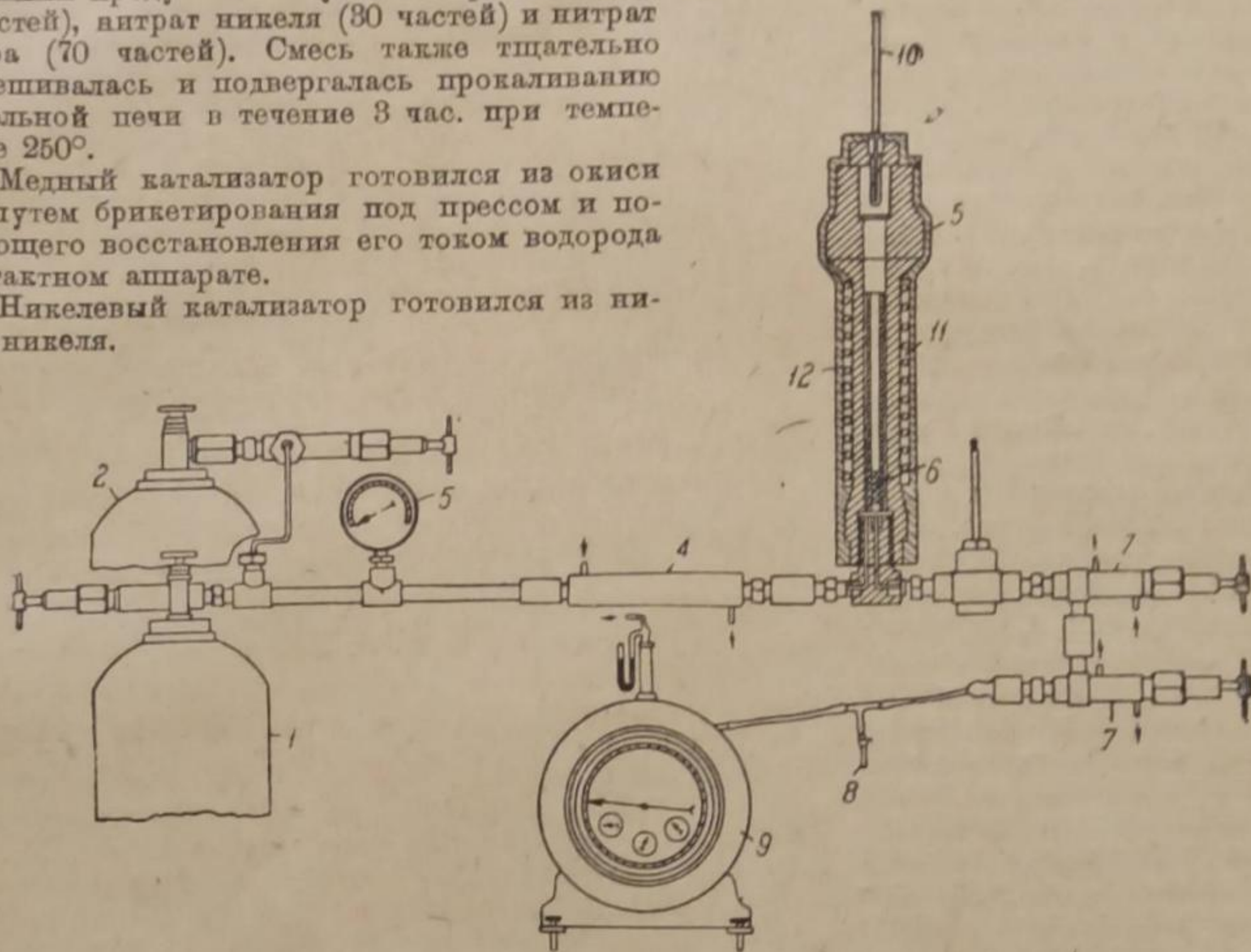


Рис. 2.

1 — баллон с газ. смесью, 2 — баллон с водородом, 3 — манометр, 4 — холодильник, 5 — реактор, 6 — катализатор, 7 — холодильник, 8 — точка отбора проб газа, 9 — газовые часы, 10 — термометр, 11 — электронагрев, 12 — изоляция.

Весьма важным моментом в этой работе являлся выбор методики анализа газа на ацетилен и другие компоненты. Наиболее распространенным методом определения ацетилена считается метод, основанный на образовании ацетиленистого серебра при пропускании газа через аммиачный раствор азотнокислого серебра. Этот метод не дает точных результатов, особенно при условиях наших опытов, где содержание ацетилена незначительное.

Проверив все описанные в литературе методы, мы остановились на растворе Лебо и Дамиана,<sup>8</sup> который дает хорошие результаты при поглощении ацетилена в присутствии этилена и других непредельных углеводородов. Определение ацетилена производилось в специально сконструированном аппарате, который будет описан в другой статье. Перед анализом газа на ацетилен, особенно после контактного аппарата, каждый раз производилось качественное определение аммиачным раствором азотнокислого серебра. Для поглощения этилена употребляли концентрированную серную кислоту с добавкой ванадиевой кислоты, которая ускоряет поглощение. Этан определялся методом сжигания в аппарате „Норзе“ (не во всех пробах).

### III

В табл. 1 приводятся результаты опытов по гидрированию ацетилена в условиях нормального давления. Ради экономии места приводим только один опыт из каждой серии опытов, проведенных при одних и тех же условиях для уверенности в результате.

Газовая смесь состояла из водорода и ацетилена. Катализатор — хромоникелевый.

ТАБЛИЦА 1

№ опр.	Объемная скорость гидрирования в мл/мл кат.—ч.	Температура гидрирования в °С	Количество $C_2H_2$ в %	
			до контактного аппарата	после контактного аппарата
1	600	100	0.4	0.0
2	600	125	0.8	0.0
3	1660	100	0.4	0.0

ТАБЛИЦА 2

№ опр.	Объемная скорость в мл/мл кат.—ч.	Температура гидрирования в °С	Количество $C_2H_2$ в %	
			до контактного аппарата	после контактного аппарата
1	500	125	1.4	0.0
2	660	125	3.0	0.0
3	660	103	2.8	0.0
4	660	115	4.8	0.0
5	1000	125	2.4	0.0
6	2000	101	1.5	0.0

Во всех случаях происходило полное гидрирование ацетилена в высшие соединения.

Табл. 2 характеризует опыты с тем же хромоникелевым катализатором но загрязненным маслом. Здесь также взяты несколько опытов из серии их.

В отдельных опытах концентрация ацетилена в смеси была около 5%, и во всех случаях он гидрировался также полностью. Объемная скорость доводилась до 2000, температура опытов колебалась от 100 до 125°. Отсюда можно сделать вывод, что масло не понижает активности катализатора.

Было опробовано также действие хромоникелевого катализатора на этилен. Для этого приготавливалась смесь водорода с этиленом. Этилен получали действием серной кислоты на этиловый спирт. Результаты некоторых опытов по гидрированию этилена приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ опр.	Объемная скорость в мл/мл кат.—ч.	Температура гидрирования в °С	Количество $C_2H_4$ в % до контактного аппарата	После контактного аппарата		
				% $C_2H_4$	% $C_2H_6$	% гидрирования
1	700	100	7.6	1.4	6.2	81.6
2	700	125	7.8	0.8	7.0	89.9

Таблица показывает, что при содержании  $C_2H_4$  от 7.6 до 10% объемной скорости 700 и температуре 100—125° до 90% этилена гидрируется в этан. Следовательно, и этилен в присутствии хромоникелевого катализатора гидрируется довольно энергично. На этот момент указывали также многочисленные анализы продуктов гидрирования ацетилена в предыдущих опытах, результаты которых, за недостатком места, здесь не приводим.

Было, однако, замечено, что чем больше объемная скорость, тем меньше количество ацетилена переходит в этан. При малых объемных скоростях весь ацетилен гидрируется в этан.

Как указывалось выше, желательно подобрать такой катализатор, который селективно гидрировал бы ацетилен в этилен, не переводя последний в высшие соединения.

Поэтому были испытаны хромоникель-серебряный катализатор с добавкой марганца, медный и простой никелевый катализаторы

Результаты части опытов по испытанию хромоникель-серебряного катализатора приводятся в табл. 4, медного в табл. 5 и никелевого в табл. 6.

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Объемная скорость мл/мл кат.—ч.	Температура гидрирования °С	Содержание $C_2H_2$ до контактного аппарата в %	Содержание после контактного аппарата в %			% гидрирования $C_2H_2$	% превращения $C_2H_2$ в $C_2H_4$
				$C_2H_2$	$C_2H_4$	$C_2H_6$		
1	1000	100	1.6	0.0	0.0	1.6	100.0	0.0
2	1000	100	2.2	0.0	0.6	1.6	100.0	27.7
3	1500	100	1.2	0.0	1.2	0.0	100.0	100.0
4	2000	100	1.6	0.0	1.6	0.0	100.0	100.0

ТАБЛИЦА 5

1	1330	120	3.0	1.2	0.78	1.02	60.0	26.0
2	1330	225	2.4	0.0	1.4	1.0	100.0	58.3
3	1600	225	2.8	0.0	0.84	1.96	100.0	30.0
4	1600	180	2.4	0.0	0.8	1.6	100.0	33.3
5	1200	150	2.6	0.0	0.7	1.9	100.0	26.9
6	1200	125	2.4	1.2	0.0	1.2	50.0	0.0

ТАБЛИЦА 6

1	1000	100	0.6	0.0	0.0	0.6	100.0	0.0
2	2000	100	2.0	0.0	0.6	1.4	100.0	30.0

Сравнение этих таблиц показывает, что хотя в патентах и указывается относительно медного катализатора, что он обладает определенной селективной способностью в отношении ацетилена, однако практически это не наблюдается. Ацетилен в присутствии медного катализатора, так же как и во всех других случаях, гидрируется в значительной степени до этана. Кроме того, реакция при температурах ниже  $150^\circ$  на этом катализаторе идет значительно медленнее, чем в присутствии хромосеребряного и никелевого. Катализатор является высокотемпературным, как это и указывается в ряде работ.

Никелевый катализатор и хромосеребряный с прибавкой никеля и марганца мало чем отличаются от хромоникелевого. Оба они низко температурны, однако способствуют превращению ацетилена до этана, а следовательно, энергично гидрируют этилен и относительно лучшей селективной способностью, по сравнению с хромоникелевым, повидимому, не обладают. При внимательном рассмотрении таблиц можно также заметить, что при больших объемных скоростях меньшее количество ацетилена гидрируется до этана.

Результаты опытов под давлением представлены табл. 7 и 8.

Состав исходного газа в опытах табл. 7 был следующий (в %):  $C_2H_2$  — 2.06;  $C_2H_4$  — 11.84; ( $C_3H_6 + C_4H_6 + C_4H_8$ ) — 2.4; предельные и  $H_2$  — 83.7. Давление поддерживалось 5.0—5.9 атм.

Опыты проводились при объемной скорости от 1870 до 10100. Катализатор хромоникелевый. Данные табл. 7 представлены графически на рис. 3. График показывает, что потери этилена, при полном гидрировании ацетилена, сильно уменьшаются с увеличением объемной скорости. Это говорит за то, что скорость реакции гидрирования ацетилена при тех же условиях значительно



ТАБЛИЦА 7

№ оп.	Объемная скорость мл/мл кат.—ч.	Температура °С	Давление атм.	Состав газа после контактного аппарата в %					
				C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	предельных и водорода	потери C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	сумма непредельных
1	1870	110	5.40	0.0	3.75	1.69	94.54		5.46
2	1870	110	5.30	0.0	3.85	1.87	94.28		5.72
Средний состав газа . . . . .				0.0	3.80	1.78	94.42	67.9	5.58
3 4 5	3330	110	5.40	0.0	5.63	1.62	92.75		7.25
	3330	110	5.40	0.0	6.75	1.42	91.83		8.17
	3330	110	5.30	0.0	7.04	1.46	91.50		8.50
Средний состав газа . . . . .				0.0	6.47	1.50	92.03	45.4	7.97
6 7 8 9	5700	101	5.46	0.0	7.83	1.83	90.34		9.66
	5700	101	5.40	0.0	8.89	2.50	88.61		11.39
	5700	101	5.45	0.0	7.87	2.26	89.87		10.13
	5700	101	5.40	0.0	8.74	2.10	90.16		9.84
Средний состав газа . . . . .				0.0	8.33	2.20	89.47	29.6	10.53
10 11	10100	103	5.46	0.0	10.99	1.28	87.73		12.27
	10100	103	5.46	0.0	10.79	1.38	87.83		12.17
Средний состав газа . . . . .				0.0	10.89	1.33	87.78	8.02	12.22

ТАБЛИЦА 8

№ оп.	Объемная скорость мл/мл кат. ч.	Температура опыта °С	Давление в атм.	Начальн. содерж. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> %	Состав газа после контактного аппарата в %				
					C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> и др.	предельных и водорода (по разн.)	сумма не- предельных
1	31000	110	5.0	1.3	Следы	12.1	8.1	79.2	20.2
2	24700	110	5.0	1.3	Нет	9.8	8.7	81.5	18.5
3	20900	105	5.0	1.3	"	12.1	7.0	80.9	19.1
4	19300	102	5.0	1.3	"	12.1	7.1	80.8	19.2
5	14700	101	5.2	1.3	"	9.2	7.2	83.0	17.0
6	14700	105	5.3	1.3	"	10.1	7.1	82.5	17.5

больше, чем скорость реакции гидрирования этилена и других непредельных, о чем говорит также и последняя графа табл. 7.

Используя это положение, можно, повидимому, подобрать такие условия (скорость, температура), при которых ацетилен будет полностью гидрироваться в другие соединения, а потери этилена будут минимальными.

При объемной скорости 10 000 газ, содержащий 2.05% ацетилена, полностью от него освобождается, а потери этилена при этом — около 8%.

В табл. 8 представлены результаты опытов с газами, содержащими: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> — 1.3%; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — 10.3%; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> — 8.8%. Эти опыты показывают, что при объемных скоростях выше 10 000 потери этилена при данном составе газа не пре-

вышают 5% (опыты 2 и 5). Анализ состава газа после гидрирования во всех других случаях дал некоторое повышение концентрации этилена против начальной. Это объясняется тем, что реакция гидрирования ацетилена в этих условиях успевает пройти только до этилена. За счет этой реакции и происходит увеличение концентрации этилена. Кроме ацетилена, гидрируются также

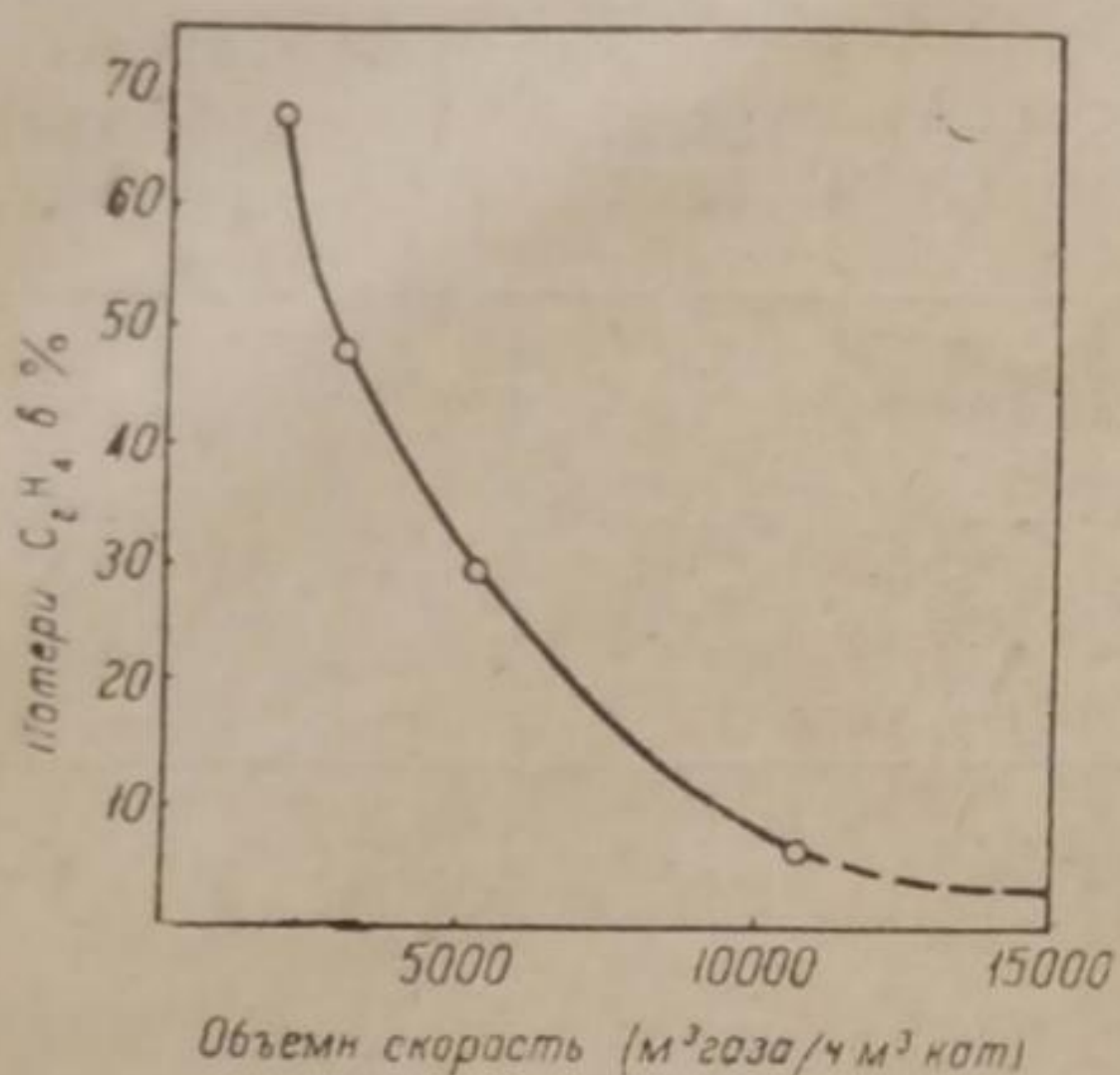


Рис. 3. Потери  $C_2H_4$  при очистке газа от  $C_2H_2$  в зависимости от объемной скорости.

общая тенденция является очевидной: суммарная концентрация непредельных уменьшается с уменьшением объемной скорости (табл. 7 и 8), хотя ацетилен во всех случаях, несмотря на сравнительно высокую начальную концентрацию, отсутствует.

Следует отметить весьма сильное влияние температурных условий на скорость реакции гидрирования этилена.

### Выводы

1. Скорость реакции гидрирования ацетилена значительно выше, чем скорость гидрирования других углеводородов и, в частности, этилена.

2. Подобраны условия, при которых ацетилен, имеющийся в газе в небольших количествах, полностью переводится в этилен и этан, а потери этилена вполне приемлемы.

На основании лабораторных испытаний можно считать установленным, что при давлении 5 атм, в присутствии хромоникелевого катализатора, температура должна поддерживаться 100—105°, а объемная скорость — не ниже 20 000.

3. Для начала реакции достаточна температура, до которой нагрет газ в процессе его компримирования, причем загрязнение газа смазочным маслом не влияет на активность катализатора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Фогель. Ацетилен (ОНТИ, 1934). — 2. Pollitzer. Z. ang. Ch., 262, (1923); Клод. Жидкий воздух, 338 (1930). — 3. E. W. Saunders, Tauns, Feranday. J. Ch. Soc., 23, 256 (1927). — 4. Иванов и др. Ж. Пр. Х., 12, 33 (1934). — 5. Ишкин и др. Ж. Пр. Х., 8, 560 (1937). — 6. Фолькевич и Стрижевский. Химстрой, 5, 294 (1935). — 7. Sabatier. Катализ в органической химии (ОНТИ, 1932). — 8. Leobo и Damien. C. r., 156, 557 (1913). — 9. Wohler. Stahl und Eisen, 42, 1449 (1922); Suida und Wesely, Z. ang. Ch., 64, 143 (1924); Worstoll. J. Am. Ch. Soc., 21, 245 (1899); Ott. Gas und Wasserstoffach, 68, 367 (1925); Добрянский. Анализ нефтяных продуктов, 309 (ОНТИ, 1932).

Поступило в Редакцию  
28 июля 1938 г.

## LA PURÉFICATION DES GAZ À TENEUR EN HYDROGÈNE, DE L'ACÉTYLÈNE PAR LA MÉTHODE DE SON HYDROGÉNATION

*K. F. Pavlov, K. I. Lopatin, S. D. Palij et S. P. Šaikind*

La présence de l'acétylène est une des causes possibles de l'explosion des montages de réfrigération profonde. Les différents points de vue dans l'explication de l'effet de l'acétylène et du mécanisme de ces explosions sont cités. La réaction de l'hydrogénation de l'acétylène et les catalyseurs employés sont étudiés. La littérature des brevets est citée. On décrit les essais d'hydrogénation de l'acétylène en présence des catalyseurs de chrome et nickel, de chrome et nickel avec addition de manganèse et d'argent, de cuivre et du catalyseur de nickel simple, sous pression normale et avec de différentes vitesses de volume, ainsi que les résultats de ces expériences. L'influence de l'huile sur l'activité du catalyseur de chrome et nickel est notée. Les auteurs décrivent leurs expériences faites avec le catalyseur de chrome et nickel sous pression de 5—5.9 atm. et avec les vitesses de volume jusqu'à 30 000, dans le but de déterminer les pertes en éthylène dans ce procès à différentes vitesses de volume.

---

## О ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ СУЛЬФИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 250—450°

А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин

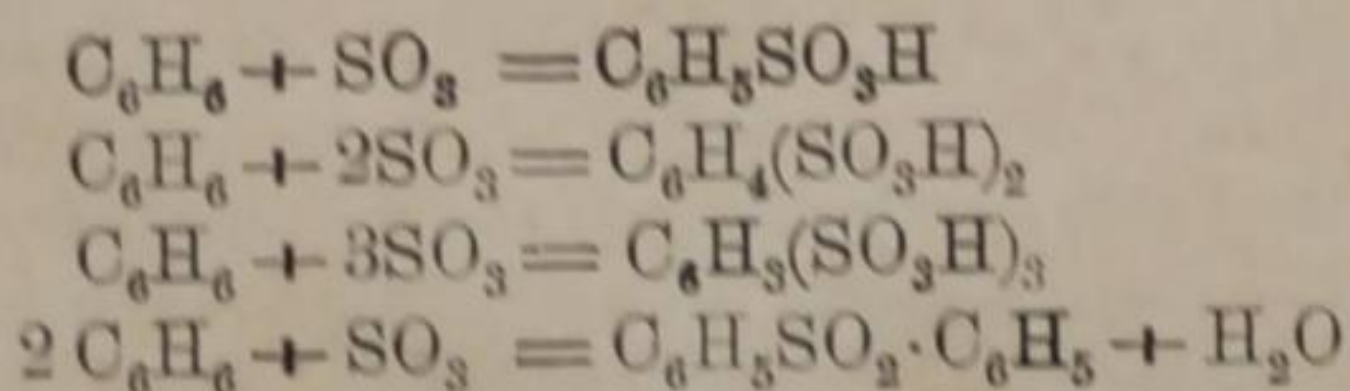
Лаборатория органической химии Моск. химико-технол. и-та, им. Д. И. Менделеева

Реакция сульфирования бензола, гомологов его, а также и других ароматических углеводородов принадлежит к числу классических реакций, однако осуществление ее в условиях гетерогенного катализа выяснена недостаточно.

Ильинский указывает о влиянии ртути на сульфирование антрахинона;<sup>1</sup> также выяснено значение ртути на равновесие между *m*- и *p*-дисульфокислотами бензола при температуре 240—250°. В литературе есть указание на то, что катализаторы, применяемые при сульфировании, могут быть разделены на две группы: более сильные комбинации V + Na в определенных отношениях и более слабые Cu, Hg, V, Cr, K, Li и Na.<sup>2</sup> Также есть указание на положительную каталитическую роль пористых веществ — инфузорная земля, животный уголь.<sup>4</sup>

Интересуясь сульфированием бензола серным ангидридом в условиях гетерогенного катализа, мы провели ряд опытов, пропуская пары бензола и SO<sub>3</sub> через стеклянную тугоплавкую трубку, наполненную катализатором. Варьируя опыты в смысле температуры и дозировки катализатора, мы осуществляли наш эксперимент при температурах 250—280°, 300—310°, 350—360°, 400—410° и 450—460°; катализатором в наших опытах служил асбест (кальбаумовский), платинированный асбест, уголь на асбесте, окись меди и стекло в виде тонких битых трубочек диаметром 3—5 мм и длиной 0,5—1 см.

Нам удалось установить, что сульфирование протекает наиболее благоприятно в присутствии асбеста при температуре 350—360°. При этих условиях образуется смесь трех сульфокислот бензола; моно-, ди- и три-сульфокислот соответственно схеме:



Выясняя детальное влияние температуры на сульфирование, мы установили, что с ее повышением выхода продуктов сульфирования возрастают и, достигнув максимума, начинают падать. Степень сульфирования находится в полном соответствии с повышением температуры. Что же касается катализаторов, то процесс сульфирования в присутствии окиси меди и битых стеклянных трубок протекает с меньшим эффектом и окончательно затухает в присутствии платинированного асбеста и угля на асбесте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Аппаратура

Рис. 1 схематично изображает применявшуюся нами аппаратуру. Колба 1 емкостью 25 мл заполняется 64% олеумом, из которого посредством подогревания при помощи газовой горелки получался серный ангидрид. Вес колбы, для определе-

ния количества парасходованного  $\text{SO}_2$  определялся до и после опыта. Дальше по порядку следует дополнительный показатель интенсивности скорости тока газа — 2 и реометр — 3 для контроля постоянства скорости тока серного ангидрида. Реометр имел шкалу до 2 л/мин.\* и был наполнен олеумом, так как керосин и серная кислота для этой цели не подходили. Серный ангидрид через реометр проходил в коллектор-испаритель 4, который состоял из испарительной спирали, предназначенной для превращения в парообразное состояние бензола; последний поступал из бюретки 5. Спираль опущена в стакан 6 с серной кислотой, нагретой до  $130-140^\circ$ , при помощи чего осуществлялось испарение и перегрев бензола, чем предотвращалось конденсирование паров бензола на холодных

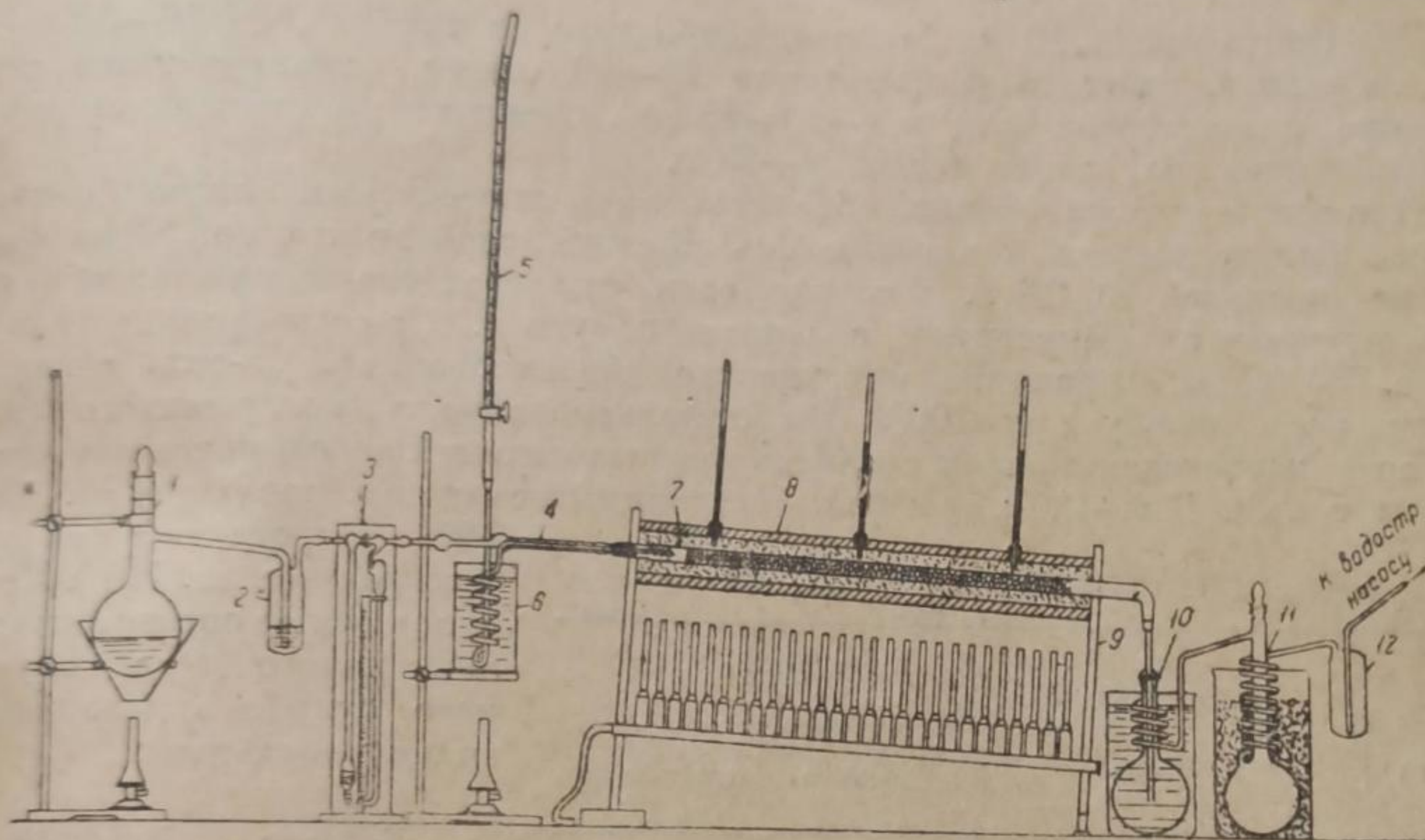


Рис. 1.

частях коллектора. Из коллектора пары бензола поступали в реакционную трубку из тугоплавкого стекла 7, длиной 650 мм и внутренним диаметром 10 мм, через маленькую спираль, входящую в нагретую печь, предназначенную для испарения бензола, который мог частично сконденсироваться. За спиралью в реакционной трубке происходит смешивание паров бензола с серным ангидридом, и в этом месте, можно думать, лежит начало реакции сульфирования. Необходимая температура достигалась тем, что реакционная трубка, находясь в металлическом кожухе 8, представляла собою металлическую трубку, нагреваемую газовой печью (печь 25 горелок). Температура во время опыта регулировалась ртутными термометрами, установленными соответственно чертежу.\*\* Образующиеся в результате реакции сульфокислоты вместе с непрореагировавшим бензолом и серным ангидридом поступали последовательно в первый приемник 10. Так как не известен переход сульфокислот бензола в парообразное состояние, то мы считаем, что образующиеся в реакционной трубке сульфокислоты из парообразных реагентов тотчас же образовали мелкие частицы сконденсировавшегося вещества, т. е. золь в газе (его можно было наблюдать в первом приемнике); эти мелкие частицы вместе с непрореагировавшими парами проносились в приемники. С другой стороны, было возможно образование жидких сульфокислот, которые стекали в приемник. Вероятность сульфирования бензола в приемниках следует отклонить, так как дальше будет

\* Градуированный на серную кислоту.

\*\* Разница температур в воздушном промежутке кожуха и внутри трубки составляла  $15-20^\circ$ .

показано, что мы имели случаи антикатализа, когда сульфирование совершенно не наступало, хотя оно должно было бы иметь место, если бы сульфокислоты, помимо реакционной трубки, образовывались также и в приемниках. Первый приемник 10 был опущен в смесь воды и льда, второй приемник 11 — в охлаждающую смесь. Вся система соединена с водоструйным насосом для установления вакуума, необходимого для вывода продуктов реакции в приемник. Все части прибора соединены шлифами.

### Сульфирование с асбестом

Для опыта брали 10 мл бензола, свободного от тиофена,\* и 25—28 г серного ангидрида. Опыт вели в течение 24—26 минут, варьируя температуру в системе, поддерживая вакуум в (20—25 мм). Обычно в приемниках продуктов сульфирования получалось около 23—33 г.

Продукты сульфирования обрабатывались известковым молоком, с последующим фильтрованием, и промывались горячей водой до тех пор, пока фильтрат не доводился до 0.6 л. В случае, если фильтрат оказывался окрашенным, то обесцвечивался кипячением с животным углем. Са-соли упаривались до объема 70—50 мл; выпавший гипс удалялся фильтрованием. Са-соль сушилась в сушильном шкафу при 100°. Из отфильтрованного, подсушенного гипса и Са-соли извлекался эфиром сульфон, представляющий собою кристаллический продукт с т. пл. 118—120°; сульфон, очищенный возгонкой, показал т. пл. 126—

127°, что отвечает дифенилсульфону (т. пл. 128°). Криоскопическое определение молекулярного веса полученного сульфона дало следующие результаты:

Найдено	Вычислено
209	218

При каждом температурном интервале было проведено по три опыта, причем оказалось, что выхода про-

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Температура опыта	Выход в г	
		Са-соли	сульфона
1	250—260°	11.8	0.15
2	300—310	16.25	1.1
3	350—360	18.8	1.1
4	400—410	14.5	1.4
5	450—460	11.5	0.5

дуктов сульфирования отклоняются от средних, приведенных в таблице, максимум на  $\pm 3—4\%$  и, следовательно, полученная картина зависимости выходов от температуры не представляет случайного результата.

Для характеристики полученных Са-солей из каждого опыта было взято для анализа по две навески этой соли, предварительно перекристаллизованной из воды. Такой перекристаллизации достаточно, чтобы избавиться от погрешностей, которые может дать присутствие гипса. В самом деле, растворимость гипса в воде 0.194% при 15°, 0.204% при 50° и 0.158% при 100°. Первоначально раствор соли упаривался, примерно, до концентрации 30%, после чего отделялся гипс. Создавалось отношение Са-соли к гипсу максимум 30:0.2=150:1, т. е. 0.67% гипса в сухой соли сульфокислоты. Эта примесь гипса как показывают расчеты,\*\* дает погрешность при анализе на кальций не больше 0.09%.\*\*\* Из растворенной навески Са-соли Са осаждался раствором соды,

\* Бензол взбалтывался в течение 7 час. с концентрированной серной кислотой. Отделенный от серной кислоты бензол взбалтывался с едким натром и перегонялся.

\*\* Погрешность  $x$  находится по формуле  $x = \frac{0.67 \cdot B}{100}$ .

\*\*\* Контрольные анализы индивидуальной моносульфокислоты бензола, выделенной и анализированной посредством Са-соли, подтверждают расчеты: вычислено Са 11.30%, найдено Са 11.25%.

осадок отфильтровывался, промывался и на фильтре переносился в колбу, где углекислый кальций титровался соляной кислотой.\* Результаты анализов сведены в табл. 2.

Для дальнейшей характеристики продуктов сульфирования мы получили соответствующие сульфохлориды. Са-соли мы переводили в натриевые соли, последние, будучи хорошо высушены, нагревались продолжительное время на кипящей водяной бане. Повышение температуры выше 100° приводило к осмолению, и выделение отдельных продуктов не удавалось, хотя для получения индивидуальных высших сульфохлоридов указываются способы получения при температурах 130—140°.

Полученная смесь сульфохлоридов представляла собой маслянистую жидкость, из которой через несколько дней выделились кристаллы.

От полученной смеси моносulfохлорид отгонялся в вакууме и переводился в соответствующий амид с т. пл. 156°, что соответствует моносulfокислоте бензола.

Из оставшегося маслянистого остатка в колбе после отгонки в вакууме с трудом удавалось выделить кристаллы, которые после промывания эфиром имели температуру плавления около 160°.

После многократной перекристаллизации их из спирта, эфира, лигроина и после кипячения с петролейным эфиром получены кристаллы с т. пл. 179—180°, что соответствует трисульфохлориду (т. пл. 182—183°). Из кристаллических продуктов, выделившихся при стоянии, нам удалось при помощи уже описанных операций получить небольшое количество кристаллического вещества с т. пл. 136—137°, что должно соответствовать *p*-сульфохлориду (т. пл. 139°); *m*-сульфохлорид из маслянистой жидкости нами не изолирован, вероятно, вследствие того, что выделение его представляет большую трудность, так как точки плавления моно- (застывает в ледяной воде) и *m*-дисульфохлорида (63°) значительно ближе и, следовательно, их взаимная растворимость лучше. Таким образом было изолировано три сульфохлорида, причем по всем наблюдениям в наибольшем количестве был обнаружен моно-сульфохлорид бензола.

Во всех опытах непрореагировавший бензол не был установлен; причинами этого были или недостаточные условия конденсации невошедшего в реакцию бензола, или бензол разлагался или окислялся при высокой температуре. Увеличение числа приемников на результатах улавливания благоприятно не сказалось.

Дальнейшие наши опыты по выяснению влияния на процесс сульфирования других продуктов, как катализаторов, показали, что раздробленное стекло снижает процент выхода продуктов сульфирования в 1.3 раза; также при этом наблюдается снижение степени сульфирования. Окись меди на асбесте снижает процент выхода продуктов сульфирования в 2.3 раза.

Примененные нами в качестве катализатора платинированный асбест и уголь на асбесте проявили себя как антикатализаторы. Они полностью приостановили процесс сульфирования бензола серным ангидридом в газовой фазе, несмотря на избыток реагентов и высокую температуру.

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Температура	Вычислено % Са в сульфокислоте			Найдено % Са
		моно-	ди-	три-	
1	250—260°	11.3	14.47	16.00	13.5
2	300—310	11.3	14.47	16.00	13.0
3	350—360	11.3	14.47	16.00	13.15
4	400—410	11.3	14.47	16.00	13.2
5	450—460	11.3	14.47	16.00	14.6

\* Процент Са в сульфокислоте.

## Выводы

1. Каталитическое сульфирование бензола серным ангидридом в газовой фазе в присутствии асбеста при температуре 350—360° осуществляется положительно с большим выходом продуктов сульфирования, среди которых высшие степени сульфирования занимают большой удельный вес.

2. Повышение температуры сульфирования повышает степень сульфирования, но снижает процент продуктов сульфирования.

3. Стекло приводит к менее энергичному сульфированию; выход в 1.3 раза меньше и степень сульфирования ниже.

4. Окись меди на асбесте, сравнительно с асбестом, понижает выход сульфокислот в 2.3 раза, причем степень полисульфирования также уменьшается.

5. Платинированный асбест и уголь на асбесте являются отрицательными катализаторами сульфирования; они практически полностью препятствуют сульфированию бензола серным ангидридом в газовой фазе, несмотря на избыток реагентов и высокую температуру.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Iljinski. Ber., **36**, 4194 (1903). — 2. G. Mohrman. Lieb. Ann., **410**, 373 (1915) — 3. Ambler, Cotton. Ind. Eng. Chem., **12**, 968 (1920). — 4. G. Wendt. Герм. патента 71556 75455 F. IX, 102. — 5. Hasler, Über die Disulfurierung des Naphtahlins. Diss. Zürich (1923)

Поступило в Редакцию  
22 мая 1938 г.

## LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE DE LA SULFURATION DU BENZÈNE PAR L'ANHYDRIDE SULFURIQUE À DES TEMPÉRATURES DE 250° À 450°

A. V. Topčiev et J. M. Pauškin

1. La sulfuration catalytique du benzène ( $\text{SO}_3$ ) dans la phase gazeuse en présence de l'asbeste à la température de 350—360° est réalisée avec un grand rendement de produits de sulfuration, parmi lesquels les plus hauts produits de la sulfuration prédominent.

2. L'élévation de la température de sulfuration rehausse le degré de sulfuration mais fait baisser le pour 100 des produits de la sulfuration.

3. Le verre détermine une sulfuration moins énergique. Le rendement est 1.3 fois moins grand et le degré de sulfuration est plus bas.

4. En comparaison avec l'asbeste, l'oxyde de cuivre sur l'asbeste fait baisser 2.3 fois le rendement des sulfoacides, le degré de polysulfuration étant aussi diminué.

5. L'asbeste platiné et le charbon sur l'asbeste sont des catalyseurs de la sulfuration négatifs; ils empêchent pratiquement en entier la sulfuration du benzène par l'anhydride sulfurique dans la phase gazeuse, malgré l'excès des réagents et la haute température.



## К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С. П. Цикин

Восточный углехимический институт

Ликвидация отходов и отбросов с рациональным их использованием является одной из важнейших задач промышленности. На этом участке есть непочатый край работы, могущий дать дополнительные ресурсы сырья для новых продуктов. Это положение в значительной степени относится и к коксохимической промышленности, которая в ближайшее время на основе отходов может стать сырьевой базой для ряда отраслей нашего хозяйства. В данной статье рассматривается возможность рационального применения кубовых остатков ректификационных цехов для садоводства, с целью получения так называемых „воднорастворимых карболинеумов“.

При определении точки размягчения смол, полученных нами при вакуумной разгонке остатков окончательной ректификации Кемеровского коксохимзавода, было обнаружено, что при нагревании с водой эти смолы образуют стойкие эмульсии. Это наблюдение навело на мысль о возможности использования этих смол в качестве эмульгатора при приготовлении карболинеумов для садоводства, тем более что этот вид защиты фруктовых деревьев от вредителей в нашем Союзе почти не применяется.

При дальнейших исследованиях остатков окончательной ректификации было найдено, что они также обладают эмульгирующей способностью, так как при нагревании с водой они давали стойкие эмульсии. Однако эти наблюдения не могут быть использованы, так как для практических целей эмульсию необходимо получать с холодной водой, т. е. при температуре 15—20°.

Для дальнейшего практического использования остатков, как инсектисиды или фунгисиды, было решено добавить небольшое количество другого эмульгатора. При добавлении 10% канифоли был получен продукт, который с холодной водой давал 10% эмульсии, не изменяющихся на холоду в течение 72 час. Затем, учитывая ценные свойства (инсектисидные и фунгусидные) антраценового масла, в дальнейшем к препарату прибавлялось шпалопрпиточное масло Кемеровского завода. Из такой смеси после целого ряда опытов был получен продукт, названный нами „эмульгин“, который отвечал всем требованиям немецкого стандарта, а именно:<sup>1</sup>

1. Препарат должен иметь равномерно жидкий состав без образования осадка и слоя.
2. Водные эмульсии (10—15%) в продолжение 72 час. должны вполне сохраняться без выделения масла.
3. В препаратах должно содержаться не менее 60% угольных масел, которые должны иметь не менее 20% высококипящих соединений (выше 270°).
4. Остальные составные части препарата должны быть нейтральными веществами.
5. В препаратах допускается присутствие 15% кислых масел и 4% оснований.

Состав приготовленного „эмульгина“ и его характеристика.  
Характеристика „эмульгина“

1. „Эмульгин“ имеет равномерно жидкий состав без образования осадка и слоя и уд. вес 1.076 при 15°.
2. Водные эмульсии (10—15%) в течение 72 час. вполне сохраняются без выделения масел.\*
3. В „эмульгине“ содержится 81% каменноугольных масел, которые выкипают выше 270° в количестве 55%.
4. Остальные составные части препарата являются нейтральными веществами.
5. „Эмульгин“ содержит менее 1% кислых масел и 2% оснований.

ТАБЛИЦА 1

Состав приготовленного  
„эмульгина“

№ п/п.	Наименование компонентов	%
1	Остатки окончательной ректификации . . . . .	55.0
2	Антраценовое масло . . . . .	26.0
3	Канифоль . . . . .	12.0
4	Едкий натр (технический)	1.5
5	Вода . . . . .	5.5

Метод приготовления „эмульгина“ состоит в следующем: к остаткам окончательной ректификации, при нагревании (80—90°) и перемешивании, прибавляется канифоль, которая должна быть доведена до

полного растворения. Далее к этой смеси небольшими порциями при перемешивании прибавляется 23.5% едкая щелочь. После того как произошло омыление канифоли, сюда же прибавляется антраценовое масло. Таким образом приготовленный „эмульгин“ может употребляться для получения 10—15% водных эмульсий. В отношении дальнейшего изготовления данного препарата, в заводских масштабах, можно сказать, что здесь не встретится никаких затруднений.

Существующее оборудование коксохимических заводов, применяемое при мойке масел, вполне можно использовать для изготовления этого препарата. Ресурсы кубовых остатков вполне достаточны.<sup>2</sup>

В заключение необходимо указать, что предлагаемый препарат был испытан весной 1937 г. лабораторией минеральных масел ВИЗР в лабораторных и лабораторно-полевых опытах. Проведенные опыты показали, что „эмульгин“ в концентрациях 4—6% обладает высокой овицидной эффективностью (на яйца яблоневой медяницы и на яйца яблоневых тлей), хорошо смачиваемостью растений и достаточно высокой стойкостью как концентрата, так и разбавленной эмульсии.

Полученные результаты позволяют уже ставить вопрос о широких полевых испытаниях данного препарата в борьбе с вышеупомянутыми вредителями яблоневых деревьев.

Кроме того, „эмульгин“ испытывался научно-исследовательской станцией по борьбе с домовыми грибами в г. Свердловске, где его применяли (50%)

\* Дальнейшие наблюдения показали, что 10% эмульсии могут сохраняться без выделения масла неопределенно долгое время; так, например, эмульсия, приготовленная 5 V 1936 г., в течение двух лет не изменилась.

ТАБЛИЦА 2

Анализ исходного сырья

Определения	Остатки		
	Остатки	Антраценовое масло	Смесь остатков с антраценовым маслом
Удельный вес при 15° . . . . .	1.016	1.110	1.045
Фенолы по Каттвинкелю . . . . .	Следы	2.20%	1.20%
Основания по Каттвинкелю . . . . .	„	4.00%	2.90%
Нафталин . . . . .	„	Следы	Следы
Антрацен . . . . .	Нет	4.45%	„
Отгон до 270° . . . . .	46.00%	14.50%	35.00%
„ до 270—360° . . . . .	45.00%	66.50%	55.50%
Общая сера, определенная в бомбе . . . . .	1.50%	—	—

эмульсии) в качестве средства поверхностного антисептирования древесины. При испытании препарата были выявлены высокие токсические свойства препарата в отношении домовых грибов.

### Выводы

1. Предложен препарат „эмульгин“, приготовленный из кубовых остатков окончательной ректификации, которые до настоящего времени не используются и считаются отбросами производства.
2. Полученный препарат образует стойкие водные эмульсии, которые не разрушаются в продолжение 72 час., содержит большое количество высококипящих масел выше 270° (55%), содержит следы нафталина и антрацена, небольшие количества фенолов и оснований.
3. При практическом испытании препарат обнаруживает высокую овидную эффективность (на яйца яблонных медяниц и тлей), обладает хорошей смачиваемостью растений и достаточно высокой стойкостью эмульсий.
4. Положительные лабораторно-полевые опыты позволяют ставить вопрос о широких полевых испытаниях препарата в борьбе с вредителями фруктовых деревьев.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Нойбен. Ch. Ztg., 53, 985 (1929); 56, 601 (1932); 58, 653 (1934). — 2. Г. Н. Тюнников. Кокс и химия, 7, 3, 33, (1937).

Поступило в Редакцию  
30 мая 1937 г.

### L'UTILISATION DES RÉSIDUS DES BOUILLOIRES OBTENUS LORS DE LA RECTIFICATION DES HYDROCARBURES BENZOLIQUES

*S. P. Cikin*

1. L'auteur propose une préparation „l'émulsine“, obtenue avec les résidus des bouilloires de rectification finale qui n'avaient pas été utilisés jusqu'à présent et qu'on considère être déchets d'usine.
2. Cette préparation forme des émulsions aqueuses stables qui ne se décomposent pas au cours de 72 heures; elle contient une grande quantité (55%) d'huiles à haute température d'ébullition (au-dessus de 270°), des traces de naphthaline et d'anthracène et de petites quantités de phénols et de bases.
3. Lors de l'épreuve pratique la préparation manifeste une haute effectivité ovicide (pour les oeufs des orvets et des pucerons des pommiers), une bonne capacité d'humecter les plantes et une stabilité assez haute des émulsions.
4. Les expériences prolongées faites au laboratoire et en-dehors permettent de poser la question des vastes essais de la préparation faits en dehors du laboratoire dans le but de lutter contre les destructeurs des arbres fruitiers.

## ОБ ИЗУЧЕНИИ ЛИГНИНА ЛИСТВЕННОЙ МЕТОДОМ ЩЕЛОЧНОЙ ПЛАВКИ

Т. И. Руднева и Н. И. Никитин

Ленинградский научно-исследовательский лесохимический институт

Для изучения лигнина лиственницы мы воспользовались комбинированным методом щелочной плавки и окисления, описанным Фрейденбергом при изучении им лигнина ели.<sup>1</sup>

Метод этот заключается в сплавлении лигнина с едким кали в весьма мягких условиях до фенолообразных, еще сложных продуктов. Продукты эти предохраняются от дальнейшего разрушения метилированием. Окончательное расщепление до кристаллических веществ достигается уже окислением этих метилированных продуктов перманганатом.

Лигнин лиственницы был приготовлен нами по методу Вильштеттера из обессмоленных спиртобензолом (1:1) и экстрагированных горячей водой опилок. Содержание смолы оказалось равным 2.52%; содержание растворимых в горячей воде веществ — 21.97%. Выход лигнина Вильштеттера при пересчете на необессмоленную и неэкстрагированную древесину составлял в среднем 29.6%. Выделенный лигнин содержал, при пересчете на беззольное вещество, углерода 64.74%, водорода 5.27%, метоксила 15.20%, зола 0.79%.

В основном мы придерживались очень близко методики Фрейденберга, отступая только в некоторых деталях. Сплавление производилось в открытом железном тигле. 9.7 г лигнина вносилось небольшими порциями в нагретый до 130° раствор 100 г КОН в 23 мл воды. Сплавление продолжалось в течение 20 мин. при максимальной температуре в 210° — плава выдерживался 3 мин. После растворения остывшего плава в 200 мл воды он метилировался диметилсульфатом при 60° до кислой реакции. Выпавшее в осадок вещество отфильтровывалось и промывалось. Фильтрат был доведен до нейтральной реакции и проэкстрагирован эфиром, после чего фильтрат был подкислен и снова проэкстрагирован эфиром. Проэкстрагированные кислые вещества представляют собой смесь смолообразных продуктов и ясно выраженных кристаллов.\* Проэкстрагированные нейтральные вещества были после отгонки эфира присоединены к общей массе метилированных продуктов и подвергнуты дополнительному метилированию растворенным в эфире диазометаном.\*\* После отгонки избытка диазометана и эфира метилированные продукты реакции подвергались окислению марганцовокислым калием в слабо щелочной среде. Для этого метилированные продукты были растворены в ацетоне, отфильтрованы от небольшого количества нерастворимого осадка и вылиты в воду. Ацетон был отогнан при 40—50° в струе воздуха, метилированные же продукты, высаженные водой, находились теперь в тонко измельченном виде. Окисление производилось нами ступенчато. Нам казалось целесообразным не

\* Фрейденберг в работе 1937 г. замечает, что в фильтрате после метилирования диметилсульфатом ничего существенного в раствор не переходит, поэтому он отбрасывал фильтрат, не исследуя его.

\*\* Диазометан был получен при взаимодействии хлороформа и гидразина в щелочном спиртовом растворе и уловлен в сухой эфир.

подвергать длительному окисляющему действию перманганата получающиеся в результате окисления индивидуальные продукты.\* Поэтому перманганат вводился небольшими порциями; после использования его реакционная смесь отфильтровывалась и после подкисления фильтрат извлекался эфиром. Осадок же подвергался снова окислению. Таким образом нами было проведено пять ступеней окисления. Эфирные вытяжки были объединены, высушены глауберовой солью, и эфир был отогнан. Неокислившийся осадок составлял 42% от взятого на окисление вещества. Приводим выходы продуктов после отдельных операций и частичную их характеристику (табл. 1).

Рассматривая приведенные данные, видим, что разрушение лигнина сплавленным его со щелочью идет крайне неравномерно. На ряду с аморфными, внешне мало измененными метилированными продуктами расщепления лигнина (№ 1, табл. 1), мы имеем, с одной стороны, уже кристаллический продукт, загрязненный уже осмолившимися веществами (№ 2, табл. 1), с другой стороны, небольшое количество даже непрометилировавшегося лигнина (№ 4, табл. 1). Дополнительное метилирование диазаметаном очень немного повышает процент метоксила в метилированных продуктах. При окислении перманганатом мы обнаруживаем еще большую неравномерность идущего процесса. На ряду с кристаллическими веществами, мы имеем продукты более глубоко изменившиеся — именно смолообразные вещества (№ 5, табл. 1), а также неизменившиеся по составу и внешнему виду продукты (№ 6, табл. 1). Количество последних весьма значительно.

ТАБЛИЦА 1

№ п/п.	Проведенные операции	Выход	% ОСН <sub>3</sub>	% золы	Внешний вид продуктов
1)	Метилированные диметилсульфатом продукты сплавления, не растворимые в воде	8.75 г, что составляет 90% от лигнина	33.08	—	Аморфный коричневатый порошок
2	Метилированные диметилсульфатом продукты, перешедшие в раствор и проэкстрагированные эфиром из подкисленного раствора	0.4 г, что составляет 4.4% от лигнина	—	—	Смесь продуктов смолообразных и кристаллических
3	Дополнительно метилированные диазаметаном продукты, растворимые в ацетоне	Ок. 7.7 г	33.95	—	Смесь продуктов смолообразных и аморфных
4	Дополнительно метилированные диазаметаном продукты, не растворимые в ацетоне	0.45 г	15.37 на беззольную навеску	35.07	Аморфный порошок
5	Полученные в результате продукты, перешедшие в раствор и проэкстрагированные эфиром	2.82 г	—	—	Кристаллические сильно загрязненные смолой продукты
6	Неокислившийся осадок	3.27 г, т. е. около 42% от взятого на окисление	31.9%	4.04	Аморфный продукт

\* Фрейденберг, подвергая окислению перманганатом чистую вератровую кислоту, обнаружил, что при этом одна треть ее оказывалась разрушенной. 2

Приведенные выше рассуждения весьма понятны, если вспомнить, что лигнин—сложно построенный комплекс. При разрушении его происходит постепенное скалывание отдельных его частей. Такое скалывание обнаружено нами уже сразу после сплавления и метилирования лигнина, когда нами были получены кристаллические продукты (№ 2, табл. 1).

Выделение кристаллических веществ (№ 5, табл. 1), полученных после окисления, производилось следующим образом. Кристаллические вещества обрабатывались несколько раз горячим бензолом. Растворившаяся часть отфильтровывалась каждый раз в холодном виде. После отгонки бензола осадок экстрагировался несколько раз горячей водой. Выпавший осадок нагревался для обесцвечивания с животным углем и перекристаллизовывался несколько раз из воды. Чистых кристаллов было получено 0.68 г. Они были охарактеризованы в отношении содержания углерода, водорода, метоксила и молекулярного веса по Расту и точки плавления. В табл. 2 приводим данные анализа.

ТАБЛИЦА 2

	% С	% Н	% ОСН <sub>3</sub>	Молекулярный вес	t° пл.
1 определение . . . . .	59.50	5.15	34.49	161.2	178°
2 " . . . . .	59.53	5.13	—	194.0	
3 " . . . . .	—	—	—	176.0	
Средние . . . . .	59.52	5.14	34.49	177.0	
Вычислено для вератровой кислоты . . . . .	59.34	5.49	34.05	182.08	179°

Данные анализа совпадают с составом вератровой кислоты. Выход полученной нами вератровой кислоты составляет 11.3% от исходного лигнина за вычетом неокислившейся части.

Маточный раствор после перекристаллизации вератровой кислоты концентрировался; выпадавшая вератровая кислота отфильтровывалась. Под конец маточный раствор был упарен в вакууме до густого сиропа. Сироп этот давал с хлорным железом светлокориичневый осадок, что является указанием на присутствие вератроилмуравьиной кислоты.

Извлеченное нами, после метилирования диметилсульфатом, из кислого раствора кристаллическое вещество (№ 2, табл. 1) перекристаллизовывалось нами сначала из ацетона, а затем из горячей воды. Крайне малое количество выделенных нами чистых кристаллов позволило охарактеризовать их только по точке плавления, точке плавления смеси с вератровой кислотой и по молекулярному весу (по Расту).

Температура плавления — 180°, т. пл. смеси — 179.5°; молек. вес — 173.6; 183.6; 173.6; среднее — 176.3

Точки плавления и молекулярный вес отвечают вератровой кислоте. В результате проведенной работы нами было установлено, что при сплавлении с КОН, метилировании и окислении лигнина лиственницы, весьма своеобразной хвойной породы, он дает, как и лигнин ели, вератровую кислоту (в количестве 11.3%) и, следовательно, содержит в своем составе пирокатехиновую группировку. Часть вератровой кислоты была получена непосредственно после сплавления и метилирования еще до более глубокого распада лигнина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Freudenberg, Janson, Knopf u. Haag. Ber., 69, 1450 (1936); Freudenberg, Meister, Flickinger. Ber., 70, 500 (1937). — 2. Ber., 70, 500 (1937).

Поступило в Редакцию  
5 Августа 1938 г.

L'ÉTUDE DE LA LIGNINE DE MÉLÈZE PAR LA MÉTHODE DE FONTE  
ALCALINE

*T. I. Rudneva et N. I. Nikitin*

La lignine de mélèze fut étudiée par la méthode de fonte alcaline élaborée par Freudenberg. Après la fonte dans des conditions douces on procédait à la méthylation des produits composés obtenus qui avaient le caractère de phénols. La désagrégation définitive jusqu'aux substances cristalliques n'était atteinte qu'au moyen de l'oxydation par le permanganate.

En résultat de ce travail on a dégagé 11.3% d'acide vétrique et on a démontré qualitativement la présence de l'acide vétrique-formique. Une petite quantité d'acide vétrique fut aussi obtenue directement après la fonte et la méthylation.

Donc il fut établie que la lignine de mélèze, — une espèce de conifère très originale, — contient, de même que la lignine de sapin, un groupement de pyrokatehine.

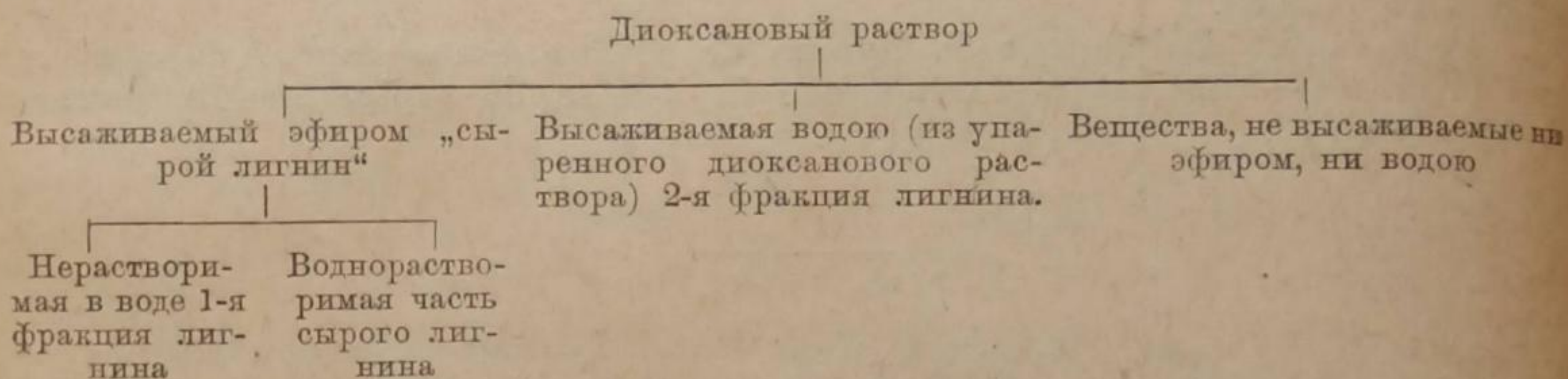
## О ЛИГНИНЕ И МЕТИЛИРОВАННЫХ УГЛЕВОДАХ, ИЗВЛЕКАЕМЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ ДИОКСАНОМ

Сообщение III

И. М. Орлова и Н. И. Никитин

Ленинградский лесохимический институт

В предыдущих работах по лигнину<sup>1</sup> мы показали, что при нагревании измельченной древесины ели и бука с диоксаном на водяной бане, в присутствии 0.12% катализатора HCl, в раствор переходит лигнин, часть углеводов и среди них невыясненные метилированные вещества. Из диоксанового раствора можно выделить путем осаждения эфиром, затем водою, следующие фракции:



Нерастворимая в воде 1-я фракция имеет состав обычного лигнина Вильштеттера и растворяется во многих растворителях, в том числе в водном аммиаке, холодном едком натре и т. п. Высаживаемая водою из диоксанового раствора 2-я фракция лигнина имеет следующий состав:

	% С	% Н	% CH <sub>3</sub>
1-е определение . . . . .	63.61	6.04	15.60
2-е „ . . . . .	63.67	6.16	15.35

Из данных этих анализов видно, что вещество 2-й фракции также представляет собой лигнин. Воднорастворимая часть „сырого лигнина“, как будет показано далее, имеет элементарный состав такой же, как у углеводов древесины, но содержит значительный процент метоксильных групп, определяемых по Цейзелю.

Выход „сырого лигнина“ составляет 12—16% от исходной, обессмоленной и экстрагированной водою древесины ели. Выход 1-й фракции диоксанлигнина — около 10% от веса древесины. Выход 2-й фракции — от 5 до 7%. Вещества, не высаживаемые из диоксанового раствора ни водою, ни эфиром, составляют 14—15% от веса древесины и содержат 50.8% С, 6.5% Н и 11.2% метоксилов.\* В остатке древесины, обработанной диоксаном, найдено 12% лигнина по методу Кенига.

\* Выделение их производилось отгонкой диоксана в вакууме, с повторной многократной обработкой водою и отгонками для полнейшего удаления диоксана.



Сплавление 1-й и 2-й фракций диоксанлигнина со щелочью, метилирование и окисление продуктов и получение вератровой кислоты

Считая лигнин, выделенный диоксаном в мягких условиях, наиболее близким к природному, мы полагали особо интересным получить из него путем сплавления со щелочью, метилирования и окисления ароматические кислоты и, таким образом, подтвердить, по крайней мере, частично, ароматическое строение лигнина. Мы воспользовались для этого методикой Фрейденберга.<sup>2</sup> Метилирование продуктов сплавления диметилсульфатом и diaзoметаном принималось для защиты фенольных гидроксильных групп во избежание слишком глубокого распада получающихся ароматических продуктов. После метилирования продукты растворялись в ацетоне и высаживались водой для получения в тонко взмученном виде. По удалении ацетона, путем нагревания и продувания воздухом, производилось окисление перманганатом, прибавляемым порциями, согласно методике Фрейденберга. Среда при окислении поддерживалась нейтральная или слабо щелочная. Продукты окисления экстрагировались затем эфиром.

6.75 г лигнина 1-й фракции\* сплавлено с едким кали при 210° (2—3 мин.) и метилировалось сперва диметилсульфатом, затем diaзoметаном в эфирном растворе. При этом было найдено в продукте после метилирования диметилсульфатом 30.16% метоксильных групп, после добавочной обработки diaзoметаном — 30.90%. Из этих данных видно, что последнее метилирование повышает процент метоксильных групп всего лишь на 0.7%.

После растворения метилированных продуктов в ацетоне и высаживания водой наблюдалось образование комков из вязкой массы, а не тонкого равномерного осадка. Вследствие этого равномерное окисление сильно затруднялось, в результате чего окислилось и перешло в водный раствор лишь 30% вещества. Неокислившийся остаток подвергался вторичному окислению в тех же условиях, но при этом добавочно перешло в раствор лишь 0.5 г, т. е. около 6% от исходного лигнина.

После многократного экстрагирования эфиром водного раствора продуктов окисления эфирный раствор высушивался сернокислым натрием и, после отгонки эфира, частично закристаллизовавшийся остаток выдерживался в эксикаторе над натронной известью для удаления летучих кислот. Этот остаток составлял 39% от окислившегося лигнина. После обработки остатка бензолом нерастворимая часть составляла лишь 0.4%, из веществ же, растворимых в бензоле, было выделено после его испарения, экстракции водой, осветления углем и кристаллизации 9.4% вератровой кислоты (об идентификации которой см. ниже) и 9.15% неспособных к кристаллизации высокомолекулярных веществ. При выделении вератровой кислоты мы придерживались методики Фрейденберга, которую не описываем детально в этой статье.

Применявшиеся условия сплавления лигнина со щелочью, повидимому, были слишком мягки, так как в проведенном опыте удалось окислить всего 36.6% от всего метилированного лигнина. Поэтому при сплавлении с едким кали 2-й фракции лигнина (см. схему выше) методика была несколько изменена и применялась в следующем виде:

- 1) температура в 210° выдерживалась вместо 2—3 мин. — 5 мин.;
- 2) продукты сплавления метилировались только диметилсульфатом и добавочное метилирование diaзoметаном не применялось;
- 3) окисление перманганатом велось в две ступени. В первую ступень окислилось 54.2% метилированных веществ, после вторичного окисления остатка — еще 10.8%. В сумме окислилось 65%. Из них 39% извлеклось эфиром.

\* Состав этого лигнина: 63.5%С; 5.9%Н и 15.9%ОСН<sub>3</sub>.

После испарения эфира и обработки бензолом остатка из этих 39% перешло в раствор 36.5%, не растворилось 2.5%. В остатке после растворения его в горячей воде и остывания раствора обнаружены микроскопические кристаллы в очень малом количестве, недостаточном для очистки и идентификации.

Из веществ, растворимых в бензоле, было выделено очисткой и кристаллизацией 12.25% вератровой кислоты и 10.1% аморфных веществ. Вертратовая кислота, полученная при сплавлении 1-й и 2-й фракций диоксанлигнина, была смешана вместе, несколько раз перекристаллизована из горячей воды (раствор очищался животным углем). По охлаждении раствора получено было около 0.5 г чистых микроскопических кристаллов. Для них определены точка плавления, элементарный состав и процент метоксильных групп по методу Цейзеля.

Найдено: Т. пл. 177°; %C — 59,35; H—5.20; OCH<sub>3</sub> — 33.87.

Вычислено: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Т. пл. — 179°; %C — 59,34; H—5.49; %OCH<sub>3</sub>—34.06.

Таким образом очевидно, что из 1-й и 2-й фракций диоксанлигнина была выделена вертратовая кислота в количестве от 9.4 до 12.25%. Так как Фрейденбергом было показано, что в условиях щелочного плава разрушается по меньшей мере 1/3 вертратовой кислоты, то действительное ее количество должно быть сильно увеличено.

Полученные при разделении окисленных продуктов аморфные вещества показали при элементарном анализе 65% C, т. е., примерно, столько же, сколько и в исходном диоксанлигнине. Путем растворения в спирте и упаривания не удалось выделить отсюда каких-либо кристаллических веществ. Видимо, эти аморфные вещества все еще представляли какие-то высокомолекулярные продукты неполного расщепления лигнина.

#### Изучение 1-й фракции диоксанлигнина физическими методами

Для более полной характеристики 1-й фракции диоксанлигнина если нами были исследованы спектры поглощения ультрафиолетовых лучей растворами указанного лигнина. Этот метод определения строения органических веществ уже не раз применялся при изучении разных препаратов лигнина. Так, например, Herzog и Hillmer<sup>3</sup> дают кривые спектров поглощения для лигносульфоновых кислот, щелочных лигнинов и гликоль-лигнина хвойных и лиственных пород. За стандартный принимался ими лигнин Бекмана и Лише. При сравнении этих кривых с кривыми кониферина и изоевгенола наблюдалось большое сходство. На основании этих работ Hillmer<sup>4</sup> дает не только качественную характеристику строения лигнина, но и количественно определяет, что лигнин на 93% состоит из ароматических соединений.

Далее Hägglund и Klingstedt<sup>5</sup> получили целый ряд кривых для ультрафиолетовых спектров поглощения разных производных лигнина, которые имели максимумы около  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$ . Stamm, Semb и Harris<sup>6</sup> нашли, что максимумы в кривых для лигнина из древесины твердых пород находятся около  $\lambda = 275$ , а для древесины мягких пород — 283. Rassow и Wagner,<sup>7</sup> исследуя гликоль-лигнин сосны, нашли кривую, сходную с кривыми других лигнинов, и определили максимум при  $\lambda = 281$ . Таким образом все указанные авторы нашли для разных лигнинов и их производных один тип кривой поглощения ультрафиолетовых лучей, очень сходный с типом кривой поглощения брэнцкатехина, изоевгенола и тому подобных ароматических веществ.

С другой стороны, известно из работ Niederhoff'a,<sup>8</sup> Henri и Schou<sup>9</sup>, а также целой серии работ Kwiecinski и Marchlewski<sup>11</sup> и Gabryelski и Margridы являются совершенно прозрачными для ультрафиолетовых лучей.

Для определения спектров поглощения лигнина, выделенного диоксаном, была произведена очистка сырого лигнина путём 20-часовой экстракции водой при температуре 80—90°, при 5-кратной смене воды.<sup>12</sup>

Для ориентировочных снимков был взят лигнин, высушенный в вакууме после водной экстракции. Для окончательного выяснения кривой поглощения этот лигнин был подвергнут еще двукратному высаживанию эфиром из раствора в диоксане. В качестве растворителей при спектрофотометрических определениях пришлось взять смесь спирта и хлороформа (3 части спирта + 2 части хлороформа), которые подвергались тщательной очистке.\* Концентрация лигнина менялась от 0.1 до 0.0025%. Определение абсорбции ультрафиолетовых лучей производилось при помощи призматического спектрографа Гильгера<sup>13</sup> с кварцевыми линзами и призмой. Для постепенного ослабления интенсивности света служил секторный фотометр,<sup>14</sup> состоящий из двух вращающихся дисков. Как источник света применялась искра между вольфрамовыми электродами.

Каждое исследование проводилось следующим образом: между источником света и дисками помещались две кюветки, дающие постоянную толщину слоя в 10 мм. Между верхней кюветкой с растворителем и щелью спектроскопа находился диск, диафрагма которого устанавливалась на деления, соответствующие плотностям или логарифму отношения падающего света к проходящему

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

Диск, помещенный между нижней кюветкой с исследуемым раствором и щелью, не диафрагмировался и давал постоянную плотность. Спектр фотографировался на пластинке, помещающейся в кассете в конце спектрографа.

На каждой пластинке сперва снималась шкала распределения длин волн, затем делался контрольный снимок спектра вольфрамовой искры, и после этого производились снимки раствора и растворителя при плотностях от 0.1 до 1.5. Таким образом при каждом отдельном снимке получалось два спектра: один для растворителя, другой для раствора. Граница поглощения для данной плотности устанавливалась путем сравнения интенсивности почернения обоих спектров, и точка ставилась в том месте, где интенсивность была одинаковой. Из ряда таких точек составлялась кривая.

При вычерчивании кривых на оси абсцисс наносились длины волн в  $\mu$ , на оси ординат — коэффициенты экстинкции, которые вычислялись нижеследующим образом.

По закону Ламберта-Бееера коэффициент экстинкции

$$E = \log \frac{I_0}{I} = Kcd,$$

где  $c$  — концентрация раствора;  $d$  — толщина слоя;

$K$  — коэффициент для данного вещества.

Как уже говорилось, при секторном фотометре Гильгера по делениям на дисках непосредственно устанавливается

$$D = \log \frac{I_0}{I} = Kcd, \text{ следовательно, } D = Kcd. \text{ Толщина слоя всегда была}$$

равна 1 см. Концентрацию мы брали различную (0.1; 0.01; 0.02; 0.05; 0.0025; 0.003 и 0.005), но соответствующим умножением на 10, 100 и т. д. приводили ее к 1%. Отсюда  $c=1$ , а  $D=K=E$ . Для удобства вычерчивания графика

\* Спирто-хлороформенную смесь пришлось взять как наиболее удобную; спирт прозрачен для ультрафиолетовых лучей, хлороформ поглощает, начиная с длины волны 260. В чистом спирте диоксан-лигнин не растворяется. Об очистке растворителей см. Weigert, 212—213.

в меньшем масштабе мы брали логарифмы  $D$  или  $E$ . Таким образом на оси ординат наносились логарифмы коэффициента экстинкции, т. е.

$$\log K = \log \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

С целью выяснения спектров поглощения диоксана и 5% NaOH, которые мы также пробовали применять в качестве растворителя, а также для проверки чистоты спирто-хлороформа, были сделаны соответствующие снимки и на основании их вычерчены кривые (рис. 1.)

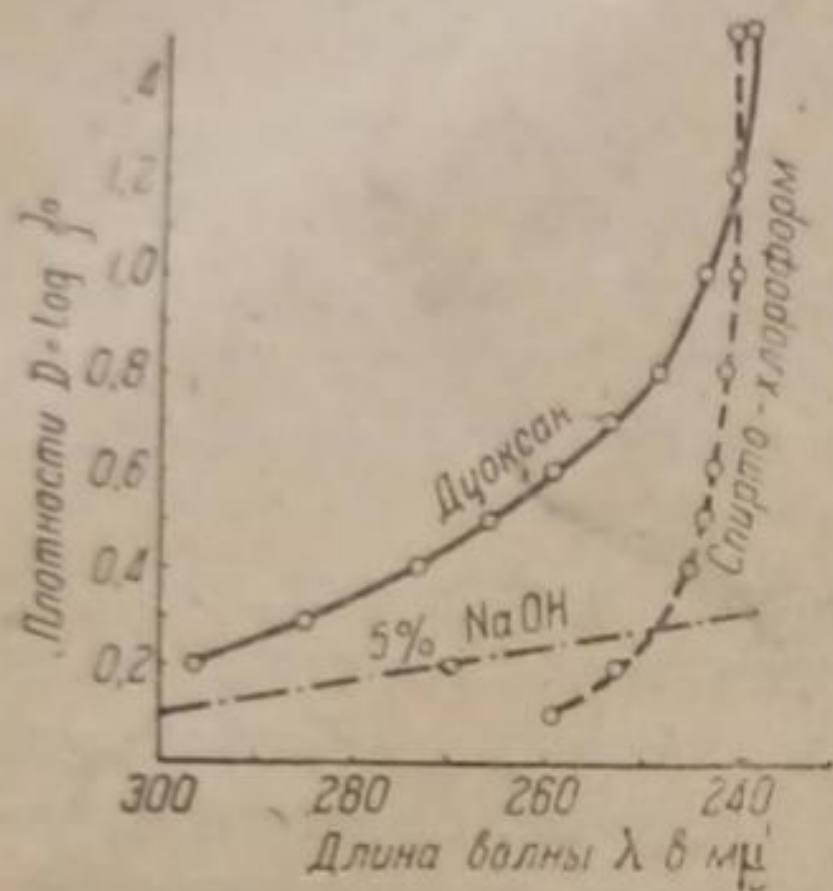


Рис. 1. Поглощение растворителей.

Кривая для диоксана (рис. 1) показывает уже при длине волны  $\lambda = 300 \text{ м}\mu$  некоторое поглощение, которое постепенно растет и при  $\lambda = 240 \text{ м}\mu$ , но при большей плотности, равной 1.2, переходит в почти полное поглощение. Спирто-хлороформ начинает поглощать при  $\lambda = 260$ , затем кривая абсорбции довольно круто повышается, показывая уже при  $\lambda = 245$  и при малой плотности, равной 0.4, полное поглощение. 5% раствор NaOH немного поглощает, при всех измеренных нами длинах волн, от 300 до 240  $\text{м}\mu$ , но 0.2% раствор является практически прозрачным.

В виду только что сказанного, диоксан и 5% NaOH не годятся в качестве растворителей.

Для спирто-хлороформа, для длин волн от 260 до 250  $\text{м}\mu$ , приходилось вводить поправку вычитанием плотности растворителя из плотности раствора.

Для определения спектра поглощения лигнина, при  $\lambda = 250 \text{ м}\mu$  и меньше, приходилось брать раствор лигнина в водном 0.2% едком натре.

Для выяснения кривой абсорбции лигнина, высаженного из диоксана (фракция 1, см. схему выше),

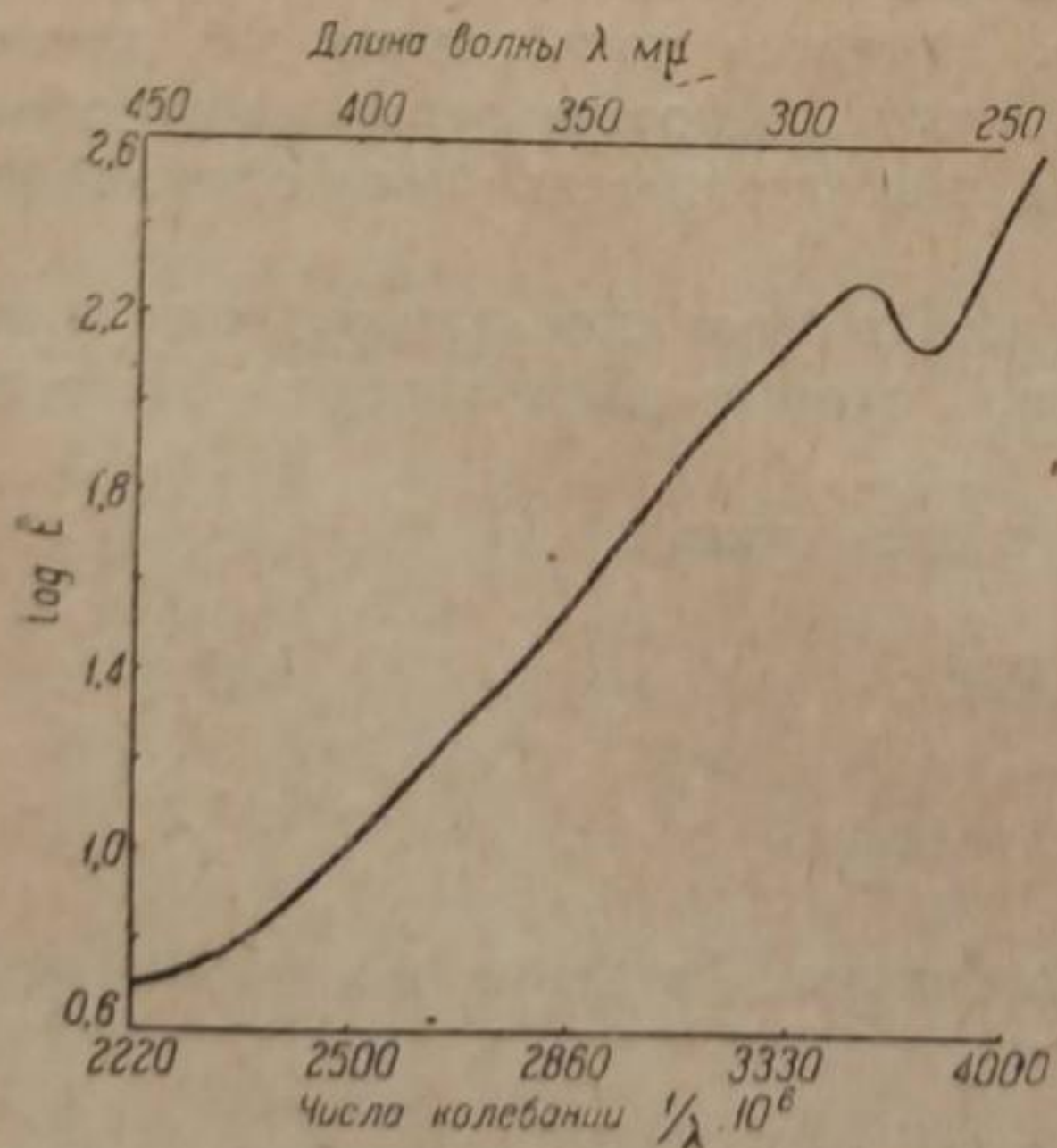


Рис. 2. Поглощение у.-ф. лучей диоксан-лигнином.

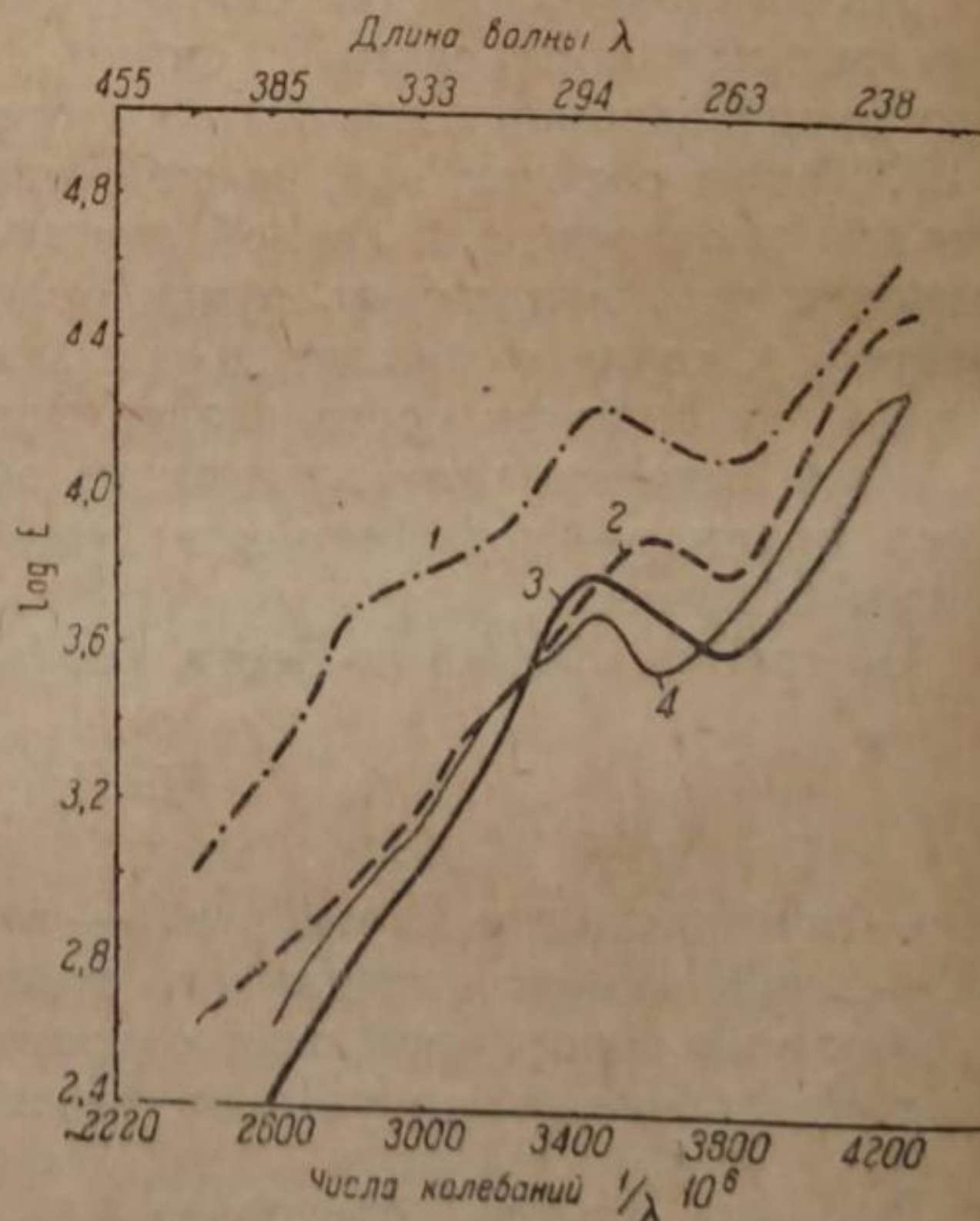


Рис. 3. Поглощение у.-ф. лучей разными лигнинами по Herzog'у и Hillmer'у.  
1 — гликоль-лигнин ели; 2 — щелочной лигнин липы; 3 — лигносульфовая кислота ели; 4 — этил-лигнин бука.

нами было произведено 14 снимков, на основании которых установлено что снимки с концентрациями меньшими 0.005% (0.003—0.0025) дают нечеткие, расплывчатые спектры, с трудно находимыми точками. Поэтому вычерченные, по ним кривые, дающие некоторые отклонения, нельзя считать достоверными.

При концентрации 0.005% довольно определенно вырисовывался максимум при  $\lambda = 283$  м $\mu$  и растянутый минимум при  $\lambda = 270-255$  м $\mu$ .

Снимки для лигнина: 1) обработанного водой и 2) трижды высушенного диоксана дали идеальное совпадение кривых.

Спектры растворов лигнина в 0.2% NaOH не совсем отчетливы (возможно в силу образования щелочного лигнина); они дают максимум, почти совпадающий с максимумом для 0.005% спирто-хлороформного раствора, минимум же оказывается несколько сдвинутым к видимой части спектра. После минимума кривая абсорбции повышается и доходит до  $\lambda = 233$  м $\mu$  при  $\log E = 2.6$ . Установить дальнейшее поглощение нам не удалось в виду нечувствительности прибора к меньшим концентрациям и большим погрешностям отсчетов при волнах короче 230 м $\mu$ . Почти совпадающие отдельные кривые можно соединить в одну общую — кривую поглощения ультрафиолетовых лучей лигнином ели, выделенным диоксаном (диаграмма 2).

При сравнении кривой диоксан-лигнина с кривыми, характеризующими разные лигнины Herzog'a и Hillmer'a (лигносульфоновая кислота ели — рис. 3, щелочной лигнин липы, этиллигнин бука и др.), мы находим между ними большое сходство, так же как и сходство с кривой, полученной указанными авторами для пирокатехина и изоевгенола  $C_6H_3(CH=CH-CH_3)(OCH_3)(OH)-1,3,4$  (рис. 4) и, наоборот, сильное отличие от кривой ванилина. Максимум при длине волны 283 м $\mu$  в нашей кривой совпадает с максимумом, полученным Герцогом для разных лигнинов ели (282—280 м $\mu$ ).

Диоксан-лигнин ели, выделенный в весьма мягких условиях, исключаящих по данным Гильперта возможность заметной гумификации сахаров,<sup>15</sup> оказывается в отношении спектров поглощения весьма сходным с обычными препаратами сульфитного и щелочного лигнина, а также изоевгенола. Необычайно светлая окраска этого лигнина, легкая растворимость, указывающая на сравнительно невысокую степень конденсации, не оставляют сомнений в большой близости этого вещества к лигнину природному.

Проведенные исследования ультрафиолетовых спектров поглощения этого лигнина показывают, что выводы Гильмера и Герцога об ароматическом строении лигнина и о близости его природы к многоатомным фенолам, видимо, относятся и к диоксан-лигнину ели, а не только к лигнинам, выделенным более жесткими методами.

### Изучение воднорастворимых продуктов, извлекаемых диоксаном

Для этой цели тщательно отмытый эфиром „сырой лигнин“ подвергался 5-кратной обработке водой, каждый раз по 1½ часа, при постепенно повышающейся температуре от 15 до 100°.

Водные растворы были интенсивно желтого цвета (даже последний экстракт был слабо окрашен): они упаривались в вакууме, причем наблюдалось очень сильное образование пены.

Сироп окончательно упаривался на водяной бане при повторном прибавлении воды и сушился в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Прибавлением воды и упариванием в вакууме имели в виду окончательное удаление тех небольших количеств диоксана, которые могли адсорбироваться при осаждении „сырого лигнина“ эфиром из диоксанового раствора.

Выхода выделенных таким образом воднорастворимых веществ колебались от 17 до 37% от веса „сырого лигнина“. Разница в выходах, вероятнее всего, объясняется неполной идентичностью в условиях приготовления самого диоксан-лигнина.<sup>16</sup>

Был поставлен вопрос: что представляют собой эти воднорастворимые вещества, выделенные из сырого диоксан-лигнина и не содержатся ли среди них такие родственные лигнину продукты, как, например, дубильные вещества? Для разрешения этого вопроса воднорастворимая фракция сырого лигнина

была обработана (в растворе) хромированным кожным порошком по стандартному методу. В первом опыте было определено 16.5% „дубильных веществ“ от всего сухого водного экстракта, выход которого от лигнина составлял 37%. Во втором опыте оказалось 62.3% (среднее из 61.8 и 62.8) „дубильных веществ“ при выходе всех воднорастворимых веществ в 17% от „сырого лигнина“. Отсюда видно, что незначительные изменения в условиях получения „сырого диоксанлигнина“ сильно сказываются не только на выходах воднорастворимой части, но также и на ее составе. Все это связано с нахождением в сложном комплексе древесины каких-то весьма подвижных веществ.

В сухом остатке от водных экстракций определялось процентное содержание углерода, водорода и метоксильных групп до и после удаления „дубильных веществ“. Результаты приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ опытов получения воднорастворимых веществ	Когда производился анализ	% С	% Н	% ОСН <sub>3</sub>
2	До удаления „дубильных веществ“ . . .	44.95	6.07	7.95 7.80
	После удаления „дубильных веществ“ .	—	—	6.48
4	До удаления „дубильных веществ“ . . .	44.52 44.74	6.44 6.41	7.08
	После удаления „дубильных веществ“ .	44.48	6.86	6.84

Из таблицы видно, что: 1) содержание углерода в сухом водном экстракте соответствует %С для углеводов (клетчатки 44.44%, пентозаны 45.45; гексозы и пентозы 40.0%С); 2) вещества экстракта являются в очень значительной степени метилированными; 3) после удаления веществ,

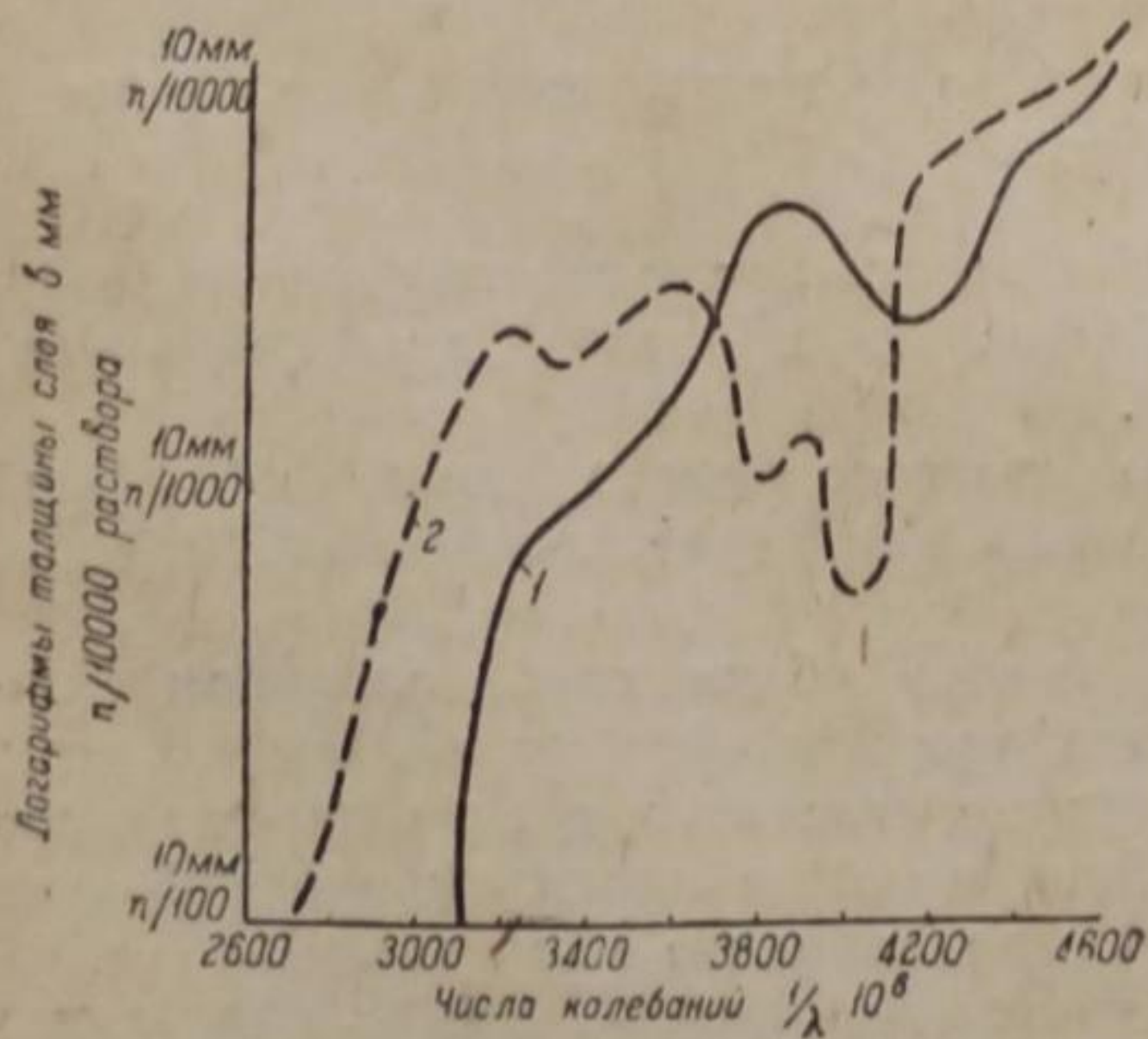


Рис. 4. Поглощение у.-ф. лучей ароматическими соединениями.  
1 — псевденол; 2 — ванилин.

осаждаемых кожным порошком, немного уменьшается содержание метоксильных групп (оп. № 2), процент же углерода остается почти тот же.

В сухом водном экстракте были определены пентозаны по Толленсу в количестве 22.60% (среднее из 22.50 и 22.70), из них метилпентозанов лишь 0.75% от воднорастворимых веществ.

При определении сахаров по методу Бертрана в водном экстракте из „сырого“ диоксанлигнина их было найдено лишь 2.72% (среднее 2.82 и 2.62) от сухого остатка. Был проведен гидролиз раствора 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 3 час. при кипячении. В гидролизате оказалось 63.5% (среднее 61.7 и 65.2%) редуцирующих веществ от сухого остатка. Затем был проведен гидролиз сухого водного экстракта по Клас-

сону 64% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 48 час. при 15°, после которого количество сахаров в гидролизате повысилось до 72.7%. Был учтен нерастворившийся при гидролизе остаток гумифицированных веществ („псевдолигнин“), его выход

равнялся 10.3%. В этом лигниноподобном остатке было найдено 11.46%  $\text{OCH}_3$ . Если учесть все количество метоксильных групп в воднорастворимой части лигнина, то оказывается, что только 15.8% из них переходит в „псевдолигнин“, остальные же 84.2% метоксильных групп связаны с гидролизующимися углеводами, может быть, частью и с неизвестными веществами, не уплотняющимися и не гидролизующимися при действии 64%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В воднорастворимой части лигнина были определены: кислотные числа (количество мл 0.1 н.  $\text{NaOH}$  на 1 г вещества) и количество гидроксильных групп по методу Верлея и Бельзинга<sup>17</sup>; кислотные числа составляли около 9, гидроксильных групп оказалось 23.8% (среднее из 25.0 и 22.5). Теоретически высчитано: процент гидроксильных групп для гексозанов — 31.4%, для пентозанов — 25.8%. Для лигнина Вильштеттера найдено — 10.1%. Из этих сопоставлений видно, что и по содержанию гидроксильных групп воднорастворимые вещества сырого диоксан-лигнина приближаются к углеводам. В пересчете на исходную древесину ели таких воднорастворимых метилированных веществ было найдено нами в отдельных опытах от 2 до 4%. Действительное их количество, без сомнения, более значительно.

### Выводы

Из данных, приведенных выше, о составе и свойствах веществ, извлекаемых из древесины ели диоксаном, можно заключить, что при осаждении эфиром из диоксанового раствора получается сложный комплекс веществ. В основном он состоит из нерастворимой в воде части (63—83% от высаженного эфиром „сырого лигнина“), в которой находятся ароматические вещества, дающие, при осторожном сплавлении со щелочью, метилировании и окислении, вератровую кислоту  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$  (9.4—12.2% от веса окислившегося лигнина) и, видимо, другие ароматические кислоты. Количество вератровой кислоты, получающейся при сплавлении, метилировании и окислении лигнина, несомненно, не исчерпывается 12%, так как Фрейденбергом было с очевидностью показано, что кислота сильно распадается в процессе получения. Фактический выход ее должен был бы быть, по меньшей мере, удвоен.

Эта же основная часть диоксан-лигнина, дающая вератровую кислоту при сплавлении, оказывается в отношении ультрафиолетовых спектров поглощения весьма сходной с обычными препаратами лигнина, обследованными Герцогом и Гильмером, а также с изоевгенолом. Исследования ультрафиолетовых спектров поглощения диоксанлигнина также указывают на ароматическую его природу.

Меньшая, растворимая в воде часть сырого диоксан-лигнина ели (17—37%) состоит из веществ, очень близких к углеводам, на что указывает элементарный состав (44.7%  $\text{C}$ ; 6.4%  $\text{H}$ ), высокое количество редуцирующих веществ (72%), получающихся после гидролиза, и высокий процент гидроксильных групп (22—25%). Среди этих углеводов содержатся вещества метилированные, так как среднее содержание метоксила в них составляет около 7%. Подобных метилированных веществ, в пересчете от веса исходной древесины, удавалось обнаружить от 2 до 4%. Нахождение метилированных углеводов в древесине ели было подтверждено в последнее время Хегглундом.<sup>18</sup>

При всей этой характеристике воднорастворимых веществ сырого диоксан-лигнина ели химическая и коллоидно-химическая природа их представляет много непонятного. Так, несмотря на близость к углеводам, эти вещества в значительной, иногда даже в большей части (от 16 до 64%) осаждаются кожным порошком, напоминая в этом отношении родственные лигнину дубильные вещества. Произведенные нами отдельные реакции на дубильные вещества с желатиной и на вещества пирокатехиновой группы с формальдегидом дали совершенно отрицательные результаты. Эта весьма подвижная часть веществ, извлеченных из древесины ели диоксаном, представляется еще во всех отношениях темной, и более детальное изучение ее должно быть предпринято вслед за этими опытами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин и Орлова. Ж. Пр. X. 9, 2210 (1936); Никитин, Авидон и Орлова. Ж. Пр. X. 9, 2216/19. — 2. Freudenberg, Janson, Knopf, Haag-Ber., 69, 1415 (1936); 3. R. O. Herzog u. A. Hillmer. Ber., 60, 365 (1927); Ber., 62, 1600 (1929); Ber., 64, 1288 (1931). — 4. A. Hillmer. Ber., 66, 1600 (1933). — 5. A. Hägglund u. F. W. Klingstedt. Z. phys. Ch., A., 152, 295—312 (1931). — 6. Stamm, J. Semb u. E. Harris. Zbl. 1932, II, 201; J. phys. Ch., 36, 1574—1584 (1932). — 7. Rassow und Wagner. Zbl. 1932, II, 200; Zbl., 1932, I, 809; Wchb. Papierfabr., 63, 103, 161, 243, 303, 342 (1932). — 8. Niederhoff. Z. physiol. Ch., 165, 130 (1927). — 9. V. Henri u. Schou, Z. physiol. Ch., 174, 295 (1928). — 10. Kwiecinski u. Marchlewski. Zbl., 1928, II, 2437; Zbl. (1927), II, 2534. — 11. Gabrielski u. Marchlewski. Zbl. 1933, II, 2500; Zbl. 1934, II, 423. — 12. Н. И. Никитин и И. М. Орлова Лесохимическая промышленность № 8, стр. 18 (1936). — 13. Weigert. Optische Methoden der Chemie, 103 (1927). — 14. Weigert, ibid., 124 и 230. — 15. Hilpert, Ber., 69, 680 (1936). — 16. Никитин и Орлова, Ber., 69, 1215 (1936). — 17. Verley, Bölsing, Ber., 34, 3354 (1901); Peterson, West, Journ. Biol. Ch., 74, 379 (1927). — 18. Hägglund, Pap. Fabr., 253 (1934).

Поступило в Редакцию  
5 августа 1938 г.

## LA LIGNINE ET LES SUCRES MÉTHYLISÉS, EXTRAITS DU LIGNEUX DE SAPIN PAR LE DIOXANE

*J. M. Orlova et N. I. Nikitin*

Dans les travaux précédents les auteurs ont déjà parlé du dégagement par le dioxane en présence de 0.1% de HCl à 90—95° de près de la moitié de toute la lignine présente dans le ligneux de sapin. Le produit composé principalement de la partie insoluble dans l'eau (63—83%), précipité du dioxane par l'éther-fut soumis, après l'extraction par l'eau, à la fonte avec un alcalin, à la méthylation et à l'oxydation par la méthode de Freidenberg. En résultat de ces opérations on a obtenu 9.4—12.2% d'acide vératrique.

La même partie basique de la lignine qui donne lors de la fonte par la méthode de Freidenberg l'acide vératrique, a montré lors de l'étude des spectres d'absorption ultra-violetts de ses solutions une grande ressemblance avec les préparations ordinaires de la lignine étudiées par Herzog et Hillmer, ainsi qu'avec le spectre d'absorption de l'isoeugénol. La lignine dégagée par le dioxane dans des conditions douces contient sans doute des substances aromatiques.

La partie mineure de la dioxane-lignine de sapin (17—37%) „crue“, soluble dans l'eau, est composée de substances très proches aux sucres, ce qui est indiqué par la composition élémentaire (44.7% de carbone et 6.4% d'hydrogène) la grande quantité de substances réductrices après l'hydrolyse (72%) et le haut pour 100 de groupes hydroxyles (22—25%). Parmi les sucres qui se trouvent dans cette partie il y a des substances méthylisées. Leur nature fait à présent l'objet de l'étude.



ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬНОСТИ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ  
АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

С. Н. Дамилов, Ю. М. Гольдфарб и Е. В. Зайцева

Ленинградский химико-технологический институт

Ценные свойства технической ацетилцеллюлозы, успешно применяющейся для ацетатного волокна, кинолентки, пластмасс и лаков, сильно понижаются различными примесями и загрязнениями, как то: свободной кислотностью и связанными сернокислотными группами, что ухудшает стойкость ацетата, далее, золой, посторонними частицами и неоднородностью, доходящей иногда до того, что ацетилцеллюлоза неполностью растворяется в обычных растворителях вследствие содержания продуктов чрезмерно высокой или низкой степени ацетилирования. Растворы могут оказаться окрашенными, мутными, непрозрачными с неудовлетворительными коллоидно-химическими свойствами.

Мутность и цветность растворов (лаков) ацетилцеллюлозы зависят в первую очередь от зольности, далее, от неполной растворимости эфира и наличия продуктов разложения. Если производство пользуется хорошо очищенной водой и если приняты меры против попадания солей, то ацетилцеллюлоза получается гораздо более чистой и дает обычно бесцветные, прозрачные растворы. Даже если в исходном сырье зольность была невелика, то при плохой отмывке, особенно при пользовании загрязненной водой, ацетилцеллюлоза, обладая довольно значительной адсорбционной способностью, еще более обогащается загрязнениями.

Как на окраску и мутность растворов, так и на их коллоидно-химические свойства влияет природа зольности и растворителя, как показали наши опыты.

Сложным и трудным вопросом является влияние зольности на коллоидно-химические свойства растворов эфиров целлюлозы в органических растворителях. Существуют различные исследования о повышении набухания ацетилцеллюлозы в воде в присутствии электролитов, но такие данные имеют только косвенное отношение к рассматриваемому вопросу. Сильно набухает ацетилцеллюлоза в различных солях,<sup>1</sup> причем соблюдаются ряды по гидрофильности анионов и катионов.<sup>2</sup>

В литературе мало данных о влиянии зольности и электролитов вообще на свойства ацетилцеллюлозы в органических растворителях.

Интересно указание Кновенагеля и Кенига,<sup>3</sup> что растворы вторичных ацетатов „желатинируют“ при добавлении очень небольших количеств хлористого цинка, серной кислоты или сульфокислоты. Относительно влияния электролитов и других минеральных добавок на растворы нитроклетчатки имеется сравнительно много сведений.

Апард<sup>4</sup> исследовал влияние окисей и гидратов окисей различных металлов (известняк, глета и др.) на повышение вязкостей растворов нитроцеллюлозы. Здесь мы имеем частный случай старения растворов нитроклетчатки. Апард предполагал, что окиси металлов образуют с нитроклетчаткой комплексные соединения, разлагаемые кислотами. Уже давно Пист<sup>5</sup> указывал, что при стоянии нитроцеллюлозных лаков меняется их вязкость. В практике Охтенского химического комбината 1928—1929 гг. наблюдалось,<sup>6</sup> что наступала „желатинизация“ нитролаков в присутствии некоторых красителей и особенно минеральных добавок, как свинцовые и цинковые белила; даже природа покрытия металлической поверхности жестянок, в которых транспортируется лак, может вызывать такие превращения в лаке, что он из сравнительно подвижного через некоторое время делается, без потери растворителя, желатинообразным, так что его можно резать ножом. Желатинированную массу удается отчасти пептизировать только добавкой минеральной кислоты, но не растворителя. Нитролак можно „желатинировать“ бурой и снова пептизировать серной кислотой (Богин<sup>7</sup> о роли борной кислоты и ее солей при желатинизации).

Подтверждение и расширение этих данных содержатся и в других работах.<sup>8</sup> В лаборатории КЛХТИ<sup>6</sup> (опыты Е. А. Соболевой) было показано (1932 г., отчет в НИИВ), что в случае 5% растворов нитроклетчатки в спирто-эфире (40:60) прибавление 0.2% и даже 0.1% навести вызывает сильное повышение вязкости уже через 4 часа. При 15% нитроцеллюлозных растворах добавки окиси свинца и окиси цинка повышали через несколько часов вязкость втрое при количествах окислов 0.2—0.3% от веса растворенной нитроклетчатки. Добавка закисного сернокислого железа, растворенного в очень малом количестве воды, вызывает повышение вязкости и сильное помутнение раствора. Далее было найдено (1930/31 г.), что действие минеральных и органических кислот<sup>6</sup> на нитролаки (стабилин Охт. хим. комбината) заменяется параллельно силе кислот, причем основания действуют гораздо сильнее, чем кислоты, на вязкость растворов нитроклетчатки.

Вещества зольности и электролиты могут оказывать влияние не только на относительную и удельную вязкость растворов эфиров целлюлозы, но и на их структурную вязкость, и вызывать явления тиксотропии, наблюдаемые ранее Оствальдом<sup>9</sup> в отношении зольей желатины. Структурная вязкость неоднократно описывалась для растворов эфиров целлюлозы, для вискозы<sup>10</sup> и для медноаммиачных растворов и, несомненно, представляет технологический интерес, напр., в связи с условиями прохождения вискозы через вискозопроводы и отверстия фильер. По общепринятому представлению (Мейер и Марк, Гатчек и др.) структурная вязкость обуславливается мицеллярной структурой, ориентацией мицелл в растворах и сольватизацией. Иначе рассматривает Штаудингер<sup>11</sup> аномалии вязкости при истечении под давлением, объясняя их существованием в растворах длинных макромолекул и роев ионов, особенно для гель-растворов. По мнению Оствальда<sup>12</sup> структурная вязкость в коллоидной системе указывает на наличие частиц в жидкости более чем  $10^{-7}$  см.

Гесс и Сакурада связывают<sup>13</sup> неподчинение растворов закону Хаген-Пуазейля и их эластические свойства с присутствием в волокне посторонних частиц. Однако аномальное истечение растворов целлюлозы и ее эфиров может зависеть и от других обстоятельств. Кроме роли прибора, который применяется для определения структурной вязкости, эта величина зависит от различных влияний. То характерное истечение, которое свойственно для структурированных растворов, может зависеть от присутствия электролитов, от степени эфиризации, от природы растворителя. Гликман и Гусева<sup>14</sup> указывают на повышение вязкости ацетоновых зольей нитроцеллюлозы от прибавки окиси кальция и связывают аномалии вязкости (структурную вязкость) с желатинизацией раствора, с застудневанием. Повышение вязкости растворов нитроклетчатки от прибавления окиси кальция изучалось<sup>15</sup> также Роговиным и Шляховером, предполагающими, что гидрат окиси кальция образует химические или комплексные соединения с отдельными цепями или мицеллами (здесь аналогия со взглядами Апарда). Зависимость вязкости от давления для бензилцеллюлозы выражена полнее для высоковязких эфиров; на эффект структурной вязкости простых эфиров целлюлозы влияет<sup>16</sup> природа растворителя и его растворяющая способность степень этерификации эфира, концентрация раствора, природа исходного целлюлозного сырья и отчасти зольность. Аномально-высокая вязкость концентрированных растворов ацетилцеллюлозы зависит (по Роговину и Иоффе<sup>17</sup>) от значительной неоднородности ацетилцеллюлозы по химическому составу, от наличия сильно омыленных, низкоацетилированных фракций, от небольших количеств серной и других минеральных кислот, влияющих деацетилирующим образом и вызывающих вследствие этого явления желатинизации. Не подлежит никакому, конечно, сомнению, что щелочные агенты, подобные окиси кальция, а также кислоты, влияют на эфиры целлюлозы в растворителях деэфирирующим способом и этим вызывают аномальные явления вязкостей, которые прямым образом не связаны с микроструктурой (мицеллярным) строением целлюлозы и ее эфиров.

В присутствии окиси кальция, кроме денитрированных и деацетилированных продуктов, играют роль в аномалиях вязкости образующиеся соли — азотнокислый кальций и уксуснокислый кальций. Как показала наша работа, уксуснокислый кальций рыхло кристаллизуется во всей массе лака и может придать лаку вид желатинированного.

Добавки различных органических веществ в растворы ацетилцеллюлозы также сказываются на относительных вязкостях и структурной вязкости этих растворов.<sup>13</sup> Сакурада и Гесс изучали вязкости при изменении давления на растворы, выясняя значение степени очистки волокна исходной ацетилцеллюлозы и условий ацетилирования.<sup>19</sup>

Выясняя роль зольности в технически важных свойствах ацетилцеллюлозы, мы в нашей работе остановились также и на тех аномальных изменениях в вязкостях ацетилцеллюлозы, которые могут быть связаны с наличием в ней зольности (различных солей).

### 1. Мутность и окраска растворов ацетилцеллюлозы, удаление золи

Техническая ацетилцеллюлоза часто содержит сравнительно много золи, отчего растворы получаются мутными и окрашенными. Получение малозольной ацетилцеллюлозы путем использования малозольной исходной целлюлозы, очи-

щенной воды для осаждения и промывки и применения дополнительной очистки, в случае надобности, является важной технической задачей. Зольность повышается, если в ацетилцеллюлозе содержатся связанные сернокислотные группы, легко дающие соли за счет кислотного водорода. Повышение зольности возможно при отбелке солями металлов высшей валентности (хлорной известью, перманганатом). Патенты предлагают различные способы для удаления загрязняющих примесей. Например, английский патент 344327 (1930 г.) советует измельчать и просеивать ацетат, немецкий патент 296053 (1914 г.) предусматривает очистку электроосмосом. Дрейфус удаляет вещества, вызывающие помутнение, экстракцией эфиром (англ. патент 353849 за 1930 г.). Желтую окраску, вызываемую соединениями железа, можно устранить, если ацетилцеллюлозу обработать при промывке слабыми растворами многоосновных алифатических кислот (щавелевая кислота) или их солями.<sup>20</sup>

Поставив перед собой задачу подбора условий очистки технических ацетилцеллюлоз, мы прежде всего остановились на исследовании причин, обуславливающих цветность и мутность лаков.<sup>21</sup> Техническая ацетилцеллюлоза, взятая для опытов (полученная на установке в Мытищах), давала 10% ацетоновые растворы желтоватыми и мутными. В других растворителях (в уксусной кислоте, этилацетате) растворы были не окрашены или окрашены очень слабо.

Для наших опытов была взята ацетилцеллюлоза (производственная) следующих свойств (среднее из трех анализов):

Уксусной кислоты связанной . . . . .	56.1%
Свободной уксусной кислоты . . . . .	0.14
Серной кислоты связанной . . . . .	0.10
Температура побурения . . . . .	180—186°

Обыкновенная варка ацетилцеллюлозы с чистой водой при 98° в течение нескольких часов (не более 15—20 час.), при смене воды 1 раз, позволяет снизить зольность до 0.05 (т. е. на 80%), сульфат-ион на 67% (остается 0.03%), свободную уксусную до 0.02%. После этого 10% ацетоновый раствор совершенно бесцветен, но мутен. В промывных водах содержится большое количество железа, сульфат-иона и кальциевой соли. Окраска растворов в ацетоне зависит от соединений железа, попадающих из воды на производстве. Однако при длительной варке, особенно при температуре кипения, происходит частичное отщепление уксусной кислоты. В частицах мути, кроме золи, содержались органические вещества — нерастворимая ацетилцеллюлоза.

Далее велись кислотные промывки (1% соляной, серной) при 30—40° в течение 2 час. при размешивании с последующей отмывкой кислоты до нейтральной реакции, причем ацетилцеллюлоза настолько очистилась, что растворы в ацетоне оказались бесцветными. Зольность снизилась при серной кислоте на 22%, сульфат-ион — на 41%, а соляная кислота уменьшает зольность на 35%. Органические кислоты не способствуют исчезновению желтизны. Щавелевая кислота не вполне вымывает из ацетилцеллюлозы вещества, обуславливающие желтизну растворов. Щавелевая кислота хорошо вымывает уксуснокислое железо, нарочно введенное в ацетилцеллюлозу, при нагреве до 60—65°. Конечно, желтизна может обуславливаться не только наличием соединений железа, но и органическими окрашенными веществами, продуктами распада углеводов и т. п. Отбелка ацетилцеллюлозы гипохлоритом натрия в растворе уксусной кислоты (2 г на литр активного хлора) показала, что отбеливатель особенно интенсивно расходует в первые 15—30 мин., причем зольность снижается на 50% и сульфат-ион на 36%; растворы в ацетоне не окрашены. Отбелка производилась 15 мин. при комнатной температуре, после чего ацетат высушивался большим количеством холодной воды, промывался холодной водой до исчезновения реакции на галогид. При других отбеливателях (белильная известь, перманганат) зольность ацетилцеллюлозы несколько повышается (на 0.05%), если приготовить ацетилцеллюлозу в лабораторных условиях и задавать отбеливатель в количестве 2% от веса ацетилцеллюлозы в сироп первичного

или вторичного ацетата перед высаживанием или в осадительную воду для выделения вторичного ацетата.

После отбелки образцы имели зольность  $0.05\%$ , тогда как без отбелки — нулевую зольность без окраски растворов. При повышении количества перманганата в 20 раз по сравнению с обычными производственными условиями, т. е. взяв его  $10\%$  от веса ацетилцеллюлозы и задавая в сироп первичного ацетата или в осадительную воду, мы наблюдаем сильное возрастание зольности — на  $2.15—2.68\%$ . Хотя при малой концентрации перманганата (не выше  $0.5\%$  от веса ацетилцеллюлозы), как на производстве, при обычных промывках зольность увеличивается незначительно, но желтизна растворов несколько повышается за счет перекиси марганца, которую трудно нацело отмыть из ацетилцеллюлозы, даже пользуясь сернистокислым натрием. Отбелку ацетилцеллюлозы целесообразно производить не перманганатом и не белильной известью, а гипохлоритом натрия или каким-нибудь другим беззольным отбеливателем типа перекисей; по американскому патенту 1623519 (1925 г.) для отбелки рекомендуется озон.

На производстве нецелесообразно проведение таких операций, которые могут повышать зольность ацетилцеллюлозы, ухудшая ее качества. Например, не следует для снятия сернокислотных групп при стабилизации добавлять соли кальция, бария и т. д., как рекомендует английский патент 365690 (1930 г.).

Нами были поставлены опыты для выяснения того, насколько легко различные катионы адсорбируются из воды или из органических растворителей и насколько легко они могут быть удалены промывками. Одновременно с этим выяснялось влияние различных солей, преимущественно уксуснокислых и сернокислых, как наиболее вероятных в сиропах ацетилцеллюлозы и в готовом продукте. Важно знать для практических надобностей степень удерживаемости солей и выбираемости их из воды ацетилцеллюлозой, влияние солей на растворимость, на окраску, на прозрачность, а также на коллоидно-химические свойства растворов.

Для изучения влияния золы на свойства ацетилцеллюлозы и, в частности, при опытах по адсорбции зольных веществ, мы применяли высококачественную целлюлозу, которую готовили из обыкновенной производственной по методу фракционирования осадения из ацетонового раствора. Мы нашли, что легче всего освободить главную массу ацетилцеллюлозы от загрязнений для получения очищенного лабораторного препарата осадением эфиром из ацетонового раствора. Фракционировка производилась таким образом, что к  $10\%$  раствору производственной ацетилцеллюлозы в ацетоне (окрашенный и мутноватый) из бюретки прибавлялся эфир до выделения первой фракции ацетилцеллюлозы. Чистый раствор путем декантации отделялся, а выделившийся осадок вновь растворялся в ацетоне (до  $10\%$  конц.), и вновь велось осадение эфиром. Верхние прозрачные растворы сливались вместе, и ацетилцеллюлоза осаждалась избытком воды. Получалась белоснежная ацетилцеллюлоза с зольностью  $0.03\%$ . Растворы ее в ацетоне совершенно прозрачны. Прозрачность растворов, озоненных различным образом, сравнивалась с этим стандартом — определение

ТАБЛИЦА 1

Фракционировка ацетилцеллюлозы

Сорт ацетилцеллюлозы	Зольность в %	Вязкость $1\%$ раствора в сек.	Внешний вид раствора
Производственная . . .	0.25	—	Мутный
Очищенная фракция . . .	0.03	124	Прозрачный
Грязная фракция . . .	0.51	204.7	Очень мутный

прозрачности растворов велось: а) в цилиндре диаметром 15 мм с освещением лампочкой в 100 свечей для распознавания изображения, подложенного под дно, причем указывалась высота столба, длиннее которого не видно изображения, или б) посредством фотоэлемента (М. С. Свердлин и М. Я. Иоффе<sup>22</sup>), причем раствор помещался в кюветку с плоскими стенками.

Характеристика фракций приведена в табл. 1, вязкость и прозрачность определялись в однопроцентном ацетоновом растворе (по отношению к ацетону) в вискозиметре Оствальда.

## 2. Выбирание минеральных веществ ацетилцеллюлозой

Озоление стандартной ацетилцеллюлозы производилось различными способами: 1) осаждением ацетилцеллюлозы из ацетонового раствора соевыми растворами (можно иногда ацетоновыми и спиртовыми, чаще приходится пользоваться водными растворами, как мы обычно и делали); 2) вымачиванием ацетилцеллюлозы в соевых растворах; 3) введением минеральных веществ непосредственно в ацетоновый раствор ацетилцеллюлозы. Опыты по озолению интересны в том отношении, что они показывают, насколько прочно соли удерживаются самой ацетилцеллюлозой и ее растворами и насколько легко происходит выбирание минеральных веществ из водных растворов. Если озолелась сама ацетилцеллюлоза, а не имело место введение минеральных веществ непосредственно в раствор, то для озоленных образцов далее исследовались их растворы.

Очищенная от золы ацетилцеллюлоза в 10% ацетоновом растворе осаждалась 5% водными растворами уксуснокислых солей натрия, калия, магния, кальция, цинка, алюминия, свинца и хлорного железа. Осажденную ацетилцеллюлозу промывали дважды холодной водой (считаем ацетилцеллюлозу „неотмытой“), и часть этой неотмытой ацетилцеллюлозы варилась в трех сменах воды по 15 мин. После этого производилась двукратная промывка холодной водой. Эту ацетилцеллюлозу считаем „отмытой“. Соевые растворы осаждают ацетилцеллюлозу не в виде рыхлой массы, как в случае мягкой воды, а жесткой массы за исключением солей алюминия. В некоторых случаях осадок окрашен.

Из отмытой ацетилцеллюлозы готовились 2% ацетоновые растворы с учетом зольности каждого образца и добавлением обеззоленной ацетилцеллюлозы до 2%-го содержания эфира целлюлозы. Растворы характеризовались по вязкости и прозрачности. Опыты приведены в табл. 2, из которой видно, что сильнее всего удерживаются в ацетилцеллюлозе после кратковременной отмычки (в „неотмытой“ ацетилцеллюлозе) соли следующих металлов в нисходящем порядке по удерживаемости: свинца > железа > цинка > калия > натрия > кальция > магния > меди > алюминия. В одинаковых условиях труднее всего нацело отмывается уксуснокислый алюминий (см. графу процента отмычки), что, вероятно, объясняется образованием при нагреве основных солей, хотя соли алюминия трудно захватываются ацетилцеллюлозой.

На основании опытов можно написать ряд солей по их отмычке из ацетилцеллюлозы в весовых отношениях: свинца > калия > натрия > цинка > кальция > магния > меди > железа > алюминия. Хорошая отмываемость уксуснокислого свинца объясняется хорошей растворимостью этой соли. В рассмотренных случаях нет, однако, типичной адсорбции. Больше или меньше озоление зависит от разных причин, например, в случае уксуснокислых алюминия и железа играет роль образование основных солей.

Загрязнение алюминиевыми солями возможно или из воды или из аппаратуры, например, в том случае, когда производится предварительная обработка линтера уксусной кислотой с примесью серной кислоты в алюминиевых бачках.

Все соли, попавшие в ацетилцеллюлозу в небольших количествах при ее осаждении соевыми растворами из ацетоновых растворов, держатся хорошо, но при больших количествах частично выпадают в осадок. Соли придают растворам мутность, желтизну. Интересно влияние золы на вязкость растворов,

ТАБЛИЦА 2

Соль	Вид сухой озолненной ацетилцеллюлозы	Зольность в %		% отмывки	Ацетоновые растворы 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>			
		неотмытая	отмытая		внешний вид раствора отмытой ацетилцеллюлозы	Прозрачность отмытой ацетилцеллюлозы в %	Вязкость в сек.	
							неотмытая	отмытая
Уксусн. Na	Жесткая, желтый оттенок . . . . .	2.5	0.14	94	Желтоват, зола в растворе	98	157	147
" K	Жесткая, желтый оттенок . . . . .	4.8	0.07	98.5	Желтоват, зола в растворе	100	156	148.6
" Ca	Жесткая, белая . . . . .	1.8	0.29	84.5	Бесцветен, зола частично выпала	93	180	168
" Zn	" " . . . . .	5.0	0.63	87	Бесцветен, зола частично выпала	97	170	157
" Mg	" " . . . . .	1.7	0.34	80	Бесцветная зола в растворе	98	190	155
" Al	Хлопья, белоснежная . . . . .	0.6	0.45	17	Бесцветная зола в растворе	89	166	162
" Pb	Хлопья, белоснежная . . . . .	16.0	0.12	99.5	Бесцветная зола в растворе	96	408	183
" Cu	Желтая, окрашенная . . . . .	1.6	0.32	80	Желтый, зола в растворе	83	303	161
Хлорное Fe	Жесткие комки, желтая . . . . .	9.6	2.27	76		51	—	166
Станд. ацетилцеллюлоза (осаждено водой)	Хлопья, белоснежная . . . . .	0.04	—	—	Бесцветный, прозрачный	100	154	153
Стандарт без осаждения	Хлопья, белоснежная . . . . .	0.04	—	—	Бесцветный, прозрачный	100	154	—

далее прослеженное более детально, но уже из табл. 2 видно, что для неотмытой ацетилцеллюлозы вязкость значительно повышена для некоторых солей.

Особого внимания заслуживает влияние на растворы ацетилцеллюлозы добавки кальциевых солей. Раствор ацетилцеллюлозы был осажден водным раствором уксуснокислого кальция. Осажденная ацетилцеллюлоза промывалась, сушилась и снова растворялась в ацетоне, растворы характеризовались — табл. 3. Учитывалось, как влияет водность среды на свойства растворов, что особенно важно для понимания тех опытов, при которых соли вносились в ацетоновый раствор в водном растворе — ср. табл. 4. Вода сильно повышает вязкость растворов, когда ее количество не очень мало. Для опытов № 9 (табл. 3) было введено уксуснокислого кальция в количестве 0.25% от раствора в ацетоновый раствор ацетилцеллюлозы, содержащий всего 20% воды. Получился студнеобразный раствор с вязкостью 1020 сек. и очень мутный (34% прозрачности). Затем ацетилцеллюлоза из этого раствора была осаждена, хорошо промыта и снова растворена, после чего полученный раствор показал гораздо более низкую вязкость. Отсюда видно, что кальциевые соли вызывают большие ненормальности в вязкостях. В следующих опытах сопоставлялось влияние на свойства растворов ацетилцеллюлозы прибавки в них уксуснокислых солей

ТАБЛИЦА 3

№ п/п.	Образец ацетицеллюлозы	Характеристики 1% раствора	Зольность ацетицеллюлозы в %	Вязкость 1% раствора в сек.
1	Стандартный 1% раствор в ацетоне	Прозрачный	0.03	124
2	Стандартный 1% раствор в ацетоне + 20% воды . . . . .	"	0.03	257
3	Осажденная дистиллированной водой, раствор в ацетоне . . . . .	"	0.03	137
4	Осажденная дистиллированной водой растворитель: ацетон + 20% воды	"	0.03	276
5	Осажденная уксуснокислым кальцием в ацетоне . . . . .	Мутный, без осадка	0.92	201
6	Осажденная уксуснокислым кальцием, растворитель: ацетон + 20% воды	" " "	0.92	288
7	Растворитель: ацетон . . . . .	—	—	57.8
8	Растворитель: ацетон + 20% воды .	—	—	132.8
9	1% раствор ацетон - целлюлозы в ацетоне + 20% воды с уксуснокальциевой солью . . . . .	Мутный	В растворе соли 0.28%	1020
10	1% раствор промытой ацетон-целлюлозы в ацетоне + 20% воды . .	Почти прозрачный	—	280

натрия, калия, кальция, магния, цинка, свинца, алюминия, которые всегда могут оказаться в ацетицеллюлозе в небольших количествах. В 1% ацетоновые растворы ацетицеллюлозы добавлялись соли в эквивалентных количествах, причем уксуснокислого натрия было внесено 0.1% от всего раствора, т. е. 10% соли от веса ацетицеллюлозы. Соль вводилась в водном растворе, так что в конечном итоге в растворе содержалось 20% воды. Соли выпадали из растворов при их стоянии только в случае уксуснокислого цинка, когда образуется большой аморфный осадок; уксуснокислый алюминий дает мутный раствор, из которого осаждается кристаллический осадок, и уксуснокислый свинец в указанных условиях дает мутный опалесцирующий раствор с последующим высаждением небольшого количества соли. Уксуснокислый кальций дает раствор мутный, студнеобразный, соль не выпадает, но очень рыхло распределена во всем растворе. После центрифугирования растворы с солями цинка прозрачны, а с солями алюминия и свинца остаются мутными. Только уксуснокислый натрий, калий и магний дают прозрачные растворы без выпадения золь. Опыты

ТАБЛИЦА 4

Уксуснокислые соли	Внешний вид раствора	Количество растворенной золь в %	Вязкость 1% раствора
Натрий	Прозрачен, нет осадка . . . . .	0.48	277
Калий	" " " . . . . .	0.46	280
Цинк	Прозрачный, аморфный осадок . .	0.03	284
Кальций	Студнеобразный мутный, без осадка	0.09	Нельзя определить
Магний	Прозрачный, без осадка . . . . .	0.02	227
Свинец	Мутный, малый осадок . . . . .	0.21	267
Алюминий	Мутный, осадок есть . . . . .	0.01	288
Станд. ацетил-целлюлоза (ацетон + 20% воды)	Прозрачен . . . . .	—	257
Ацетон + 20% воды	" . . . . .	—	133
Ацетон сухой	" . . . . .	—	58

приведены в табл. 4. Особенно сильное влияние оказывает уксуснокислая соль кальция, своеобразно кристаллизующаяся в водном и безводном ацетоне и в ацетоновом растворе ацетилцеллюлозы.

Природа аниона соли сильно влияет на ее поведение в растворах ацетилцеллюлозы. Если прибавлять в ацетоновые растворы ацетилцеллюлозы соли в количестве 50% от ее веса или 0,5% от раствора, беря 1% раствора ацетилцеллюлозы и обеспечивая водность 20% за счет воды, вносимой с солями, то оказывается, что сернокислые соли магния, натрия и железа почти полностью выпадают из раствора, в растворе остаются следы соли. Это интересно в том отношении, что, применяя серную кислоту в качестве катализатора и обеспечивая таким образом некоторое выгрянение производственной ацетилцеллюлозы сернокислыми солями, мы можем ожидать, что они выпадут из ацетоновых растворов ацетилцеллюлозы. В случае очень вязких и удельно-тяжелых лавок эти соли могут оказаться, однако, во взвешенном состоянии. Труднее других солей отмывается сернокислый кальций: он в растворах, конечно, не может удержаться, будет выпадать, давая сначала муть. Соли хлористые, азотнокислые и уксуснокислые значительно легче удерживаются в растворе. Опыты приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Соли	Внешний характеристика раствора	Прозрачность	Вязкость
Магний хлористый . . . . .	Прозрачный	100	281
Магний уксуснокислый . . . . .	"	97	312
Натрий хлористый . . . . .	"	98	270
Натрий уксуснокислый . . . . .	"	100	266
Кальций хлористый . . . . .	"	99	281
Кальций азотнокислый . . . . .	"	99	285
Кальций уксуснокислый . . . . .	Мутный, студнеобразный	46	Нельзя измерить
Железо хлорное . . . . .	Мутный, желтый	90	282
Станд. раствор (ацетон + 20% воды) . . . . .	Прозрачный	100	257
Растворитель (ацетон + вода) . . . . .	—	—	188
Ацетон . . . . .	—	—	58
Ацетон + 10% уксусной кислоты . . . . .			56
Ацетилцеллюлоза 1% в сухом ацетоне . . . . .			163
То же с прибавкой 10% уксусной кислоты . . . . .			148

Обращает на себя внимание тот факт, что из всех солей кальция очень своеобразно ведет себя именно уксуснокислый кальций, дающий мутные непрозрачные, как бы зажелатинированные, студнеобразные растворы, для которых даже нельзя определить вязкость, тогда как хлористый и азотнокислый кальций влияют значительно меньше. В табл. 5 показано также влияние свободной уксусной кислоты, которая всегда может содержаться в небольших количествах в растворах ацетилцеллюлозы. Тогда как вязкость ледяной уксусной кислоты у нас выражалась 185 сек. и вязкость чистого ацетона 58 сек., имеем, что прибавление уксусной кислоты в раствор в количестве 10% от веса ацетона понижает вязкость, что, впрочем, стоит в согласии с фактом понижения вязкости ацетона при прибавке в него 10% уксусной кислоты.

Все соли, содержащиеся в небольших количествах в ацетилцеллюлозе, в сухих ацетоновых растворах удерживаются и начинают выпадать при больших количествах, придавая растворам мутность, желтизну и повышение вязкости. Даже при небольшой зольности растворы ацетилцеллюлозы уже делаются мутноватыми.

Было замечено, что при большой зольности ацетилцеллюлозы ее растворимость значительно понижается, особенно от присутствия солей железа (хлор-



ное), что способствует получению мутных растворов для сильно озоленных целлюлоз вследствие их пониженной растворимости. Мутность растворов при повышенном водосодержании в растворах увеличивается.

Если в ацетоновые растворы ацетилцеллюлозы ввести хлорное железо, то при 14% хлорного железа ацетилцеллюлоза полностью осаждается, при меньших же количествах ацетилцеллюлоза еще остается в растворах. Окисное железо постепенно частично переходит в закисное. Очень трудно ацетилцеллюлозу отмывать от солей железа. Осадок ацетилцеллюлозы, полученный путем добавки хлорного железа, не растворяется, если его взбалтывать в ацетоне, но как бы растворяется в воде, давая студнеобразную массу, приобретающую большую плотность, если ее внести в ацетон.

Если хлорное железо введено в ацетоновый раствор ацетилцеллюлозы даже в небольших количествах, то при долгом стоянии ацетилцеллюлоза осаждается из 1% раствора в ацетоне. Большие концентрации железа при высоких концентрациях ацетилцеллюлозы (10%) приводят к полнейшему застудневанию растворов или к образованию студнеобразных комков.

### 3. Влияние электролитов и зола на коллоидно-химические свойства ацетилцеллюлозы

Зола оказывает большое влияние не только на относительную вязкость, но и на характер истечения раствора из отверстий, являясь причиной того, что растворы перестают подчиняться закону Хаген-Пуазейля. Для того чтобы выяснить зависимость между зольностью и структурной вязкостью с целью нахождения быстрого метода характеристики ацетилцеллюлозы в отношении зольности, нами были сделаны определения структурной вязкости при разной зольности, но для малоконцентрированных растворов. Малоконцентрированные растворы были взяты для того, чтобы выявить тот эффект структурности, который зависит именно от зольности, и чтобы избежать тех, несомненно, более сложных явлений, которые служат причиной структурности высококонцентрированных растворов, как-то расположение мицелл и коллоидных частиц в растворах, сольватация и те комплексы, которые образуются при участии зольных элементов. С. Данилов и Р. Александрова<sup>16</sup> нашли, что для бензилцеллюлозы имеет место отклонение от закона Хаген-Пуазейля в концентрированных растворах и нет аномалий вязкости (структурности) для разбавленных растворов (до 2% концентрации). Для концентрированных растворов эфиров целлюлозы обычно наблюдается структурность, и поэтому исследование структурной вязкости в последние годы обычно ведут для высококонцентрированных растворов (около 5% и выше). Но как уже было выше сказано, предполагалось использовать структурную вязкость как критерий чистоты ацетилцеллюлозы, и нас интересовал тот эффект структурности, который обуславливается непосредственно зольностью, и поэтому мы остановились на малоконцентрированных растворах ацетилцеллюлозы, меняя количество зола и химическую природу зола.

Для получения озоленных растворов ацетилцеллюлозы, которые далее исследовались на относительную вязкость и на структурную вязкость, мы применили разные приемы обогащения золой, уже ранее упомянутые, и новые варианты.

Относительная вязкость и структурная вязкость определялись в вискозиметрах Оствальда, причем для структурной вязкости пользовались установкой по схеме Бунгенберг-де-Ионга, Кройта и Ленса.<sup>23</sup>

Определялись:  $p$  — давление, отсчитываемое по шкале водяного манометра в сантиметрах водяного столба, и  $P$ , равное  $p$  плюс гидростатическое давление ( $H$ ) жидкости, которое находится как произведение среднего эффективного столба вискозиметра ( $h$ ) и удельного веса ( $d$ ) измеряемой жидкости;  $h$  — вискозиметра вычислялось по формуле, применяемой для жидкостей, подчиняющихся закону Хаген-Пуазейля (в данном случае была использована вода), на основании непосредственного измерения, как среднее арифметическое двух разных положений жидкости в вискозиметре, причем результаты обоих определений

полностью совпадали;  $t$  — время истечения на вискозиметре;  $r$  — радиус капилляра вискозиметра. Отсюда находилось  $Pt = P(r + hd) t$ .

За меру структурности раствора принимался процент отклонения  $Pt$ , именно по формуле:  $\frac{Pt_{\text{макс.}} - Pt_{\text{мин.}}}{Pt_{\text{макс.}}} \cdot 100$ , где  $Pt_{\text{макс.}}$  — при давлении гидростатического столба жидкости в вискозиметре,  $Pt_{\text{мин.}}$  при давлении начала ламинарной области. Кривые, имеющие ординатами  $Pt$  и  $P$ , характеризуют характер истечения растворов, но мы приводим ради экономии места только некоторые таблицы сокращенно, без кривых. Ошибки определения структурной вязкости по примененному методу колеблются около 3%.<sup>0</sup>

Однако в наших случаях при больших зольностях растворов чаще всего мы сталкивались с разными аномалиями истечения под давлением, иногда истечение под давлением с ростом давлений быстро приобретало характер турбулентности, а более или менее четко выраженная структурность имела место только в некоторых растворах.

Вкратце опишем те влияния, которые оказала зольность, внесенная при отбелке образцов ацетилцеллюлозы перманганатом калия. В одних случаях отбеливающее вещество давалось в сироп вторичного ацетата перед высаживанием водой, в других — в воду, которой высаживался вторичный ацетат. Ацетилирование велось в обычных условиях в лаборатории. В табл. 6 представлены характеристики растворов ацетилцеллюлозы, подвергавшейся и не подвергавшейся отбелке.

Как показывает табл. 6, с повышением количества взятого перманганата по отношению к весу ацетилцеллюлозы зольность увеличивается за счет перекиси марганца, очень дисперсно распределенной в растворе, так что раствор окрашен в желтоватый цвет и тем сильнее, чем больше взято перманганата. При больших количествах отбеливателя высаженная ацетилцеллюлоза плохо растворяется в ацетоне, оставляя осадок. На относительную вязкость перекись марганца не влияет. Во взятом для определений вискозиметре, имевшем радиус капилляра 0.1 мм и высоту эффективного столба 13.1 см, при повышении давлений сразу происходило для всех случаев равномерное турбулентное истечение без эффекта структурности. Применялись 1% растворы в ацетоне, удельный вес растворов колебался между 0.790—0.792.

ТАБЛИЦА 6

Образцы отбеленной ацетилцеллюлозы

№ раствора	Отбеливатель	Порядок внесения отбеливателя и его концентрация	Вес сухого остатка в граммах в 100 мл раствора	% золы в сухом остатке	Вязкость в сек.	Аномалия истечения в 10% раствора
1	Без отбелки	Сироп втор. ацетата вылит в чистую воду . . . . .	0.993	0.00	62	Равномерная турбулентность
2	Перманганат	Сироп втор. ацетата вылит в воду с 2% перманганата от веса ацетата . . . . .	0.996	0.37	61	То же
3	"	Перманганат заван в сироп и затем высаживание . . . . .	0.987	—	61	"
4	"	Сироп вылит в воду с 10% перманганата от веса ацетилцеллюлозы . . . . .	0.989	2.68	56	"
5	"	Задано в сироп 10% перманганата от веса ацетилцеллюлозы . . . . .	0.994	2.15	56	"

Таким образом зольность, вносимая перекисью марганца, сказывается лишь на окраске растворов, и зольность возрастает в зависимости от количества примененного для отбеливания перманганата.

Для получения растворов ацетилцеллюлозы, богатых электролитами, в растворы задавались соли, хорошо растворимые в ацетоне, именно роданистый калий и хлорное железо. Для опытов применялась малозольная, хорошо растворимая в ацетоне без мути и окраски ацетилцеллюлоза. В ацетоновые растворы ацетилцеллюлозы вносились ацетоновые растворы солей. Обе соли дают сначала прозрачные растворы, которые в случае хлорного железа окрашены в желтый цвет. Однако растворы с хлорным железом скоро мутнеют и тем сильнее, чем больше его введено в раствор. После суточного стояния растворы, содержащие хлорное железо, оставались мутными, не давая осадка. Растворы хлорного железа в чистом ацетоне оставались прозрачными при долгом стоянии. Хлорное железо приходилось вводить в виде шестиводного гидрата, учитывая роль вносимой с солью воды.

Были определены относительные вязкости по истечению в секундах (из вискозиметра Оствальда, имевшего диаметр капилляра 0.1 мм), в зависимости от концентрации солей, и затем структурные вязкости в 1% ацетоновых растворах.

Роданистый калий был прибавлен в количестве 6.59%, 4.71% и 2.76% от веса раствора. Вязкости возрастали с увеличением количества соли, растворы вытекали турбулентно, и только при 6.6% соли (от веса раствора) была замечена слабо выраженная структурность около 3%, что лежит, однако, еще в пределах ошибок определения. Опыты приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7  
Влияние роданистого калия

Концентрация роданистого калия в растворе в %	Вязкость 1% раствора в сек.	Аномалия истечения
Раствор без добавок . .	421	<i>Pt</i> в пределах погрешностей
2.92	450	Некоторая турбулентность
4.6	491	Некоторая турбулентность
6.6	563	<i>Pt</i> в пределах погрешностей

Шестиводное хлорное железо вызывало при больших концентрациях большие аномалии истечения из вискозиметра. Относительные вязкости (в вискозиметре Оствальда с радиусом = 0.1 мм) сильно возрастают с повышением концентрации хлорного железа. Вода, содержащаяся в соли, повышает вязкость гораздо слабее, чем сама соль. Аномалии вязкости велики. Исходная ацетилцеллюлоза содержала зольность 0.08%, произведение *Pt* для ее 1% растворов колебалось в пределах ошибок опыта. Таким образом при высокой концентрации хлорного железа наблюдается структурность растворов.

Обогащение ацетилцеллюлозы солями кальция, магния, цинка вызывает трудности при определении и аномалию вязкостей, измерения осложняются мутью, обусловленной ограниченной растворимостью солей в ацетоне.

Были исследованы ацетилцеллюлозы, содержащие уксуснокислые соли магния и кальция. Производственная ацетилцеллюлоза вымачивалась в водных растворах солей разных концентраций, затем ацетилцеллюлоза высушивалась, растворялась в ацетоне, производилось отстаивание и сливание растворов, пока не получались растворы, уже не выделявшие осадков даже при долгом стоянии. Затем были определены вязкости при обыкновенных и переменных давлениях.

Исходная ацетилцеллюлоза имела зольность 0.18%. Вязкость 1% ацетоновых растворов такой ацетилцеллюлозы равнялась 1.78 (по отношению к воде). Вязкость образцов возрастала с увеличением содержания солей.

Как уже указывалось, в присутствии уксуснокислого кальция получают мутные студнеобразные растворы вследствие объемистой кристаллизации этой соли в ацетилцеллюлозных лаках, что делает невозможным получение постоянных чисел для вязкости при обменном давлении и особенно при переменных давлениях в 1% растворах (структурность до 15%).

ТАБЛИЦА 8

Влияние хлорного железа

Конц. хлорного железа безводного, в %	Вязкость 1% раствора, в сек.	Аномалии вязкости	Удельные веса
Нет добавки	421	Значительные колебания $Pt$ в пределах погрешностей	—
Добавлена вода (6.59%)	495	Маленькие колебания $Pt$	—
6.69	638	Турбулентность	0.8511
10.6	915.9	Структурность 7.8%	0.8920
14.2	1196.4	Структурность до 31%	0.9315

При изменении давлений наблюдаются аномалии истечения, иногда весьма неправильные, которые в некоторых случаях, когда  $Pt$  менялись достаточно планомерно, указы-

вают, что уксуснокислые соли кальция и магния вызывают аномалию истечения, которую можно отождествить с явлением структурной вязкости.

В дальнейших опытах в 0.2% и 1% ацетоновые растворы беззольной ацетилцеллюлозы (фракционированной), имевшие для 1% растворов вязкость относительно воды 1.43, вносились соли в водных растворах: уксуснокислые кальций, магний и цинк и сернокислый марганец. После тщательного взбалтывания растворы отстаивались трое суток, причем во всех этих случаях наблюдалось образование осадков. Слитые растворы исследовались на вязкость. Мутность растворов и общее повышение вязкости от внесения с соевым раствором воды (2.5—10%) чрезвычайно осложняет рассмотрение результатов.

В случае 1% растворов нередко наблюдались аномалии вязкостей и даже с большим эффектом структурности; например при зольности, вызванной магнием, равной 4.8% от веса ацетилцеллюлозы при пересчете на окись магния, обнаружена структурность 22%, и при зольности 5.3%, вызванной уксуснокислым цинком при пересчете на окись цинка, отмечена структурность 29%, но в большинстве случаев  $Pt$  колебалось в небольших пределах. Не приводя данных, отметим, что структурная вязкость не является критерием для суждения о степени загрязнения растворов и самой ацетилцеллюлозы водой. Зольность вызывает аномалии вязкостей, но явление очень сложно, его не удастся контролировать по вязкости при переменных давлениях. Нужно иметь в виду, что зольность во многих случаях, видимо, потому вызывает аномалию вязкостей, что сольватированная соль распределяется во всей массе коллоидного раствора эфира целлюлозы, играющего отчасти роль защитного коллоида, и это чрезвычайно осложняет явление вытекания из вискозиметра.

По опытам Р. С. Александровой<sup>16</sup> для этилцеллюлозы нельзя подметить отчетливого влияния зольности на структурные вязкости различных образцов.

До сих пор остается неясным, связана ли наблюдавшаяся до сих пор для растворов эфиров целлюлозы структурность с мицеллами и глюкозными цепями, или же это явление чаще всего есть результат случайных обстоятельств, например, зависит от понижения растворимости эфира вследствие частичного снятия эфирных групп при добавке окиси кальция или кислот, о чем указано выше.

Зольность, зависящая от солей, может вызывать структурную вязкость или, вернее, аномалию вязкостей вследствие того, что сольватированная соль взвешена в коллоидном растворе и нарушает правильности истечения раствора.

Интересно проверить, показывают ли нестойкие нитроклетчатки и ацетилцеллюлоза, содержащие металл в сернокислотных группах, особенно кальций

и т. д., аномалии при истечении их растворов из вискозиметров. Этот случай представляет большой интерес, так как здесь солевой остаток непосредственно связан с глюкозными цепями целлюлозы, а не является просто взвесью соли большой степени дисперсности в среде коллоида.

В связи с этим большой интерес представляет детальное изучение аномалий вязкости для крахмалов, всегда содержащих фосфорнокислотный остаток, для пектинов, имеющих в карбоксилах своей молекулы щелочноземельные металлы, и для камедей (для гуммиарабика структурные вязкости найдены Оствальдом<sup>24</sup>).

Факты, рассмотренные в этой работе, дают большое основание приписывать также присутствию солей и нерастворимым частицам целлюлозы структурные вязкости и тиксотропию в вискозах высокой зрелости, а не объяснять эти явления исключительно агрегированием мицелл в виде сеток и т. п. Необходимо структурные вязкости изучать на органических коллоидах, свободных от минеральных примесей, чтобы выяснить роль ультрамикроструктуры высокомолекулярных веществ в аномалиях вязкости.

### Выводы

1. Зольность в ацетилцеллюлозе является причиной мутности и окраски, аномалии вязкости и повышения вязкости ее растворов; мутность может зависеть также от взвеси плохо растворимых фракций ацетилцеллюлозы.
2. Главным источником зольности ацетилцеллюлозы является зольность исходной целлюлозы, кроме того, соли, попадающие при коррозии аппаратуры и из воды при промывках. При варках ацетилцеллюлозы в чистой воде зольность, а следовательно, мутность и окрашенность растворов легко устраняются, особенно при слабокислотных варках.
3. Ацетоновые растворы ацетилцеллюлозы обыкновенно окрашены сильнее, чем растворы ацетилцеллюлозы в других растворителях, что обуславливается присутствием соединений железа.
4. Отбелка ацетилцеллюлозы перманганатом несколько загрязняет ацетилцеллюлозу перекисью марганца; целесообразно избегать отбелки или производить ее агентами, не оставляющими золы.
5. Очищенная от пигментов и солей ацетилцеллюлоза получается при фракционированном осаждении ее ацетоновых растворов этиловым эфиром.
6. Сильно жесткая вода и в особенности солевые растворы осаждают ацетилцеллюлозу в виде жесткой комковатой массы вместо той рыхлой массы, которая получается при применении чистой воды.
7. Удерживаемость солей ацетилцеллюлозой и ее растворами зависит от катионов и анионов солей, прежде всего от растворимости последних, от способности их образовывать основные соли и окиси при нагреве, от способности их восстанавливаться и т. д.
8. При значительном количестве в лаке ацетилцеллюлозы таких солей, как уксуснокислый кальций, вязкость лаков сильно возрастает, и они как бы желатируются, что обуславливается рыхлым распределением чрезвычайно мелкокристаллической сольватированной соли в среде коллоида.
9. Трудно отмывается от ацетилцеллюлозы железо. Окисные соли железа частично восстанавливаются в закисные. При большом количестве солей железа происходит застудневание лака и образование комков.
10. Соли повышают вязкости растворов ацетилцеллюлозы и являются причиной аномалий при истечении из вискозиметра при переменном давлении, напоминающих явления структурной вязкости. Определение структурной вязкости в 1% растворах в ацетоне не является критерием чистоты ацетилцеллюлозы от золы и солей.
11. Необходимо структурные вязкости растворов эфиров целлюлозы изучать на образцах, совершенно освобожденных от зольных элементов и солей, чтобы выяснить роль ультрамикроструктуры высокомолекулярных веществ в аномалиях вязкости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schweiger. Z. physiol. Ch., 117, 61, (1921). — 2. Herzog. Koll. Z., 39, 98 (1928); British. Celanese, Brit. Pat. 323501 (1928). — 3. Knoevenagel, König. Cell. Ch., 3, 113 (1922). — 4. Arard, Cr., 156, 13 (1928); Rev. des Colloïdes, 6, 69; Mem. de Poudres, 23, 97 (1928); ср. Duclaux Rev. des Colloïdes, 6, 222 (1929). — 5. Piest, Z. ang. Ch., 24, 97 (1911). — 6. Сравнительный отчет КЛХТИ С. Данилова и сотр. в НИИВ за 1932/33 г. — 7. Voguë, Farb. Zeitung, № 31 (1931). — 8. Морозов. Ж. Пр. Х., IV, 663 (1931); Дринберг, там же, стр. 293. — 9. Оствальд, Koll. Z., 36, 99, 157, 248 (1925); 38, 261 (1926). — 10. Приложение С. Данилова к книге Шаркова, Химия вискозы (194) 1-7. — 11. Штаудингер. Ber., 62, 2924 (1929). — 12. Оствальд. Koll. Z., 67 (3), 330. — 13. Пластич. массы, 4, 11 (1933); 1, 23 (1934). — 14. Гликман и Гусева. Ж. О. Х., VII, 1749 (1936). — 15. Роговин, Шляховер, Ж. О. Х., VII, 2047 (1937); Пром. Орг. Х., IV, № 20, 425, (1937). — 16. Данилов и Александрова. Пластич. массы, 4, 23 (1933). — 17. Роговин, Иоффе. Ж. О. Х., VII, 2047 (1937); Пром. Орг. Х., IV, № 20, 425, (1937). — 18. Nisizawa. Koll. Z., 56, 31 (1931). — 19. Sacurada. Hess. Ber., 64, 1176 (1931). — 20. British Celanese, Brit. Pat. 353073 (1930). — 21. Отчет лаборатории КЛХТИ, представленный в НИИВ в июне 1933 г. — 22. Н. Камышан. Применение фотозлементов в промышленности искусственного волокна. Пром. Орг. Х., IV, № 20, стр. 416 (1937). — 23. Bungenberg de Jong, Kruyt, Lena. Koll. Z., 36, вып. 11-12 (1932). — 24. Оствальд. Koll. Z., 67, 211 (1934).

Поступило в Редакцию  
3 сентября 1938 г.

## L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN MATIÈRES MINÉRALES [SUR LES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS D'ACÉTYLE-CELLULOSE

*S. N. Danilov, J. M. Goldfarb et E. V. Zaiceva*

1. On a étudié l'influence de la teneur en matières minérales sur les propriétés des solutions d'acétyle-cellulose, ainsi que les moyens d'éloigner les matières minérales.

2. La teneur en matières minérales est la cause de l'état trouble et de la couleur de l'acétyle-cellulose, des anomalies de la viscosité et du rehaussement de la viscosité de ses solutions; l'état trouble des solutions peut aussi dépendre de la suspension des fractions d'acétyle-cellulose difficilement solubles.

3. Les solutions acétoniques d'acétyle-cellulose sont ordinairement plus intensesment colorées que ses solutions dans d'autres dissolvants, ce qui s'explique par la présence des composés de fer.

4. La teneur en matières minérales, p. ex. en acétate de calcium, rehausse la viscosité et détermine une anomalie des viscosités des solutions d'acétyle-cellulose à cause de la germination de la solution par un sel solvatisé.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГИДРАТ-  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

## Сообщение IV

И. Шеттле и П. Попов

Лаборатория органической химии Одесского института технологии [зерна и муки  
им. И. В. Сталина.

Продолжая изучение сравнительной этерификации целлюлозы и гидрат-целлюлозы различными методами,<sup>1</sup> мы решили включить в круг наших исследований получение ацетатов целлюлозы при помощи уксусного ангидрида в присутствии пиридина или хинолина в среде бензола.

Ацетилированием целлюлозы при помощи уксусного ангидрида в присутствии пиридина занимались Гесс и Любич,<sup>2</sup> которые на основании количественных измерений пришли к выводу, что гидратцеллюлоза, взятая в форме вязкого и медно-аммиачного шелка, едким натром.

Из приведенной в указанной работе таблицы видно, что в случае вязкого шелка и медно-аммиачного шелка предел этерификации достигается спустя соответственно 30 и 34 дня, в случае же линтера и древесной целлюлозы требуется значительно большее время: в первом случае 43 дня, а во втором — 52 дня.

Мы решили проверить данные Гесса и Любича применительно к принятым нами условиям ацетилирования и попутно несколько расширить рамки работы Гесса и Любича.

В прежних наших исследованиях<sup>1</sup> при ацилировании целлюлозы при помощи хлорангидридов мы применяли на 1 моль сухой целлюлозы 6 молей хлорангидрида и 20 молей пиридина. Реакция велась в среде бензола, причем на 1 моль целлюлозы брали 102 моля растворителя. Такие же соотношения были взяты и в данной работе, только вместо 6 молей хлористого ацетила брали 6 молей уксусного ангидрида. В работе Гесса и Любича соотношения реагирующих компонентов резко отличаются от наших (10 частей уксусного ангидрида и 16 частей пиридина), а, кроме того, реакция ацетилирования осуществлялась в отсутствие растворителя и более продолжительное время.

В качестве исходных объектов для ацетилирования мы пользовались линтером и древесной целлюлозой, а также гидратцеллюлозами, приготовленными путем мерсеризации и выделения из раствора вискозы при подкислении. Мы не будем описывать методику приготовления и приведения к определенной влажности исходных видов целлюлозы, так как об этом подробно была речь в прошлых сообщениях.<sup>1</sup> По той же причине не станем описывать и методику очистки и анализа полученных ацетатов. Все реагенты для ацетилирования применялись высушенными и в свежеперегнанном виде. Нагревание велось, как и в прежних работах, на водяной бане в течение 8 час. К этому лишь добавим, что вследствие отсутствия химически чистого пиридина сперва мы применяли хинолин, количество которого составляло, конечно, тоже 20 молей.

Анализы продуктов, полученных после этерификации различных видов линтерной и древесной целлюлозы, показали, что в описанных условиях ацетилирование практически не имеет места. Можно было, конечно, ожидать, что замена хлористого ацетила уксусным ангидридом вызовет снижение степени этерификации целлюлозы, но нельзя было предвидеть столь резкого отличия.

Полученные результаты при ацетиловании целлюлозы заставили нас удлинить время этерификации без изменения, однако, прежних соотношений между целлюлозой и остальными реагентами. Продолжительность нагревания во всех опытах этой серии составляла 144 часа, за исключением одного случая, когда мы ограничились нагреванием на водяной бане в течение 48 час. Нужно еще добавить, что в данном случае мы ограничились лишь различными видами

ТАБЛИЦА 1

Виды целлюлозы	Влага в %	Третичное основание	Продолжительность этерификации, в часах	Содержание связанной СН <sub>3</sub> СООН в %
Линтер . . . . .	8.0	Хинолин	144	7.0
Гидратцеллюлоза из линтерной алкалцеллюлозы . . . . .	8.8		144	6.3
Гидратцеллюлоза из линтерной вискозы . . . . .	8.5		144	5.8
Линтер . . . . .	8.0	Пиридин	144	14.3
Гидратцеллюлоза из линтерной алкалцеллюлозы . . . . .	8.8		48	12.9
Гидратцеллюлоза из линтерной вискозы . . . . .	8.5		144	12.9

лиинтерной целлюлозы при одной влажности, но зато при совершенно сходных условиях изучили еще влияние замены хинолина на пиридин.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что удлинение срока нагревания повышает степень этерификации целлюлозы, но процентное содержание связанной уксусной кислоты все же остается при наших условиях ацетилирования очень низким.

Из этой же таблицы видно, что в течение 48 час. ацетилирование почти заканчивается и дальнейшее нагревание существенного влияния на степень этерификации не оказывает. Сопоставление полученных результатов при ацетилировании одинаковых видов целлюлозы в присутствии хинолина и пиридина показывает, что известное влияние на степень этерификации оказывает и применяемое основание.\*

Низкие степени этерификации, полученные для различных видов целлюлозы по принятому методу ацетилирования и при продолжительном нагревании, заставили нас изменить еще один фактор, т. е. заметно увеличить относительное количество уксусного ангидрида. В этой серии опытов на 1 моль сухой целлюлозы мы применяли 18 молей уксусного ангидрида, но сохранили прежнее количество остальных реагентов, т. е. 20 молей пиридина и 102 моля бензола. Реакция велась при нагревании на водяной бане в течение 50 час. Полученные в этом случае результаты показывают, что увеличение количества уксусного ангидрида не оказывает существенного влияния на степень этерификации.

Между тем из таблицы, помещенной в статье Гесса и Любича,<sup>2</sup> видно, что уже спустя 5 дней процентное содержание связанной уксусной кислоты составляет от 40.76 до 52.56 в зависимости от вида целлюлозы, причем температура была ниже (40—50°), чем в наших опытах. Напрашивается таким образом мысль, что присутствующий в наших опытах разбавитель (бензол) оказывает влияние на ацетилирование целлюлозы при помощи уксусного ангидрида. Некоторое подтверждение этому предположению мы находим и в работе П. Шорыгина<sup>3</sup> и его сотрудников. Эти авторы показали, что ацетилирование тритилового эфира целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии пиридина (соотношения между уксусным ангидридом и пиридином приблизительно такое же, как и у Гесса и Любича) ведет к образованию ацетата, содержащего после

\* В настоящее время в руководимой мною лаборатории Института технологии зерна и муки им. И. В. Сталина проводится систематическое изучение этого вопроса. В круг исследований включены и другие третичные основания. И. Ш.



отщепления тритилового остатка 38.93% уксусной кислоты. Эта цифра говорит о том, что из двух гидроксильных групп, имеющих в элементарном звене тритилового эфира,  $1\frac{1}{2}$  гидроксила этерифицированы. Естественно, что нельзя непосредственно сравнивать наши условия с только что описанными, так как в работе П. Шорыгина условия более жесткие в смысле температуры, а с другой стороны — исходный продукт (третиловый эфир) существенно отличается от нашего. Тем не менее даже третиловый эфир целлюлозы при ацетиловании уксусным ангидридом в среде пиридина, но в отсутствии бензола, ацетируется почти полностью.\*

Низкие и близкие степени этерификации, полученные нами для различных видов целлюлозы при ацетиловании уксусным ангидридом в присутствии пиридина и бензола, не позволяют, конечно, решить вопрос о том, какой вид целлюлозы этерифицируется по этому методу легче. Все же нужно отметить, что на первом месте стоит линтер, на втором — гидратцеллюлоза из линтерной алкалицеллюлозы, а на третьем — гидратцеллюлоза из линтерной вискозы, хотя эти отличия и очень незначительны. Этерификация древесной целлюлозы уксусным ангидридом проводилась в ВИКПе при участии Н. Ключкина и Н. Михайлова.

### Выводы

1. Ацетилование целлюлозы при помощи уксусного ангидрида в присутствии пиридина или хинолина и бензола ведет к образованию эфиров с очень низкой степенью этерификации.
2. При сравнении найденных данных с результатами, полученными Гессом и Любичем, возникает предположение, что бензол затрудняет реакцию ацетилирования.
3. При ацетиловании целлюлозы уксусным ангидридом в среде бензола установлено влияние основания: в случае пиридина процентное содержание связанной уксусной кислоты больше, чем в случае хинолина.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Шеттле и Н. Ключкин. Ж. Пр. X, 9, 1627 (1936); И. Шеттле, Н. Ключкин и П. Попов. Ж. Пр. X, 11, 481 (1938); И. Шеттле, Н. Ключкин и Н. Михайлов. Ж. Пр. X., 11, 486 (1938). — 2. K. Hess und N. Ljubitsch, Ber., 61, 1460 (1928). — 3. П. Шорыгин, А. Вейцман и Н. Макарова-Землянская. Ж. О. Х., 7, 430 (1937); П. Шорыгин. Пром. орг. хим., 5, 167 (1938).

Поступило в Редакцию  
1 июля 1938 г.

## L'ÉTHÉRIFICATION COMPARATIVE DE LA CELLULOSE ET DE L'HYDRATE-CELLULOSE

### Communication IV

I. Šetlě (Chetlě) et P. Popov

1. L'acétylisation de la cellulose à l'aide de l'anhydride acétique en présence de pyridine ou de quinoline et de benzène détermine la formation des éthers à degré d'éthérification très bas.
2. La comparaison des données des auteurs avec les résultats obtenus par Hess et Lübitsch fait supposer que le benzène rend la réaction de l'acétylisation plus difficile.
3. Lors de l'acétylisation de la cellulose par l'anhydride acétique dans un milieu de benzène on a établi l'influence de la base: dans le cas de la pyridine le pourcentage de l'acide acétique lié est plus grand que dans le cas quinoline.

\* В настоящее время в руководимой мною лаборатории изучается влияние разбавителя при различных методах ацетилирования. И. Ш.

## О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ФЕРУЛ

О. М. Ефименко

Биохимическая лаборатория Всесоюзного Института растениеводства

В настоящее время разные отрасли промышленности настойчиво ищут растительные источники смол.

Чрезвычайно интенсивно изучаются хвойно-бальзамические породы (сибирский кедр, лиственница, ель, пихта и др.). Не менее широко исследуются смолы травянистых научно-используемых растений, содержащих, наряду с каучуком, также и смолы. Вполне естественно поэтому, что вопросам изучения новых, достаточно перспективных, пустынных растений следует уделять должное внимание.

В числе наиболее интересных в этом отношении растений необходимо поставить ферулы.

Ферулы являются типичными представителями пустынно-степной флоры Средней Азии и родственной ей флоры Ирана и Афганистана. Семейство *Umbelliferae*, к которому относятся ферулы и доремы, по скудным литературным данным, характеризуется содержанием эфирных масел в плодах, корнях, стеблях, а также во многих случаях камедесмол, издавна применяемых в фармакогнозии под общим названием: аммоний-гумми, гальбанум (гумми-реаниа гальбанум), азент и др., обычно без указания, из какого вида растений получен тот или другой продукт.

Смолокамедь получается из млечного сока, который, стекая, образует на стебле, у шейки корня, разной величины наплывы. Образцы смол, доставленные экспедицией ВИРа, были получены подсочкой стеблей. Шейка корня подрезалась тонкими сегментами. На местах срезов выступали натеки смолы, через некоторое время застывающие. Застывшая смола со срезов соскабливалась ножом.

В нашем распоряжении были образцы камедесмол, полученных от трех ферул и одной доремы: 1) *Ferula Chair*, 2) *Ferula galbaniflua*, 3) *Ferula Jaeschkeana* V., 4) *Dorema hircanum*.

*F. Chair*, по данным бюро пустынь ВИРа, широко распространена по всем районам Средней Азии. Произрастает по обрывам и откосам рек, в песках, по степным долинам. Местное название ее, как и *F. Jaeschkeana* Vatk., — чаир. В литературе совершенно отсутствуют какие-либо данные относительно химического состава *F. Chair* и получаемой из нее смолы.

Смола *F. galbaniflua* известна в фармакогнозии как „гальбанум“.

Доремы еще менее изучены, чем ферулы. Местное название *D. hircanum* — „камак“. Применяется она местными жителями от разнообразных заболеваний.

Образец камедесмолы *F. Chair* выглядел наиболее чистым, не засоренным механическими примесями. Цвет смолы — желтоватый, с поверхности при долгом стоянии чернеющий.

Смола *D. hircanum* была сильно загрязнена. В чистом виде она бесцветна.

Образцы камедесмол анализировались на содержание бензолорастворимых и воднорастворимых веществ. Первая фракция представляла собственно смолу, водная — главным образом гумми или камедь.

Для получения первой фракции навеска материала экстрагировалась в течение 8 час. кипящим бензолом. Бензол затем отгонялся, и определенная часть смоляного раствора высушивалась до постоянного веса на часовом стеклышке или в маленькой фарфоровой чашечке в эксикаторе при комнатной температуре в течение нескольких дней.

Нерастворимый в бензоле остаток слегка подсушивался на фильтре для удаления бензола и затем экстрагировался горячей водой в течение 4 час.

Получены следующие данные на сухой вес смолы:

	Бензоло- растворимые	Водно- растворимые
1. <i>F. Chair</i> . . . . .	87.05	12.5
2. <i>F. galbaniflua</i> . . . . .	75.00	7.07
3. <i>F. Jaeschkeana</i> Vatk. . . . .	69.98	10.55
4. <i>Dorema hyrcanum</i> . . . . .	79.9	6.67

Смола *F. Chair*, наименее загрязненная, дала в сумме почти 100% определяемых веществ.

В воднорастворимой части определялось содержание гумми или камеди. Для этого часть водного экстракта сгущалась под вакуумом до небольшого объема и затем осаждалась 5-кратным количеством этилового спирта. Осадок промывался несколько раз спиртом и высушивался до постоянного веса. Получены следующие количества гумми:

	В % от растворимых веществ	В % от общей массы камедесмолы
1. <i>F. Chair</i> . . . . .	57.0	7.14
2. <i>F. galbaniflua</i> . . . . .	90.6	6.41
3. <i>F. Jaeschkeana</i> Vatk. . . . .	87.5	9.21
4. <i>D. hyrcanum</i> . . . . .	75.4	4.58

Гумми или камедь по своей химической природе является сложным веществом, главная составная часть которого представляет полисахарид, дающий при гидролизе простые сахара: глюкозу, арабинозу, ксилозу и др.

В выделенных нами гумми определялось общее содержание сахаров после гидролиза слабой соляной кислотой.

Получены следующие данные в процентах от веса гумми:

1. <i>F. galbaniflua</i> . . . . .	42.60
2. <i>F. Jaeschkeana</i> Vatk. . . . .	33.80
3. <i>D. hyrcanum</i> . . . . .	43.11

Вишневая камедь дает от 38 до 70% сахаров.

Как уже указывалось выше, ферулы характеризуются содержанием эфирных масел. Так, по литературным данным, *F. galbaniflua* содержит от 3 до 10% эфирных масел. Нами определялось содержание эфирных масел обычным способом — отгонкой его с водяным паром.

Найдены следующие количества эфирных масел:

	В % на сухой вес камедесмолы
1. <i>F. Chair</i> . . . . .	12.54
2. <i>F. galbaniflua</i> . . . . .	19.61
3. <i>F. Jaeschkeana</i> Vatk. . . . .	14.81
4. <i>D. hyrcanum</i> . . . . .	4.65

Кроме описанных жидких камедесмол, нами были проанализированы сухие корни *F. sp.* К этому материалу была применена та же последовательность и те же условия анализа, что и для жидких смол, т. е. экстракция бензолом, горячей водой, осаждение из водного раствора гумми и т. д. Получены следующие данные:

Бензолорастворимые . . . . .	15.41%
Воднорастворимые . . . . .	47.61
Гумми . . . . .	30.2
	на сухой вес корней
	и 63.44 от сухого остатка
	растворимых

Выделенные бензольной экстракцией смолы совершенно прозрачны, слегка окрашены в желтоватый цвет. Обладают хорошей клеящей способностью. Предварительные испытания, проведенные на заводе художественных красок в Ленинграде, показали, что при условии очистки их от красящих веществ они могут найти применение в лакокрасочной промышленности.

Кроме того, по отзыву ЦАГИ, они могут также найти применение в авиационной промышленности.

Таким образом подвергнутые нами предварительному химическому исследованию камедесмолы трех видов *Ferula* и *Dorema hyrcanum* указывают на практический интерес, представляемый этими растениями.

Настоящее исследование выполнено в Биохимической лаборатории Всес. Института растениеводства под руководством д-ра хим. наук П. Якимова.

Поступило в Редакцию  
31 августа 1938 г.

## LA COMPOSITION CHIMIQUE DES FERULES

O. M. Efimenko

On a étudié les gommés résineuses obtenues du suc lacté de trois espèces de *Ferula* et de *Dorema hyrcanum* du point de vue de leur teneur en substances solubles dans le benzène (résines), en gommés et en huiles d'éther. On a trouvé dans la gomme résineuse de la *Ferula Chair* 87.05% de résines, 7.14% de gommés; dans celle de *Ferula garbaniflua* — 75% de résines, 6.41% de gommés et 33.80% d'huiles d'éther; dans celle de la *Ferula Jaescheana* Vatk. — 69.98% de résine, 9.21% de gommés et 33.80% d'huiles d'éther; et dans celle de la *Dorema hyrcanum* 79.9% de résines, 4.58% de gommés et 43.11% d'huiles d'éther. Outre cela on a analysé les racines sèches de la *Ferula* sp. On a trouvé 15.41% de résines et 30.2% de gommés par poids sec des racines. Les résines dégagées au moyen de l'extraction par le benzène sont tout-à-fait claires et légèrement colorées en jaune. Elles ont une bonne capacité collante. Les épreuves préalables démontrent qu'à condition de leur purification des substances colorantes elles peuvent être utilisées dans l'industrie des vernis et des couleurs et, selon l'opinion de l'Institut Central Aéronautique de l'État, aussi dans l'industrie d'aviation.

## КИНЕТИКА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ\*

## II. КРЕКИНГ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

М. Д. Тиличев

## 1. Введение

Быстрый прогресс технологии крекинга требует точных данных по кинетике крекинга индивидуальных углеводородов и искусственных смесей их. Однако существующий литературный материал по указанному вопросу имеет крайне разноречивый характер.

Достаточно указать, что по данным различных авторов константы скорости крекинга парафиновых углеводородов отличаются друг от друга в 5—19 раз.<sup>1</sup> Совершенно очевидно, что для широких кругов проектировщиков, практических работников нефтеперерабатывающей промышленности, а также рядовых научных работников пользование подобными данными является крайне затруднительным, а подчас и невозможным. Поэтому, по предложению редакции настоящего журнала, в серии статей, открываемой настоящей статьей, делается первая попытка разработки унифицированных данных по кинетике крекинга индивидуальных углеводородов различных классов. Эти данные должны послужить практическим руководством для проектировщиков, работников заводов крекинга и научных работников.

Как показали новейшие исследования, при крекинге большинства углеводородов одновременно протекают несколько сопряженных реакций. Для полного выяснения процесса крекинга необходимо детальное знание кинетики каждой из отдельных реакций и влияние на каждую реакцию различных факторов. Однако в указанном направлении делаются только самые первые шаги.

В настоящей серии статей мы будем рассматривать лишь кинетику суммарной реакции крекинга. Точность применяемых методов крекинга остается до сих пор неизученной. Почти ни в одном случае не показана сходимость между собой опытов крекинга, проводимых статическим и динамическим методами.

Хотя теоретически динамический метод крекинга является более точным, чем статический, но при практическом осуществлении крекинга динамическим методом легко допустить ряд ошибок, способных сильно исказить конечные результаты. Наиболее точные результаты должны получаться при больших скоростях потока, обеспечивающих турбулентный характер движения. Однако для этого пришлось бы применять реакционные трубочки значительной длины, что сильно усложнило бы аппаратуру. Поэтому большинство авторов, применявших динамический метод, проводило свои опыты в условиях ламинарного режима, при котором, в силу известного параболического распределения скоростей в сечении трубы, различные частицы углеводорода должны пребывать в зоне нагрева неодинаковое время. Дольше всего будут подвергаться крекингу частицы, примыкающие к внутренней стенке реакционной трубы. Наоборот, центральная часть потока подвергается нагреву наиболее короткое время. Помимо некоторого уменьшения вычисленной средней константы скорости крекинга, это обстоятельство может привести к значительному увеличению глубины крекинга частиц углеводорода, прилегающих к стенке нагреваемой трубки, и отложению смо-

\* Обширный экспериментальный материал, накопленный по вопросу кинетики крекинга углеводородов, требует критической обработки и унификации. В серии статей М. Д. Тиличева, начинаемой настоящей статьей, делается попытка создания унифицированных данных по кинетике крекинга основных классов углеводородов. Редакция считает, что работа в указанном направлении является необходимым этапом на пути дальнейшей разработки вопроса кинетики крекинга углеводородов. *Ред.*

листных и углистых частиц на стенках трубчатки. При внутреннем диаметре трубчатки, равном 5 мм, отложение на внутренней поверхности трубчатки углестого или смолистого слоя толщиной всего в 0.7 мм вызовет уменьшение продолжительности пребывания паров углеводорода в зоне нагрева и, соответственно, вычисленной константы скорости крекинга почти в два раза. Отсюда видно, что динамический метод может давать преуменьшенные значения констант скорости крекинга. В этом отношении статический метод крекинга является на сегодняшний день более надежным. Поэтому при разработке унифицированных данных по кинетике крекинга мы пользовались по возможности данными, полученными статическим методом. Влияние на кинетику крекинга целого ряда факторов, как материала стенок сосуда, давления, агрегатного состояния вещества и т. д., остается пока также мало изученным, и по этому вопросу имеются только отрывочные данные.

Так, Краснокутский и Немцов<sup>2</sup> наблюдали, что крекинг бензола в обычной стальной бомбе протекал в три раза быстрее, чем в хромированной. Опыты Молдавского и соавторов<sup>3</sup> показали, что в стальной пробирке без футеровки крекинг октана протекал, примерно, на 40% быстрее (судя по выходу газов), чем в стальной пробирке с серебряной футеровкой. С другой стороны, Херд и Пильгрим<sup>4</sup> вообще не обнаружили каталитического действия железа при крекинге бутана и изобутана. По данным Дингеса и соавторов<sup>5</sup> скорость крекинга этана несколько уменьшается по мере повышения давления.

Разрозненный и неполный характер имеющихся сведений по разбираемому вопросу не дает нам возможности представить данные по кинетике крекинга углеводородов как функцию различных факторов. Подобная задача должна явиться целью последующих исследований.

В настоящей серии статей мы будем говорить преимущественно о кинетике крекинга углеводородов, проведенного в железной аппаратуре при повышенном давлении статическим методом. С практической точки зрения указанные условия крекинга представляют наибольший интерес, так как подавляющее большинство промышленных установок крекинга работает в этих условиях. В основу предлагаемых унифицированных данных по кинетике крекинга индивидуальных углеводородов положен прежде всего экспериментальный материал (более 120 опытов) по крекингу под давлением около 30 индивидуальных углеводородов, проведенному автором и его сотрудниками в единообразных условиях.\* Кроме того, были использованы, по возможности, относящиеся сюда новейшие литературные данные, после критической оценки их. При разработке предлагаемых унифицированных данных по кинетике крекинга под давлением индивидуальных углеводородов мы неоднократно встречались с рядом трудностей, вызываемых неполнотой и недостаточной надежностью экспериментального материала и литературных данных. В подобных случаях приходилось прибегать к методам интерполирования, к условным допущениям, а иногда и исправлять имеющийся литературный материал. Совершенно очевидно, что впервые предлагаемые унифицированные данные по кинетике крекинга углеводородов являются только первым приближением к истине и должны содержать в себе ряд неточностей и погрешностей. Поэтому в эти данные необходимо из года в год вносить исправления и дополнения по мере накопления нового экспериментального материала.

## 2. Кинетика крекинга парафиновых углеводородов нормального строения

Данные по кинетике крекинга парафиновых углеводородов опубликованы были автором этой статьи в другом месте.<sup>1</sup> Поэтому в настоящей статье мы приведем только конечные выводы, некоторые дополнительные данные и неопубликованный до сих пор экспериментальный материал.

\* Описание методики см. в экспериментальной части.

Диннес и соавторы<sup>6</sup> наблюдали, что с увеличением глубины крекинга константа скорости крекинга быстро уменьшается. Однако другие авторы, как Фрей и Гепп<sup>7</sup> и Тиличес и Фейгин<sup>8</sup> не наблюдали подобного уменьшения констант.<sup>1</sup> Недавно Маршнер<sup>9</sup> провел работу по крекингу октана динамическим методом. В своих опытах он применял большие количества октана (0,2—0,4 кг для каждого опыта), подвергал продукты крекинга тщательной фракционированной перегонке и для каждого опыта крекинга составлял полный баланс продуктов крекинга. Он также не обнаружил никакого уменьшения констант скорости крекинга при увеличении глубины крекинга. Так, при глубине крекинга в 19,4 и 30% константы скорости крекинга равнялись соответственно  $17,0 \times 10^{-3}$  и  $18,2 \times 10^{-3}$  сек., т. е. не изменялись в пределах возможных ошибок опыта. Приводимые данные дают нам возможность принять для реакции крекинга нормальных парафинов 1-й кинетический порядок и вычислять константы скорости крекинга по известному уравнению (1) для реакций 1-го порядка:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{100}{100-x}, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости крекинга,  $t$  — продолжительность крекинга, в сек., и  $x$  — количество превращенного углеводорода, в %.

В цитированной уже статье (1) было показано, что для парафиновых углеводородов нормального строения с числом углеродных атомов не менее 13 константа скорости крекинга следующим образом зависит от числа углеродных атомов и от температуры:

$$k = (n - 6.8) \times 1.653 \times 10^{14} e^{-\frac{30330}{T}}, \quad (2)$$

где  $n$  — число углеродных атомов углеводорода от 13 и выше. После логарифмирования уравнение (2) приобретает следующий, более удобный вид:

$$\lg k = \lg(n - 6.8) + 14.22 - \frac{13170}{T}. \quad (3)$$

Формула (3) дает возможность вычислить константу скорости крекинга для любого парафинового углеводорода с числом углеродных атомов от 13 до 32 (а может быть, и больше) и при любой температуре, в пределах 400—600°.

Вычисление констант скорости крекинга парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов 12 и меньше при любой температуре, в пределах 400—600°, может производиться с помощью уравнения (4):

$$\lg k = B - \frac{E}{4.571 \cdot T}. \quad (4)$$

В табл. 1 приведены значения  $B$  и  $E$  для отдельных парафиновых углеводородов. В табл. 2 приведены унифицированные константы скорости крекинга нормальных парафиновых углеводородов, вычисленные для температур 400, 425, 450, 475, 500, 550, 575 и 600°. На основании констант скорости крекинга, приведенных в табл. 2, вычислены также продолжительности крекинга, необходимые для превращения 10% парафинового углеводорода (табл. 3). Вычисления производились по формуле (5):

$$t = \frac{2.303}{k} \lg \frac{100}{90} = \frac{0.105}{k}. \quad (5)$$

### Кинетика образования крекинг-бензина

С практической точки зрения большой интерес представляет кинетика образования крекинг бензина при крекинге парафиновых углеводородов. В табл. 4 приводятся выходы крекинг-бензина, полученные при крекинге некоторых парафиновых углеводородов нормального строения<sup>8</sup> и приведенные к условиям 425°, 60 мин. Несмотря на колебания молекулярного веса в широких пределах (от  $C_{12}H_{26}$  до  $C_{32}H_{66}$ ), выход крекинг-бензина является практически постоянным и может быть принят равным 17% (в условиях крекинга 425°, 60 мин.).

ТАБЛИЦА 1

Унифицированные данные по кинетике крекинга нормальных парафиновых углеводородов

№ п/п	Углеводород	<i>B</i>	<i>E</i> кал./моль	$\frac{E}{4571}$
1	Пентан . . . . .	14.77	65 000	14 220
2	Гексан . . . . .	15.41	65 000	14 220
3	Гептан . . . . .	15.71	65 000	14 220
4	Октан . . . . .	15.97	65 000	14 220
5	Нонан . . . . .	16.15	65 000	14 220
6	Декал . . . . .	16.27	65 000	14 220
7	Ундекан . . . . .	14.79	60 000	13 130
8	Додекан . . . . .	14.86	60 000	13 130

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости крекинга нормальных парафиновых углеводородов

Углеводород	Константы скорости крекинга при температурах						
	400°	425°	450°	475°	500°	550°	575°
	$k \cdot 10^5$ сек. <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^5$ сек. <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^4$ сек. <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^4$ сек. <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^3$ сек. <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^2$ сек. <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^2$ сек. <sup>-1</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	0.44	0.25	0.13	0.58	0.23	0.31	1.0
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . . . . .	1.9	1.1	0.55	2.5	1.0	1.3	4.4
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> . . . . .	3.8	2.2	1.1	5.0	2.0	2.7	—
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . . . . .	6.9	4.0	2.0	9.1	3.7	—	—
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> . . . . .	10	6.0	3.0	14	5.6	—	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . . . . .	14	8.0	4.0	18	7.4	—	—
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> . . . . .	19	9.8	4.3	17	6.5	—	—
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> . . . . .	22	11.5	5.0	20	7.6	—	—
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> . . . . .	28	14	6.2	25	9.3	—	—
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> . . . . .	33	17	7.4	30	11	—	—
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> . . . . .	37	19	8.3	34	13	—	—
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> . . . . .	41	21	9.1	37	14	—	—
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> . . . . .	45	23	10	41	15	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> . . . . .	50	26	11	46	17	—	—
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> . . . . .	55	28	12	50	19	—	—
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> . . . . .	59	30	13	54	20	—	—
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> . . . . .	65	33	14	59	22	—	—
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> . . . . .	68	35	15	62	23	—	—
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> . . . . .	72	37	16	66	25	—	—
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> . . . . .	78	40	17	71	26	—	—
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> . . . . .	81	42	18	74	28	—	—
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> . . . . .	85	44	19	78	29	—	—
C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> . . . . .	89	46	20	81	30	—	—
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> . . . . .	96	49	21	87	32	—	—
C <sub>29</sub> H <sub>60</sub> . . . . .	100	51	22	91	34	—	—
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> . . . . .	102	53	23	93	35	—	—
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> . . . . .	110	56	24	100	37	—	—
C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> . . . . .	122	58	25	102	38	—	—

\* Более подробное описание автоклава и методики работы см. в другом месте. 11 Все отклонения от указанной методики указаны в соответствующих местах.

Этот вывод довольно хорошо согласуется с данными наших более ранних исследований, <sup>10</sup> согласно которым для большинства тяжелых нефтепродуктов выход крекинг-бензина равен 20% при условиях крекинга 425°, 60 мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наши опыты крекинга производились в автоклаве на 150 атм. рабочего давления емкостью 1 л. Карман для измерения температуры помещался внутри автоклава и доходил почти до дна автоклава. Измерение температуры производилось с помощью выверенного термометра на 550°. Для лучшей теплопроводности на дно кармана помещалось немного сплава Вуда. Колебания температуры от заданной не превышали ±1°, реже ±2°. На все отклонения температуры от заданной, а также на предварительный нагрев и на охлаждение автоклава вводились соответствующие поправки. При вычислении поправок температурный коэффициент принимался равным 2. Во время опытов газоотводный ventиль не открывался, так что реакция всегда производилась в одинаковых условиях без вывода продуктов крекинга из сферы реакции\*. Экспериментальные данные по крекингу описанных выше нормальных парафиновых углеводородов и исследованию продуктов крекинга подробно описаны в дру-



ТАБЛИЦА 3

Продолжительности крекинга, необходимые для превращения 10% парафиновых углеводородов нормального строения

Углеводород	Продолжительности крекинга при температурах												
	400°		425°		450°		475°		500°		550°	575°	600°
	час.	мин.	час.	мин.	мин.	сек.	мин.	сек.	мин.	сек.	сек.	сек.	сек.
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> . . .	67	—	11.5	—	135	—	30	—	7.6	—	34	10	3.30
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . . .	15	—	2.6	—	32	—	6.9	—	1.7	—	8.1	2.4	0.79
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> . . .	7.6	—	1.3	—	16	—	3.5	—	—	52	3.8	1.2	0.40
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . . .	4.2	—	—	44	8.7	—	1.9	—	—	28	2.1	0.65	0.22
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> . . .	2.9	—	—	29	5.8	—	1.2	—	—	19	1.4	0.43	0.14
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . . .	2	03	—	22	4.4	—	—	58	—	14	1.1	0.34	0.11
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> . . .	1	15	—	18	4.0	—	1.0	—	—	16	1.5	0.51	0.19
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> . . .	1	06	—	15	3.5	—	—	52	—	14	1.3	0.44	0.16
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> . . .	1	02	—	12	2.8	—	—	42	—	11	1.0	0.34	0.12
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> . . .	—	53	—	10	2.3	—	—	35	—	9.6	0.90	0.31	0.11
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> . . .	—	47	—	9.1	2.1	—	—	31	—	8.1	0.76	0.26	0.09
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> . . .	—	43	—	8.2	1.9	—	—	28	—	7.4	0.69	0.23	0.08
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> . . .	—	39	—	7.6	1.7	—	—	26	—	6.9	0.64	0.22	0.08
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> . . .	—	35	—	6.8	1.6	—	—	23	—	6.2	0.58	0.20	0.07
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> . . .	—	32	—	6.2	1.4	—	—	21	—	5.8	0.54	0.18	0.07
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> . . .	—	30	—	5.8	1.3	—	—	20	—	5.2	0.49	0.17	0.06
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> . . .	—	27	—	5.3	1.2	—	—	18	—	4.8	0.45	0.15	0.05
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> . . .	—	26	—	5.0	1.1	—	—	17	—	4.6	0.43	0.15	0.05
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> . . .	—	24.2	—	4.7	1.1	—	—	16	—	4.2	0.39	0.13	0.05
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> . . .	—	22.6	—	4.4	1.0	—	—	15	—	4.1	0.38	0.13	0.05
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> . . .	—	21.6	—	4.2	—	58	—	14	—	3.7	0.35	0.12	0.04
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> . . .	—	20.6	—	4.0	—	55	—	13	—	3.6	0.34	0.12	0.04
C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> . . .	—	19.7	—	3.8	—	52	—	13	—	3.5	0.33	0.11	0.04
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> . . .	—	18.3	—	3.5	—	50	—	12	—	3.2	0.30	0.10	0.04
C <sub>29</sub> H <sub>60</sub> . . .	—	17.5	—	3.4	—	48	—	11	—	3.1	0.29	0.10	0.04
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> . . .	—	17.1	—	3.3	—	46	—	11	—	3.0	0.28	0.09	0.03
C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> . . .	—	15.9	—	3.1	—	44	—	10	—	2.8	0.26	0.09	0.03
C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> . . .	—	15.5	—	3.0	—	42	—	10	—	2.8	0.26	0.09	0.03

гом месте.<sup>8</sup> Для настоящей работы эти данные были заново пересчитаны. Поэтому в настоящей статье мы коснемся главным образом только методики пересчета. Что же касается работы по определению величины энергии активации реакции крекинга парафина, то относящийся сюда экспериментальный материал публикуется впервые.

Для каждого опыта крекинга бралось обычно от 200 до 300 углеводорода. После анализа газа крекинга жидкий продукт крекинга подвергался фракционированной перегонке с 5-шариковым дефлегматором до 200° и с более коротким дефлегматором для более высококипящих фракций. Для каждой фракции определялись обычно удельный вес, ионное число и анилиновая точка, а в некоторых случаях и температура застывания. При вычислении окончательного баланса продуктов крекинга потери при крекинге распределялись пропорционально выходам между всеми продуктами, а потери при

ТАБЛИЦА 4

Выходы крекинг-бензина при крекинге парафиновых углеводородов, приведенные к условиям 425°, 60 мин.

№ п/п.	Углеводород	Эмпирическая формула	Выход крекинг-бензина (до 200°), в вес. %
1	Додекан, норм. . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub>	16.8
2	Гексадекан, норм. . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	17.6
3	Дотриаконтан, норм. . . . .	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	17.3

перегонке — между отогнанными фракциями. За регенерированный исходный углеводород принималась фракция, соответствовавшая по температуре кипения исходному углеводороду, за вычетом содержащихся в ней непредельных углеводородов. В качестве примера приводим результаты крекинга нормального додекана ( $d_4^{15}$  0.753, анил. т. 84.4°). 250 г указанного углеводорода были подвергнуты крекингу в следующих условиях: 425°, 58 мин. Газов образовалось 2.7 л уд. веса 0.995. Баланс продуктов крекинга додекана и константы отдельных фракций приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5  
Крекинг нормального додекана

№ п/п.	t° кип. фр., °C	Константы фракций			Вычисл. содерж. непред. в вес. %	Выход в вес. %	
		$d_4^{15}$	анил. т., °C	иодное число		факт.	испр.
1	Газы крекинга	—	—	—	—	1.4	1.4
2	Потери при крекинге	—	—	—	—	1.4	—
3	28—50	0.636	—	—	—	2.2	2.3
4	50—80	0.660	53.7	102.3	33.5	1.4	1.5
5	80—110	0.694	54.1	97.5	37.7	3.5	3.7
6	110—135	0.719	57.2	87.6	39.3	3.1	3.3
7	135—160	0.734	61.0	77.7	38.9	3.0	3.1
8	160—180	—	65.9	67.6	37.0	1.2	1.2
9	180—200	—	75.4	40.0	23.8	1.1	1.1
10	200—220	0.753	82.9	6.4	4.2	67.0	70.5
11	Ост. выше 220°	0.787	90.9	22.1	—	11.7	11.9
12	Потери при перегонке	—	—	—	—	3.0	—

дельных, или в расчете на исходный углеводород ( $70.5 \times 0.04 =$ ) 3.0%. Поэтому исправленный выход регенерированного исходного додекана равен ( $70.5 - 3.0 =$ ) 67.5% или, округленно, 67%. Следовательно, количество превращенного додекана равно 33%.

Опыты по крекингу парафина\* проводились в автоклаве общей емкостью около 0.5 л. Карман для измерения температуры помещался внутри автоклава и доходил почти до самого дна автоклава. Температура измерялась с помощью термометра, прокалиброванного по х. ч. олову, свинцу и цинку. Для лучшей теплопроводности в карман помещалось некоторое количество олова. Колебания температуры во время опытов крекинга составляли обычно не более  $\pm 2^\circ$ . На каждый опыт бралось 100 г парафина. Опыты проводились при двух температурах, именно 400 и 430°. На все отклонения температуры от заданной, а также на предварительный нагрев и охлаждение автоклава вводились поправки. После окончания опыта и охлаждения автоклава выпускались газы, продукт крекинга извлекался из автоклава и взвешивался. Для уменьшения потерь на размазывание внутренность автоклава вытиралась заранее взвешенной бумагой, которая тоже взвешивалась. Привес бумаги присоединялся при составлении баланса к весу выгруженного продукта крекинга. Продукт крекинга перегонялся на фракцию до 200° и остаток выше 200°. Перегонка производилась в колбе с колонкой, наполненной стеклянными кольцами Рашига и снабженной парциальным конденсатором. Высота слоя колец Рашига 32 см. Скорость гонки 1 капля в 3—4 сек. Отношение количества обратной флегмы к количеству дистиллата колебалось в пределах от 10 до 20. Опыты крекинга, за исключением одного, проводились в атмосфере углекислоты. При вычислении поправок на большие отклонения температуры, на нагрев и охлаждение автоклава, энергия активации принималась равной 60 000 кал. Результаты четырех опытов крекинга приведены в табл. 6.

\* Работа выполнена научным сотрудником Моск. нефтяного инст. им. акад. Губкина Г. В. Зубченко.

ТАБЛИЦА 6  
Крекинг парафина

№	Условия крекинга			Выход прод. крек. в вес. %				Выход крекинг-бензина + потери в вес. %
	t°	макс. давл. в атм.	продолж. в мин.	газы и потери	крек.-бензин (до 200°)	ост. выше 200°	потери при перегонке	
1	400	8	349	3.5	12.6	81.7		
2	400	16	582	3.8	16.9	76.9	2.2	14.8
3	430	10	41	1.6	10.7	86.9	2.4	19.3
4	430	15	72	2.4	16.4	78.0	0.8	11.5
							3.2	19.6

Примечание. Все опыты, за исключением оп. 1, проводились в атмосфере углекислоты.

На основании данных табл. 6 вычисляем, что для образования 1% бензина требуются следующие продолжительности крекинга:

При 400° . . . . . 566 мин.  
" 430° . . . . . 70 "

Повышению температуры на 30° соответствует увеличение скорости крекинга в 8, 10 раз. Отсюда вычисляем, что энергия активации равна 65 490 кал./моль. Несколько иные результаты получаются для выхода 15% бензина. В этом случае требуются следующие продолжительности крекинга:

При 400° . . . . . 359 мин.  
" 430° . . . . . 54 "

При повышении температуры на 30° скорость крекинга увеличилась всего в 6.65 раза, чему соответствует величина энергии активации в 59 320 кал./моль или, округленно, 59 500 кал./моль. Возможно, что уменьшение температурного коэффициента и соответственно энергии активации обусловлено тем, что оп. 1 велся в присутствии кислорода воздуха. Это могло вызвать некоторое увеличение скорости крекинга и соответственно — уменьшение температурного коэффициента. Во всяком случае, величина энергии активации реакции крекинга парафина или углеводородов  $C_{22}H_{46} - C_{24}H_{50}$  лежит в пределах 60 000—65 000 кал./моль.

### Выводы

1. Для реакции крекинга под давлением парафиновых углеводородов можно принять в первом приближении 1-й кинетический порядок.
2. Константы скорости крекинга под давлением парафиновых углеводородов правильно повышаются по мере увеличения молекулярного веса углеводорода. Для парафиновых углеводородов от додекана до дотриаконтана ( $C_{31}H_{64}$ ) изменение константы скорости крекинга при 425° выражается прямой линией, подчиняющейся уравнению:

$$k = (2.3 n - 15.6) 10^{-5} \text{ сек}^{-1},$$

где  $k$  — константа скорости крекинга,  $n$  — число углеродных атомов парафиновых углеводородов норм. строения, начиная от 12 и выше.

3. Для энергии активации реакции крекинга нормальных парафиновых углеводородов можно принять следующие унифицированные величины: для углеводородов от пентана до декана включительно 65 000 кал./моль, а для углеводородов от ундекана до дотриаконтана ( $C_{32}H_{66}$ ) — 60 000 кал./моль.

4. Для парафиновых углеводородов нормального строения от додекана до дотриаконтана зависимость константы скорости крекинга ( $k$ ) от числа углеродных атомов ( $n$ ) и абсолютной температуры ( $T$ ) выражается следующим уравнением:

$$\lg k = \lg(n - 6.8) + 14.22 - \frac{13170}{T}$$

5. Кинетика образования крекинг-бензина (фр. до 200°) практически не зависит от молекулярного веса парафинового углеводорода. В условиях крекинга 425°, 60 мин. образуется 17% бензина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Тиличев. Кинетика и химизм крекинга углеводородов. Хим. тв. топл., № 11 (1937). — 2. Г. И. Краснокутский, М. С. Немцов. Ж. Общ. Х., 4, № 1, 132—144, (1934). — 3. Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская, С. Е. Лившиц. Ж. Общ. Х., 6, № 4, 616—620 (1936). — 4. С. D. Hurd, F. D. Pilgrim. The pyrolysis of hydrocarbons. Further studies on the butanes. J. Am. Chem. Soc., 55, № 12, 4902—4907 (1933). — 5. А. И. Динцес, В. Р. Жаркова, А. В. Жерко, А. В. Фрост. Ж. Общ. Х., 7, № 7, 1063—1070 (1937). — 6. А. И. Динцес. Усп. хим., 7, № 3, 404—435 (1938). — 7. E. F. Frey, H. J. Herr. Thermal decomposition of simple paraffins. Ind. Eng. Chem., 25, № 4, 441—449 (1933). — 8. М. Д. Тиличев, А. Л. Фейгин. Крекинг этиленовых и парафиновых углеводородов. Труды конференции по крекингу и гидрогенизации, 267—297 (Москва, 1931). — 9. R. F. Marschner. Thermal decomposition of *n*-octane. Ind. Eng. Ch., 30, № 5, 554—562 (1938). — 10. А. Н. Саханов, М. Д. Тиличев. Основные вопросы технологии крекинга. Труды конференции по крекингу и гидрогенизации (1931), 22, М.—Л., Гос. Научно-техн. изд. — 11. А. Н. Саханов, М. Д. Тиличев. Крекинг в жидкой фазе, 121 (Москва, 1938).

Поступило в Редакцию  
14 сентября 1938 г.

## DIE KINETIK DES KOHLENWASSERSTOFFKRACKENS UNTER DRUCK

### I. DAS KRACKEN VON PARAFFINKOHLWASSERSTOFFEN NORMALER STRUKTUR.

*M. D. Tiličeev (Tilitscheev)*

Auf Grund eines vielzähligen experimentellen Materials sind unifizierte Daten der Kinetik des Krackens unter Druck von Paraffinkohlenwasserstoffen normaler Struktur ausgearbeitet. Für die erwähnte Reaktion kann in erster Näherung die erste kinetische Ordnung angenommen werden. Für die Aktivierungsenergie der Krackungsreaktion normaler Paraffinkohlenwasserstoffe können folgende unifizierte Größen angenommen werden: für Kohlenwasserstoffe von Pentan an bis zu Dekan miteingerechnet — 65 000 cal/Mol, und für Kohlenwasserstoffe von Undekan an bis zu Dotriakontan ( $C_{32}H_{66}$ ) — 60 000 cal/Mol.

Für Paraffinkohlenwasserstoffe normaler Struktur von Dodekan an bis zu Dotriakontan wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Krackens  $k$  von der Zahl der Kohlenstoffatome  $n$  und von der absoluten Temperatur  $T$  durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\lg k = \lg(n - 6.8) + 14.22 - \frac{13170}{T}$$

Die Kinetik der Krackungsbenzinbildung (Fr. bis 200°) hängt praktisch nicht vom Molekulargewichte des Paraffinkohlenwasserstoffes ab (angefangen von Dodekan und weiter). Unter den Krackungsbedingungen unter Druck — 425°, 60 Min. werden gegen 17% Benzin gebildet.

## ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ НА СПОСОБНОСТЬ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОГО ВОЛОКНА НАКРАШИВАТЬСЯ<sup>1</sup>

### II. СОДЕРЖАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЛОКНАХ ХЛОПКА

П. П. Викторов и Г. И. Фридлянд

Лаборатория химической технологии волокнистых веществ Московского текстильного института

В то время как при химическом анализе лубяных волокон пектиновые вещества обычно количественно определяются, при химическом анализе хлопка о пектиновых веществах или вовсе не упоминают или они попадают в категорию так наз. „экстрактивных веществ, свободных от азота“. Причина этого кроется в том, что пектиновые вещества хлопка только что начали изучать,<sup>2</sup> а также и в том, что методика количественного анализа пектиновых веществ для текстильных волокон представляется недостаточно разработанной, хотя, как уже указано, пектиновые вещества лубяных волокон обычно определяются.

В нашу задачу входило изучить и уточнить методику количественного анализа пектиновых веществ и на текстильных волокнах и на основе полученных данных определить содержание пектиновых веществ в хлопке различной степени зрелости и селекции.

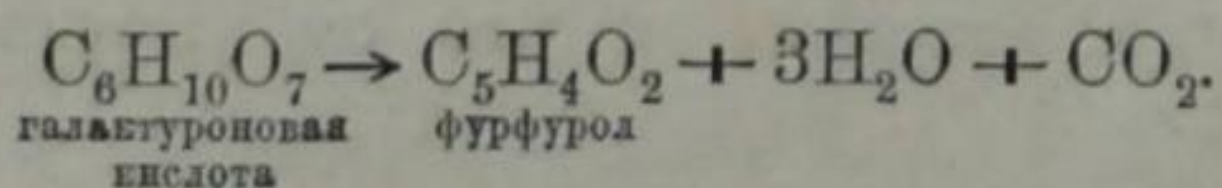
О количественном определении протопектина (неизмененного пектина) в собственном смысле этого слова не может быть и речи потому, что это соединение не может быть выделено из носителя его в природном неизмененном виде. В виду этого имеющиеся методы анализа основаны на определении некоторых характерных для пектина составных частей, напр. метилового спирта, пектиновой кислоты или продукта ее гидролиза — галактуроновой кислоты. Но так как состав пектиновых веществ до сего времени не является окончательно выясненным, то все эти определения имеют условное значение и только относительно характеризуют содержание пектиновых веществ в исследуемых материалах.<sup>3</sup>

#### А. Часть методическая

##### Изучение методики количественного определения пектиновых веществ в хлопке

Наибольшее значение при количественном определении пектиновых веществ приобрели два метода: по галактуроновой кислоте и по пектиновой кислоте. Сущность первого метода заключается в том, что пектин, содержащийся в исследуемом веществе, под влиянием минеральной кислоты подвергается гидролизу с образованием галактуроновой кислоты; последняя при дальнейшем воздействии кислоты распадается с выделением углекислоты, которая улавливается.

Схема реакции распада галактуроновой кислоты следующая:



Технически метод осуществляется таким образом, что навеску исследуемого вещества нагревают долгое время (8—12 час.) на масляной бане при температуре 135—140° с соляной кислотой уд. веса 1.06 до тех пор, пока не прекратится выделение углекислоты. Последнюю улавливают раствором едкого кали (метод Толленса и Лефевра) или раствором едкого бария (видоизменение метода, предложенное Диксоном). Умножая найденный вес  $\text{CO}_2$  на 4.409, определяют содержание галактуроновой кислоты или, умножая  $\text{CO}_2$  на 5.66, находят прямо содержание пектина.<sup>4</sup>

Внешне этот метод представляется изящным и простым по осуществлению, тем не менее он заключает в себе ряд существенных затруднений, которые в основном сводятся к следующему. Требуется тщательно пригнанная аппаратура, чтобы избежать влияния углекислоты внешнего воздуха на результаты анализа; кроме того, даже длительность действия соляной кислоты не гарантирует, что процесс распада пектиновых веществ действительно дошел до конца. В результате цифры параллельных испытаний получаются недостаточно сходящимися.

Из методов определения пектиновых веществ по пектиновой кислоте известны два: метод, предложенный Ненжи и Норманом, и метод Карре, видоизмененный Конрадом.<sup>5</sup> Оба эти метода, называемые также методами определения пектата кальция, построены на том, что в составе пектиновых веществ, помимо протопектина, находится и некоторая часть пектиновой кислоты как продукта распада первоначального вещества. Протопектин извлекается из анализируемого материала действием соляной кислоты, но при этом он подвергается гидролизу с образованием пектиновой кислоты. Последняя слабо растворяется в соляной кислоте, но переходит в раствор под действием аммонийных солей кислот щавелевой, лимонной или винной. Предполагают, что пектиновая кислота и ее соли образуют с солями аммония растворимые двойные соли. Содержание пектиновой кислоты в этих растворах определяется в виде осадка кальциевой соли пектиновой кислоты, образующейся при приливании раствора хлористого кальция.

Нами за основу был взят метод Карре и Конрада, который предусматривает обработку пектиносодержащего материала последовательно соляной кислотой и лимоннокислым аммонием. В пользу целесообразности применения последовательного воздействия на пектиносодержащие материалы соляной кислоты и аммонийных солей органических кислот говорит опыт, проведенный Конрадом, при извлечении пектиновых веществ из лука и пастернака. Образцы экстрагировались при обычной температуре 1% раствором щавелевокислого аммония в течение нескольких часов, кипятились 1 час в  $\frac{1}{30}$  н.  $\text{HCl}$  и далее вновь обрабатывались раствором щавелевокислого аммония.<sup>6</sup>

Порядок экстракции	Пектат Са в %	
	Лук	Пастернак
1. 1% раствор щавелевокислого аммония . . . . .	2.33	4.77
2. То же — 2-й раз . . . . .	0.00	0.00
3. $\frac{1}{30}$ н. $\text{HCl}$ . . . . .	1.21	2.09
4. 1% раствор щавелевокислого аммония . . . . .	3.63	3.14

Следовательно, необходимо применить два растворителя, чтобы извлечь пектиновые вещества возможно полно из растительного материала. Выяснилось также, что гидролиз пектиновых веществ соляной кислотой надо вести осторожно, иначе результаты показывают уменьшение содержания пектата кальция вследствие гидролиза уже продуктов гидролиза. Применение лимоннокислого аммония более удобно, чем щавелевокислой соли, так как освободиться от последней при проведении анализа (как это будет ясно из дальнейшего) представляет значительные затруднения и может повести к искажению результатов.

В свете этих рассуждений метод Ненжи и Нормана, где применяется только один растворитель — щавелевокислый аммоний — и то мало пригодный, должен был бы нами откинут с самого начала без проверки; тем не менее и этот метод был нами обследован. При этом мы исходили из соображений, что метод является общепринятым при количественном определении пектиновых веществ в лубяных волокнах и что он уже был использован в одной работе о пектинах хлопка.<sup>2</sup>

## I. Изучение метода Карре и Конрада

При использовании этой методики для хлопка встал вопрос о величине навески. Исходя из того, что пектиновых веществ в хлопке немного, приходится брать большую навеску, а плохая смачиваемость сурового волокна влечет за собой необходимость применения больших объемов жидкостей. После ряда экспериментов остановились на следующем.

Навеска хлопка в 4—6 г обливается в колбе 100 мл воды и нагревается на водяной бане до полного смачивания; сюда же прибавляют 50 мл  $1/10$  н. HCl, что будет соответствовать 150 мл  $1/30$  н. HCl. Раствор перемешивают и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Далее анализ осуществляется обычным путем.

Для уменьшения объема жидкости при осаждении пектата кальция были использованы реактивы большей концентрации. Так, напр., вместо 100 мл 0.4% NaOH для омыления было взято 10 мл 4% NaOH, вместо 100 мл н. уксусной кислоты — 10 мл 10 н. уксусной кислоты, вместо 100 мл 11.1% раствора CaCl<sub>2</sub> — 25 мл 44.4% CaCl<sub>2</sub>. Возможность применения реактивов высокой концентрации была подтверждена результатами параллельного анализа с применением реактивов обычной концентрации. Совпадение числовых величин содержания пектата кальция в том или другом случае было полное.

Для контроля степени извлечения пектиновых веществ с хлопка при количественном анализе мы пользовались как подсобной качественной реакцией Герцога.<sup>7</sup> Она заключается в том, что хлопок смачивается 10% раствором сернокислой меди, отжимается и промывается дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Затем волокно обрабатывается 10% раствором K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, промывается и сушится на воздухе. В случае присутствия пектиновых веществ образец окрашивается в розовый цвет. При уменьшении содержания пектиновых веществ на волокне полнота окраски соответственно снижается. Появление розовой окраски на волокне, содержащем пектиновые вещества, объясняют тем, что ионы Cu<sup>2+</sup> сернокислой меди связываются пектиновыми веществами. Здесь возможно предполагать образование комплексного соединения меди с остатками галактуроновой кислоты, составляющими цепь главных валентностей пектиновых веществ, вследствие содержания в галактуроновой кислоте COOH- и OH-групп. При действии желтой кровяной соли на это соединение медь от него отрывается, образуя соль железистосинеродистой кислоты, окрашенную в розовый цвет.

Условия проведения этой реакции, в частности промывка волокна, смоченного раствором сернокислой меди, оказывают существенное влияние на результаты. В случае недостаточной отмычки сернокислой меди, независимо от того, содержит волокно пектиновые вещества или нет, образец при действии желтой кровяной соли может окраситься в интенсивно розовый цвет вследствие образования на его поверхности осадка железистосинеродистой меди за счет механически удержанной сернокислой меди. С другой стороны, излишняя промывка в течение долгого времени вымывает некоторое количество связанной с пектиновыми веществами меди, а может быть, и часть пектиновых веществ, и образец получается окрашенным менее полно, чем следовало бы ожидать, судя по данным количественного анализа.

Поэтому для надежного пользования реакцией железистосинеродистой меди при качественной характеристике содержания пектиновых веществ на волокне условия промывки после смачивания волокна раствором сернокислой меди должны быть стандартизированы. Мы поступали таким образом. Образец (0.5 г), после смачивания 10% раствором сернокислой меди, помещается в фарфоровую чашку и обливается дистиллированной водой. Образец перемещается в чашке при помощи стеклянной пробки в течение 20—30 сек., отжимается и вновь обливается водой. Таким порядком вода сменяется 10 раз, при перемещении образца в чашке стеклянной пробкой каждый раз 20—30 сек., и при отжимании. Далее образец смачивается 10% раствором железистосине-

родистого калия, промывается по предыдущему водой три раза и сушится на воздухе.

При строгом соблюдении этих условий малейшие количественные колебания можно уловить этой реакцией. Является ли эта реакция характерной только для пектиновых веществ? На этот вопрос можно ответить утвердительно. Волокно, очищенное по стандартному американскому методу и состоящее из почти химически чистой целлюлозы, окраски железистосинеродистой меди не показывает. Волокно, с которого пектиновые вещества удалены биохимическим путем и остались полностью жировые и воскообразные вещества, а также большая часть азотистых веществ, этой реакции также не обнаруживает.\*

Растворимые углеводы, извлекаемые из волокна водой, в свою очередь не дают при этой реакции розовой окраски. Но пектат кальция, выделенный из хлопка, окрашивается реакцией Герцога в красно-бурый цвет, как окрашивается и суровое волокно в розовый цвет, в различной степени убывающий в полноте по мере удаления пектиновых веществ, как это обнаружилось при изучении нами методики количественного анализа пектиновых веществ.

Анализ по методу Карре и Конрада, проведенному в его оригинальном виде с союзным хлопком американских семян 1-й сорт, дал следующие результаты (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Характер обработки	Содержание пектата Са в %	Реакция Герцога на волокне после удаления пектиновых веществ
1/30 н. HCl 30 мин. на кипящей вод. бане и 1% раствор лимоннокислого аммония на кипящей вод. бане 30 мин.	0.83	Розовое окрашивание
	0.81	
	0.85	
	0.84	
	0.80	
	0.83	

Реакция Герцога ясно показала, что пектиновые вещества методом Карре и Конрада в его оригинальном виде увлекаются из хлопка несполна. Поэтому мы поставили себе целью проследить влияние условий экстракции, меняя длительность обработок, температуру, концентрацию растворов, последовательность обработок реактивами и т. п. с тем, чтобы достигнуть полного удаления пектиновых веществ с волокна. Навеска волокна бралась 4—6 г; для каждого случая, как правило, проводилось не менее четырех определений, и только в немногих случаях мы ограничивались меньшим числом определений.

Чтобы облегчить доступ реактивов внутрь волокна, был сделан опыт измельчения его до состояния пуха. Оказалось, однако, что эта предосторожность, при применении метода Карре и Конрада в оригинальном виде, не ведет к цели. Реакция Герцога попрежнему давала указание на пектины, а количество их, определенное в волокне, не превысило цифру первой серии опытов (0.80—0.84%). Эта же величина почти не изменилась и в том случае, когда длительность обработки 1/30 н. HCl и 1% раствором лимоннокислого аммония была увеличена до двух и четырех раз.

Дальнейшие опыты, в которых экстракция лимоннокислым аммонием повторялась несколько раз, дали более высокое содержание пектиновых веществ в хлопке, а соответственно этому розовая окраска по Герцогу значительно снизилась по интенсивности (табл. 2).

\* П. П. Викторов и В. Е. Иванова. Сообщение III. Удаление ферментативным путем пектиновых веществ с хлопка и влияния этой обработки на адсорбционные свойства волокна.



ТАБЛИЦА 2

Характер обработки	Пектат Са в %	Реакция Герцога
1/30 н. HCl на кипящей вод. бане 30 мин. и 1% раствор лимонно- кислого аммония 4 раза по 30 мин. на кипящей вод. бане	0.95	Слаборозовое окраши- вание
	1.02	
	1.06	
	0.96	
1/30 н. HCl на кипящей вод. бане 30 мин. и 1% раствор лимонно- кислого аммония 6 раз по 30 мин. на кипящей вод. бане	1.00	Окрашен еще немного слабее предыдущего
	1.02	
	1.06	
	0.98	

Проведение анализа в этом виде встречает значительные технические затруднения. Приходится работать с большими объемами жидкости (общий объем жидкости достигает 1700—2000 мл и для осаждения пектата Са берется 600—700 мл), в результате чего фильтрование длится долгое время (до 1 1/2 дней). Пользование двумя доведенными до постоянного веса фильтрами, правда, дает возможность значительно укоротить время фильтрования, но, с другой стороны, благодаря увеличению общей концентрации лимоннокислого аммония, в фильтрате спустя некоторое время выпадает осадок лимоннокислого кальция. Нет уверенности в том, что он не образуется и на фильтре, что может завесить содержание пектата Са, определяемое в волокне. От осадка лимоннокислого кальция можно освободиться соляной кислотой, но последняя может растворить также часть и пектата кальция.

Исходя из этих данных, следующая серия опытов была проведена с заменой 1% раствора лимоннокислого аммония более концентрированными растворами — 5, 7 и 10% при сохранении исходных условий анализа.

Реакция Герцога дает некоторые сдвиги в сторону ослабления окраски, но количественно это не ощутилось (79—82% пектата кальция). Возможно, что при повышенной концентрации лимоннокислого аммония при этих опытах происходит некоторый дальнейший гидролиз пектиновых веществ, продукты которого не улавливаются анализом. Проведение этой серии опытов встретило также ряд затруднений. Лимоннокислый кальций выпал уже не в фильтрате, а в стакане, где находился еще неотфильтрованный пектат кальция. Это сразу было обнаружено по внешнему виду осадка и по количеству его. Пришлось анализ повторить снова, и тогда в стакан, где находился раствор для осаждения, было внесено 200—300 мл воды; кроме того, стакан охлаждался. Это спасало от выпадения осадка лимоннокислого кальция и дало возможность получить точное содержание пектата кальция.

Затруднения методического характера еще более возрастают, если растворами лимоннокислого аммония повышенной концентрации повторно извлекать пектиновые вещества с волокна. В этом случае опасность выпадения лимоннокислого кальция увеличивается.

Реакция Герцога показывает несколько более слабую окраску, чем при повторной экстракции с 1% раствором лимоннокислого аммония (табл. 2), но пектата Са оказалась в этом случае несколько меньше (0.94—0.96%). Этого и следовало ожидать, исходя из результатов предыдущих опытов, т. е. при повторной обработке волокна концентрированными растворами лимоннокислого аммония происходит гидролиз продуктов гидролиза пектиновых веществ, которые уже не улавливаются методом пектата кальция. Поэтому, чтобы определить истинное содержание пектиновых веществ на волокне, в дальнейших изыска-

ниях пришлось идти не по линии повышения концентрации растворов, а по линии увеличения числа экстракций и повышения температуры.

Рядом проведенных опытов было установлено, что пектиновые вещества количественно полностью определяются в том случае, когда обработки соляной кислотой и 1% раствором лимоннокислого аммония повторяются до четырех раз, чередуясь между собой. Обработку раствором соляной кислоты ведут при нагревании в колбе с обратным холодильником на водяной бане, а лимоннокислым аммонием при нагревании пламенем газовой горелки. При таких условиях мы получаем максимальное содержание пектиновых веществ на волокне, а реакция Герцога или не проявляется или проявляется в едва заметной степени (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Характер обработки	Пектат Са в %	Реакция Герцога
$\frac{1}{30}$ н. HCl 30 мин. на кипящей вод. бане, 1% раствор лимоннокислого аммония 60 мин. на кипу на горелке . . . . .	1.06	} Окраска почти отсутствует
$\frac{1}{30}$ н. HCl 30 мин. на кипящей вод. бане и 1% раствор лимоннокислого аммония 60 мин. на кипу на горелке . . . . .	1.04	

Попытки определить содержание пектиновых веществ в большем количестве, интенсифицировав для этой цели извлечение соляной кислотой посредством усиления нагревания ее раствора пламенем газа, взамен применения водяной бани, не увенчалась успехом. Хотя окраска по Герцогу отсутствовала или почти отсутствовала, но содержание пектиновых веществ определялось в меньшем количестве (0.86—0.91%), очевидно, уже за счет дальнейшего распада продуктов гидролиза пектиновых веществ. Таким образом, резюмируя данные всех опытов, проведенных при изучении методики количественного определения пектиновых веществ Карре и Конрада, мы должны остановиться, как на более отвечающем назначению, на методе повторных и попеременных экстракций  $\frac{1}{30}$  н. соляной кислотой при температуре кипящей водяной бани и 1% лимоннокислым аммонием при кипячении от пламени газовой горелки. В пользу этого метода говорят: а) наилучшее схождение качественных и количественных определений, б) наиболее полное извлечение пектиновых веществ при наиболее количественном их улавливании в виде пектиновокислого кальция и в) отсутствие оснований для опасений, что осадок пектата кальция может быть загрязнен посторонними веществами или что его количество определится меньше, чем следует, вследствие дальнейшего распада продуктов гидролиза пектиновых веществ.

## II. Изучение метода Ненжи и Нормана

Н. В. Сабуров и С. С. Чернышева несколько упростили метод Ненжи и Нормана, ограничившись кипячением на газовой горелке с обратным холодильником в течение 1 часа.<sup>8</sup>

При проверке метода Ненжи и Нормана на волокне навеску хлопка около 6 г экстрагировали 200 мл 0.5% раствора щавелевокислого аммония при

ТАБЛИЦА 4

Характер обработки	Пектат Са в %	Реакция Герцога
0.5% раствор щавелевокислого аммония 60 мин. на кипу на горелке . .	0.69	} Розовое окрашивание
	0.70	
	0.68	
	0.70	

кипячении с обратным холодильником на газовой горелке. Фильтровали на бюchnerовской воронке. Фильтрат с промывными водами пришлось довести до 500 мл. Для упаривания было взято 2 объема по 200 мл каждый. Реакция Герцога дает достаточно интенсивную розовую окраску. Результаты см. в табл. 4.

Этот метод имеет две слабые стороны: а) долгое упаривание на водяной бане и б) длительное освобождение от щавелевокислой кислоты.

В виду того, что хлопок по сравнению с овощами и плодами содержит меньше пектиновых веществ, приходится брать большую навеску, которая для своего смачивания и промывки требует соответственно большой объем жидкости. Для упаривания приходится брать минимум 200 мл (абсолютный вес пектата Са при этом 0.0162 г). При долгом упаривании раствора в некоторых случаях происходит как бы „свертывание“ пектиновых веществ, на что указывает совершенно другой вид пектиновой кислоты, получающейся при осаждении спиртом. Пришлось поэтому упаривать на маленьком пламени и обертывать кольца водяной бани асбестом.

Для освобождения осадка от щавелевой кислоты требуется около двух дней, и расход спирта для одной пробы достигает  $1\frac{1}{2}$  л. Спирт при этом не пропадает, его возможно отогнать и применить снова, но эта операция связана с потерей времени. В случае же оставления даже следов щавелевой кислоты при осаждении хлористым кальцием вместе с осадком пектата кальция выпадает и осадок щавелевокислого кальция. В этом случае осадок пектата кальция после высушивания уже не имеет вида пленки, как это получается нормально, а представляет собою порошкообразное вещество; вес получается больший.

Несмотря на указанные недостатки метода Нейжи и Нормана, сразу обнаружившие себя при его проверке, метод подвергся нами дальнейшему изучению.

Для этого были проведены две серии опытов: в первой серии перед обработкой щавелевокислым аммонием была проведена обработка  $\frac{1}{30}$  н. HCl на кипящей водяной бане, а во второй серии — для усиления обработки соляной кислотой обработка щавелевокислым аммонием была повторена три раза. Совместное действие соляной кислоты и щавелевокислого аммония в первой серии опытов несколько повысило количество определяемого пектата кальция (0.78—0.81%), но розовая окраска реакции Герцога сохранилась. Вторая серия опытов с предварительной обработкой соляной кислотой и трехкратной экстракцией щавелевокислым аммонием значительно снизила окраску по Герцогу, но в то же время показала и пониженное содержание пектата кальция: 0.73—0.76%. При последних опытах пришлось для упаривания брать 400 мл раствора. Возможно, что по этой причине в некоторых пробах происходило „свертывание“ пектиновых веществ, и поэтому определение удалось произвести только в двух пробах.

Таким образом технические трудности, с которыми мы встретились при осуществлении метода Нейжи и Нормана, а также расхождение результатов качественных и количественных определений в этом случае, побудили остановить наш выбор на методе Карре и Конрада с теми изменениями, которые вытекали при проверке его нами для хлопка.

Оказалось, далее, возможным метод этот значительно ускорить и упростить за счет исключения применения фильтров, доведенных до постоянного веса. Осадок пектата кальция получается на фильтре после высушивания в виде пленки и легко снимается при помощи капилляра, особенно если это иметь в виду при промывке. В случае потери нескольких блесков на фильтре отклонений в весе почти не наблюдается. Осадок пектата кальция переносят во взвешанный до постоянного веса бюкс, высушивают и вновь взвешивают. Таким образом доводить до постоянного веса приходится только бюкс, что непосредственно удобнее и быстрее, чем пользоваться доведенными до постоянного веса фильтрами. Проверка этого изменения исходной методики дала вполне удовлетворительные результаты (табл. 5, ср. с табл. 3).

В окончательном виде выработанная нами методика количественного определения пектиновых веществ в хлопковом волокне сводится к следующему

Навеска хлопка в 4—6 г вносится в колбу емкостью 500 мл, заливается 100 мл воды и нагревается на водяной бане до тех пор, пока волокно при помешивании стеклянной палочкой окончательно не смочится. Затем добавляют 50 мл 0.1 н. HCl, что с 100 мл воды составляет  $\frac{1}{30}$  н. раствор, перемешивают

и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 30 мин., считая от начала кипения. После этого хлопок вместе с жидкостью отфильтровывают на бюхнеровской воронке (из колбы хлопок извлекается стеклянным крючком), промывают горячей водой 3—4 раза, расходуя при этом 100—150 мл воды.

ТАБЛИЦА 5

Характер обработки	Пектат Са, в %	Реакция Герцога
$\frac{1}{30}$ н. HCl 30 мин. на кипящей вод. бане . . . . .	1.04	} Окрашивание почти отсутствует
1% раствор лимоннокислого аммония 60 мин. при кипячении на горелке . . . . .	1.03	
$\frac{1}{30}$ н. HCl 30 мин. на кипящей вод. бане . . . . .	1.05	
1% раствор лимоннокислого аммония 60 мин. при кипячении на горелке . . . . .	1.05	

Хлопок опять переносят в круглодонную колбу, заливают 150 мл воды, прибавляют 3 мл 49% раствора лимоннокислого аммония (что с 150 мл воды составит 1% раствор), перемешивают, ставят на сетку и кипятят с обратным холодильником в те-

чение 1 часа. Для лучшего перемешивания через холодильник вставляется стеклянная палочка, при вращении которой образец также перемешивается. Кроме того, волокно при таком положении находится все время в жидкости, иначе оно бы всплывало. Далее следует фильтрование и промывание, как было указано. Фильтрат и смывные воды солянокислой вытяжки нейтрализуют 4% раствором NaOH и соединяют вместе с фильтратом и смывными водами вытяжки лимоннокислым аммонием. Затем снова повторяют экстрагирование  $\frac{1}{30}$  н. HCl и 1% раствором лимоннокислого аммония. При наличии двух воронок Бюхнера, снабженных большими колбами, можно отдельно собирать солянокислые вытяжки и вытяжки лимоннокислым аммонием, затем первые нейтрализовать и соединять вместе. Объем доводится до 1250—1500 мл. Отсюда берут две пробы; пробы отбираются по 500 мл, вносятся в стеклянные стаканы емкостью 700—1000 мл, туда же прибавляют 10 мл 4% NaOH и оставляют на ночь для омыления метилового эфира пектиновой кислоты. После этого прибавляют для осаждения 10 мл 10 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 25 мл 44.4%  $\text{CaCl}_2$  и оставляют в покое на 1 час. Затем следует фильтрование, причем каждую пробу фильтруют для ускорения через два отдельных фильтра; стакан споласкивают 50 мл 0.5% раствором  $\text{CaCl}_2$  и снова фильтруют. Промывка холодной водой производится до исчезновения реакции на хлор. Рекомендуются промывку даже холодной водой производить при помощи промывалки, так как при этом более энергично идет отмывка хлористого кальция. После этого производится промывка горячей водой (3—4 раза), при этом осадок нужно сместить в нижнюю часть фильтра. Затем следует сушка при 100—105° в течение 5 час., и далее осадок с двух фильтров при помощи капилляра переносится в доведенный до постоянного веса бюкс. Сушка производится при 100—105°, постоянный вес достигается после двух взвешиваний (приблизительно после 12-часовой сушки). Фильтрация вместе с промывкой занимает 6—7 час.

### Б. Часть аналитическая

#### Содержание пектиновых веществ в хлопке различной степени зрелости и различных семян

Зрелые и незрелые волокна хлопка отличаются не только физической структурой (различная толщина стенок, извитость), но и химическим составом.

Так, по опытам В. Т. Ивановой и А. М. Куренновой<sup>9</sup> с хлопком сорта „Навроцкий“ различной зрелости наблюдается сильное расхождение в химическом составе волокон (табл. 6). По данным Суровой, касающимся хлопка районов Прикумьска и Херсона, химический состав волокон различной степени зрелости изображается в следующем виде (табл. 7).<sup>10</sup>

Данные обеих таблиц показывают, что более зрелое волокно содержит больше целлюлозы и менее спутников ее, и обратно. В обоих анализах отсутствуют указания на содержание пектиновых веществ в зависимости от степени зрелости волокон. Этот пробел и восполняется данными нашего анализа хлопка.

Хлопок был получен из отдела стандартизации Центрального научно-исследовательского института хлопчатобумажной промышленности. Всего было получено шесть образцов, из них пять — американских семян и один образец египетских семян. Американский хлопок заключал в себе сорта: отборный, первый, второй, четвертый и пятый, а волокно египетских семян было первого сорта. Сортность была установлена органолептически. Чтобы избежать возможных ошибок при проведении анализа,

ТАБЛИЦА 6

Содержание в %	Незрелый хлопок	Зрелый хлопок
Целлюлозы . . . . .	46.2	93.8
Пентозанов . . . . .	2.94	1.02
Метилпентозанов . . . . .	1.87	0.59
Белковых веществ (N × 6.25).	5.87	0.87
Жиров и восков . . . . .	4.47	0.63
Растворимых в воде веществ	40.8	3.20
Зола . . . . .	4.3	1.12

ТАБЛИЦА 7

Хлопок района Прикумска/сорт 1306

Зрелость волокон в днях	Влага в %	Зола в %	Жиры и воски в %	Водная вытяжка в %	Последующая за водной щелоч- ная вытяжка в %	Азот в %	% беззольной целлюлозы	Примечание
20 . . . . .	7.8	3.08	1.5	7.00	6.50	0.64	81.00	Все цифры выражены в % к абсолютной сухой навеске хлопка.
30 . . . . .	6.3	2.20	0.9	5.00	3.40	0.38	88.06	
40 . . . . .	5.9	2.06	0.9	3.40	3.60	0.17	89.20	
50 . . . . .	6.2	1.76	0.72	3.60	2.50	0.15	92.50	
60 . . . . .	5.5	1.14	0.60	2.65	2.50	0.15	94.20	
Зрелый . . . . .	5.5	1.14	0.63	2.60	2.06	0.15	94.50	

волокно очищалось от засоренности посредством пинцета, а для большей уверенности в сортности был определен коэффициент зрелости каждого образца в испытательной лаборатории при Трехгорной мануфактуре им. Ф. Дзержинского по стандартному методу. Оказалось, что образец, помеченный как 4-й сорт, соответствовал по коэффициенту зрелости 2-му сорту. Характеристика полученных образцов по степени зрелости изображена в табл. 8. Результаты анализов этих волокон на содержание пектиновых веществ приведены в табл. 9.

Таким образом в пределах одной селекции с уменьшением зрелости (с ухудшением сортности) мы имеем увеличение содержания пектиновых веществ. Данные нашего анализа дополняют характеристику о влиянии естественных примесей к целлюлозе на качество волокна в соответствии с химическими анализами других авторов.

Хлопок египетских семян характеризуется для одной и той же степени зрелости большим содержанием пектиновых веществ по сравнению с хлопком американских семян.

Исходя из данных количественного определения пектиновых веществ, мы можем теперь расшифровать почти полностью, что скрывается под тем "белым пятном" ("экстрагированные вещества, свободные от азота") в химическом составе волокон хлопка. По данным П. П. Викторова и Е. О. Вильдт<sup>1</sup> на долю экстрактивных веществ, свободных от азота, приходится 2.81%. По дан-

ным же нашей работы среднее содержание пектиновых веществ в хлопке американских семян достигает 1.2%. Таким образом почти 50% из 2.81% неизвестной примеси к целлюлозе являются теперь установленными по составу. Полный химический анализ волокон хлопка без большой ошибки для данного момента можно изобразить следующим образом, считая на абсолютно-сухое волокно:

Целлюлоза . . . . .	94.5%
Зола . . . . .	1.14
Жиры и воски . . . . .	0.63
Белковые вещества (N × 6.25) . . . . .	0.92
Неисследованная составная часть . . . . .	1.61
Пектиновые вещества . . . . .	1.20
	100%

ТАБЛИЦА 8

Сорта по органолептическому определению	Кoeffициент зрелости	Сорта на основании коэффициента зрелости
Отборный а/с . .	2.31	Отборный
1-й сорт а/с . . .	2.21	"
2-й " . . . . .	1.88	2-й сорт
4-й " . . . . .	1.98	2-й "
5-й " . . . . .	1.31	5-й "
1-й " ег/с . . .	2.31	Отборный

ТАБЛИЦА 9

Кoeffициент зрелости	Пектат Са в %	Среднее содержание пектата Са в %				
1.31	{ 1.50 1.48 1.45 1.40	1.45				
	1.88		{ 1.22 1.25 1.25 1.26	1.24		
			1.98		{ 1.21 1.17 1.16 1.16	1.17
					2.21	
2.31		{ 0.96 0.95 1.00 0.95				
	2.31	{ 1.26 1.24 1.27 1.26		1.25		

Разумеется, цифры анализа имеют лишь относительное значение, так как величины их могут меняться в зависимости от зрелости и происхождения волокон.

В заключение необходимо сделать следующее замечание. Во всех анализах, рекомендуемых для определения пектиновых веществ, количество пектата кальция пересчитывают на пектиновую кислоту путем умножения полученного веса пектата кальция на 0.9235%. Объясняют это тем, что в пектате кальция находится около 8% Са. Однако не ясно, как получился этот коэффициент. Если принять формулу пектиновой кислоты для хлопка, как и для льна,  $C_{40}H_{60}O_{32}(COOCH_3)_2(COOH)_2$ , а формулу пектата кальция —  $C_{40}H_{60}O_{32}(COO)_2Ca(COO)_2Ca$ , то коэффициент получится равным 0.96. Если же допустить, что гидролиз идет до тетрагалактуроновой кислоты, имеющей формулу  $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$ , и при анализе происходит образование тетрагалактуроновокислого кальция —  $C_{20}H_{28}O_{16}(COO)_4Ca_2$ , то тогда коэффициент должен был бы получиться равным 0.90. При проверке зольности пектата кальция содержание золы получилось равным 10.23%. Зола состоит из СаО, что в пересчете на Са дает 7.3%. Возможно, что, исходя из процента золы, и придают коэффициенту величину, равную 0.9235. Во всяком случае, вопрос о величине коэффициента для пересчета истинного содержания пектиновых веществ остается открытым.

## Выводы

1. Изучены и проверены различные методы количественного определения пектиновых веществ применительно к хлопковому волокну. Изучались влияния продолжительности воздействия реактивов, их концентрации, температуры и т. п. В результате предлагается методика, состоящая из последовательных и повторных обработок соляной кислотой и лимоннокислым аммонием, которая дает возможность наиболее полно и точно определять содержание пектиновых веществ на хлопковом волокне.

2. Была проверена реакция Герцога, предложенная им для качественного определения пектиновых веществ на лубяных волокнах, насколько она применима для хлопка. Оказалось, что розовое окрашивание от образования на волокне осадка железистосинеродистой меди получается исключительно в присутствии пектиновых веществ. Все другие спутники целлюлозы в волокне (жировые и воскообразные вещества и др.) такой окраски на хлопке не дают. Реакция Герцога оказала нам чрезвычайно ценные услуги при проведении работы, так как она является прекрасным контролем содержания пектиновых веществ на волокне при их количественном определении.

3. На основе разработанной методики был произведен химический анализ хлопка американских семян различной степени зрелости и хлопка египетских семян. Оказалось, что, чем зрелее волокно, тем менее в нем содержится пектиновых веществ. Оказалось также, что египетский хлопок, при одном коэффициенте зрелости с американским, содержит пектиновых веществ больше. В нашем случае лучший сорт хлопка американских семян — отборный — содержит 0.96% пектиновых веществ.

4. Прделанная работа в значительной степени восполняет пробел в химическом составе хлопкового волокна. В настоящее время мы с уверенностью можем говорить о том, что из числа „экстрактивных веществ, свободных от азота“, значительная часть приходится на долю пектиновых веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Викторов и Е. О. Вильдт. Влияние ест. прим. к целлюлозе на способн. хлопчатобум. волокна окрашиваться. Сообщ. 1. Ж. Пр. X. IX, № 9, 1649 (1936). — 2. М. М. Чиликин и З. С. Розова. Пектиновые вещества хлопка. Хлопчатобум. пром., № 3 (1917). — 3. F. Ehrlich und F. Schubert. Bioch. Ztg., 169, Н. 1—3, 13 (1926); F. Ehrlich. Ch. Ztg., № 45, 3, 1305 (1927); С. М. Conrad. Amer. J. of Botany, XIII, 531 (1926); М. П. Корсакова. Химический состав пектиновых веществ. Успехи биолог. хим. под ред. проф. Н. И. Иванова, вып. IX, 94 (1932); G. G. Schneider und Fritsch. Ber., 70, 1611 (1937); G. G. Schneider und H. Book. Ber. 70, 1617 (1937); Ф. В. Цереветинов. Химия свежих плодов и овощей, 61, Сельхозгиз (1938); Ч. Доре. Методы исследования в химии целлюлозы, 411, Госместехиздат (1935); П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы, 346, ОНТИ (1936); К. Гесс. Химия целлюлозы, 39, ОНТИ (1934). — 4. Н. Я. Демьянов и Н. Д. Прянишников. Общие приемы анализа растительных веществ, 139, ОНТИ (1934); Ф. В. Цереветинов. Хим. свеж. пл. и ов., 117, Сельхозгиз (1933); В. Кинд. Беление растительных волокон, 340, Гизлегпром (1938). — 5. Н. Я. Демьянов и Н. Д. Прянишников. Общие приемы анализа растительных веществ, 166, ОНТИ (1934); Н. И. Иванов. Методы физиологии и биохимии растений, 187, ОНТИ (1935); Ф. В. Цереветинов. Хим. свеж. пл. и ов., 115, Сельхозгиз (1933). — 6. С. М. Conrad. Amer. J. of Botany, XIII, 531 (1926). — 7. П. П. Викторов и Е. О. Вильдт. Ж. Пр. X., IX, № 9, 1649 (1936); П. П. Викторов. Изучение отбели и крашения кендыря. Труды Инст. нового лубяного сырья, II, вып. I, 65 (1932); R. Krause. Encyklopädie der mikroskopischen Technik, III, 1860 и др. — 8. Н. В. Сабуров и С. С. Чернышева. Труды Центр. биохим. инст. пищев. и вкус. промышл., I, в. 2, 53 (1931). — 9. А. Р. Sacostschikoff. Faserforschung, 12, Н. I, 22 (1936); А. П. Закощиков и А. В. Суrowая. Нов. микрохим. метод определения зрелости хлопкового волокна, 8, Гизлегпром (1936); В. Т. Иванова и А. М. Куренкова. Труды НИХИ, Ташкент, в. 50 (1931), Сб. „Материалы к изучению хлопкового волокна различной степени зрелости“. — 10. А. В. Суrowая. За реконст. текст. пром., 5—6, 37 (1932).

Поступило в Редакцию  
20 июня 1938 г.

## НИТРОЗНЫЙ ПРОЦЕСС

(ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА)

В. П. Залесский

## I. ВНЕСЕНИЕ НЕКОТОРОЙ НЕОБХОДИМОЙ ЯСНОСТИ В ХИМИЧЕСКУЮ КИНЕТИКУ

Химическая реакция, кинетическая теория и вероятность

Современная точка зрения науки о механизме химических реакций опирается на предположение, что для возможности такого рода явлений необходимо столкновение молекул или атомов. Таким образом в основе теории химических реакций лежит кинетическая теория.

В основном наше представление о кинетической природе вещества в настоящее время можно считать полной достоверностью.

Пока ограничимся лишь этими представлениями о природе вещества и посмотрим, от чего должна зависеть скорость химической реакции.

Пусть мы имеем некоторый объем, в котором находятся два газа: А и В. Пусть величина объема будет  $V$ . Пусть количество частиц газа А в этом объеме, выраженное числом г-мол., будет  $a$ , а количество частиц вещества В, выраженное числом г-мол., будет  $b$ .

Представим теперь в этом объеме некоторый участок  $\Delta V$ , объем которого той же, примерно, величины, как и объем молекулы.

В этих условиях вероятность того, что частица А попадет в участок  $\Delta V$ , будет пропорциональна  $a$  и обратно пропорциональна  $V$ , т. е.  $B_A = a/V$ ; вероятность того, что в тот же участок попадет частица В, будет  $B_B = b/V$ .

Следовательно вероятность того, что в участок одновременно попадут частицы А и В, будет:

$$B = B_A \cdot B_B = \frac{ab}{V^2}.$$

Если при этом вещества А и В реагируют друг с другом и количество частиц  $a$  и  $b$  уменьшается на  $x$ , то

$$B = \frac{(a-x)(b-x)}{V^2}.$$

При этом, если процесс идет до конца, мы будем иметь необратимую реакцию.

Но  $a/V$  или  $\frac{a-x}{V}$  представляют собою концентрацию  $C$ . Следовательно:

$$\frac{dC}{dt} = KC_1 C_2,$$

или

$$\frac{d \frac{x}{V}}{dt} = K \frac{(a-x)(b-x)}{V^2},$$

или

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{1}{V} (a-x)(b-x).$$



II. Некоторые основные положения химической кинетики  
 Отсюда вытекает ряд законностей, определяющих собою природу химической реакции.

Интегрируя уравнение

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)(b-x)}{V},$$

мы получим

$$t = \frac{V}{K(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

и при интегрировании

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x), \quad t = \frac{1}{K} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Таким образом

1) скорость химической реакции определяется тем временем, которое надо затратить для доведения процесса до определенной степени завершения;

2) скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации и обратно пропорциональна объему в степени порядка реакции минус единица;

3) производительность различных установок можно сравнивать лишь при равной степени завершения реакции, т. е. лишь при определенном проценте выхода; так, нельзя делать суждения о производительности установок в целом на основании лишь головной ее части (ошибки Шульц,<sup>1</sup> Лунге,<sup>2</sup> Берль,<sup>3</sup> в особенности Берль);

4) производительность единицы объема установки пропорциональна концентрации или обратно пропорциональна объему в степени порядка реакции;

5) судить о порядке процесса нельзя на основании начального небольшого отрезка кривой, выражающей во времени изменение концентрации реагирующих веществ (ошибка Кузьминых<sup>4</sup>);

6) при изучении зависимости скорости процесса от давления нельзя, изменяя давление и скорость течения газа, игнорировать степень завершения процесса (ошибка Берль).

Возможны и другие ошибки; например, Кузьминых<sup>5</sup> для реакции контактного окисления сернистого газа, согласно теории Боденштейна и Финка,<sup>6</sup> приводит уравнение вида:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)}{\sqrt{x}}$$

и делает вывод (напечатанный разрядкой), что с повышением или понижением крепости газа в  $n$  раз скорость реакции при одной и той же температуре возрастает или понижается в  $\sqrt{n}$ .

Лучше писать уравнение так:

$$\frac{d \frac{x}{V}}{dt} = \frac{K(a-x)V^{1/2}}{Vx^{1/2}}.$$

Отсюда легко получить зависимость:

$$\frac{dx}{dt} = KV^{1/2} \left( \frac{a-x}{\sqrt{x}} \right).$$

Следовательно, скорость реакции пропорциональна концентрации в степени порядка реакции минус единица, так как

$$(\frac{1}{2} - 1) = -\frac{1}{2} \text{ (минус половина),}$$

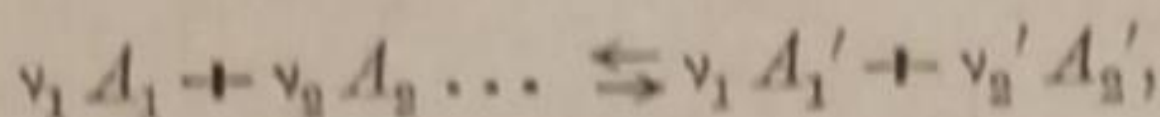
или проводимость пропорциональна концентрации в степени порядка реакции, т. е.

плюс  $1/2$ .

Как мы видим, как раз пропорциональность обратна тому, что подчеркивается разрядкой Кузьминых. Того же характера ошибку делает Малин<sup>6</sup> в своей книге.

### III. Кажущийся и истинный порядок реакции

Предположим, что мы имеем обратимую реакцию



где

$$\nu_1, \nu_2 \dots \nu_1', \nu_2',$$

выражают число молекул, которые вступают во взаимодействие.

Так, в реакции  $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_1' = 2.$$

Пусть  $C$  выражает результат деления концентрации данного вещества на его величину  $V$ . Тогда мы можем выразить скорость нашей обратимой реакции через

$$U = K_1 C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots - K_2 C_1'^{\nu_1'} C_2'^{\nu_2'} \dots$$

Для процесса образования водистого водорода это уравнение будет иметь вид:

$$U = K_1 C_{H_2} C_{J_2} - K_2 C_{HJ}^2$$

и, если  $U = 0$ , то

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} C_{J_2}} = K.$$

Опыт полностью отвечает этим нашим представлениям о механизме реакции как в отношении к скорости реакции, так и в отношении равновесия.

А этот механизм отвечает, в свою очередь, требованиям кинетической теории в той форме, как мы это осветили выше.

Как мы видим, показатели степеней, с которыми концентрации входят в уравнение, равны столько молекулам данного вещества, сколько их должно собраться в участке  $\Delta V$  для того, чтобы мог произойти процесс.

Совершенно понятно, что в данном участке может собраться лишь целое число молекул.

Итак, наша формула скорости реакции образования водистого водорода отражает полностью механизм процесса, и поэтому порядок реакции, выраженный этой формулой, отвечает истинному порядку реакции.

Истинный порядок реакции могут выражать только целые числа.

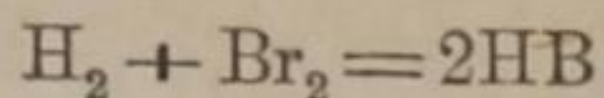
Как это показал Сабатье с тремя различными катализаторами, уксусно-этиловый эфир разлагается по трем различным уравнениям.

Это показывает, что процесс одновременно может разворачиваться по разным путям. Таким образом какой-нибудь химический процесс может слагаться из ряда реакций, протекающих с различной скоростью.

Если бы одна из реакций, которая является необходимой для завершения какого-либо процесса, протекала несравненно медленнее остальных, то скорость этой реакции определяла бы и скорость процесса. Порядок такой реакции был бы порядком всего процесса. Так, если при соударении двух частиц ангидрида азотной кислоты образуется возбужденная, неустойчивая молекула и если время образования возбужденной молекулы меньше, чем время, необхо-

димое для распада возбужденной молекулы, то реакция распада ангидрида азотной кислоты будет реакцией первого порядка.

Наконец, в данном процессе скорость одной реакции может налагаться на скорость другой, в результате при подсчете процесса придется пользоваться уравнением дробного порядка. Например, образование бромистого водорода

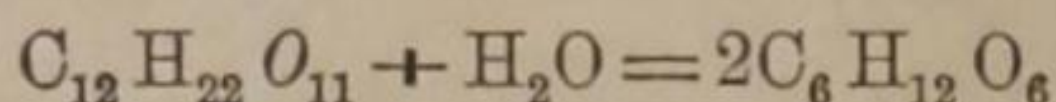


по Боденштейну и Линду выражается уравнением

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{K[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{C + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Вот такие уравнения, отражающие суммарный характер явления, будут уравнениями реакции „кажущегося“ порядка.

Точно так же реакция, где реагирует несколько веществ, часть которых находится в значительном избытке, будет выражаться уравнением реакции кажущегося порядка. Например, реакция:



при избытке воды будет реакцией кажущегося первого порядка.

Хотя для технических целей и необходимо выяснить истинный механизм всех реакций, но для подсчета явлений приходится пользоваться уравнением кажущегося порядка; при этом чем сложнее явление, тем менее точным, тем более приблизительным будет метод подсчета.

#### IV. Дальнейшие выводы из кинетической теории

Как мы это осветили выше, кинетическая теория предполагает, что соударяющиеся частицы как чистого газа, так и смеси ведут себя как абсолютно упругие шарики. В этих условиях, конечно, не может произойти никакой химической реакции.

Однако мы знаем, что те же молекулы, которые казались совершенно инертными друг к другу, при передаче им, этим молекулам, какой-нибудь энергии — лучистой, тепловой или какой-либо иной — приобретали способность реагировать друг с другом.

Молекулы, приобретшие такое количество энергии, что сделались способными вступить во взаимодействие, носят название активных молекул.

Согласно закону Максвелла при данной температуре частицы газа могут иметь самую разнообразную скорость.

В связи с этим увеличиваются и энергия молекул и число активных молекул  $N_0$  по уравнению:

$$N_1 = N_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $N_0$  — все количество молекул, т. е. авогадрово число,  $E$  — энергия молекул,  $T$  — температура, а  $R$  — газовая константа.

#### V. Гетерогенные химические процессы

Для понимания нитрозного процесса большое значение имеет изучение процесса абсорбции какого-либо газа, входящего в состав физической смеси при помощи жидкой фазы с последующими реакциями в жидкой фазе. Этот процесс также освещается кинетической теорией.

В тех случаях, когда в жидкой фазе химические процессы протекают очень быстро, то можно признать, что скорость такого процесса в целом определяется скоростью диффузии как явления, протекающего очень медленно.

Для подсчета скорости диффузии можно воспользоваться законом Фика, который выражается так:

$$dn = DF \frac{dC}{dl} dt.$$

Здесь  $dn$  — количество продиффундировавшего вещества;  
 $F$  — поверхность, через которую совершается диффузия;  
 $dC$  — градиент изменения концентрации по некоторой длине  $l$ ;  
 $t$  — время.

Принимая за основу теорию двойного слоя Люиса и Уитмена, мы получим:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D_g F}{\delta_g} (p_g - p_i) = \frac{D_l F}{\delta_l} (C_i - C_l),$$

где  $p_g$  и  $p_i$  — парциальные давления по обе стороны газовой пленки, а  $C_i$  и  $C_l$  — концентрации для жидкой пленки.

В этом уравнении Люиса  $\frac{C_i - C_l}{\delta_l}$  или  $\frac{p_g - p_i}{\delta_g}$  отвечает  $\frac{dC}{dl}$  уравнению Фика.

Если исходить из скоростей диффузии в газовой и жидкой фазе и учесть толщину пленок, то  $\frac{D_g \delta_l}{D_l \delta_g}$  можно приблизительно приравнять  $\frac{1}{50}$ , т. е. процесс диффузии в жидкой пленке должен протекать, примерно, раз в пятьдесят медленнее, чем в газовой.<sup>10</sup>

Как мы видим, жидкая пленка должна несравненно сильнее тормозить процесс, чем газовая.

Далее, исходя из теории Люиса, легко можно получить нижеследующую формулу (здесь  $a$  — начальное количество абсорбируемого газа,  $V_r$  и  $V_x$  — объемы газа и жидкости):

$$t = \frac{V_r}{F \cdot K_{нар}} \cdot 2.3 \lg \frac{a}{a - \frac{V_r - V_x}{V_x} x}.$$

Как мы видим, только при очень большом  $V_x$  можно продвинуть далеко вперед процесс при параллельном движении фаз. Процесс при противотоке мы разберем ниже.

## VI. Нитрозный процесс с точки зрения кинетической теории

### Скорость процесса окисления сернистого газа<sup>1</sup>

Как известно, в настоящее время практическое применение нитрозного способа выражается в камерном и башенном процессах. Как в том, так и в другом случае первостепенную роль играют реакции в газовой фазе.

Для того чтобы разобраться в основных реакциях нитрозного процесса, работа камер представляет собой наиболее выгодные условия.

Здесь мы как будто имеем большую лабораторную установку.

Нами собран обширный опытный материал, относящийся к нитроному процессу, и здесь мы можем сообщить в самой краткой форме лишь выводы из всего добытого опыта, собранного Лунге, другими иностранцами и советскими авторами, а равно и нами лично.

Если всегда бывает необходимо пользоваться при решении каких-либо вопросов методом исключения, то тем более этим методом приходится пользоваться в нашем случае.

Все процессы, протекающие в камерах, тесно связаны друг с другом.

- 1) Скорость окисления сернистого газа зависит от концентрации окислов азота, но не только от концентрации, но и от степени их окисления.
- 2) Степень окисления окислов азота изменяется со скоростью, которая зависит от скорости окисления окислов азота.
- 3) Все эти процессы влияют на температуру внутри камер.
- 4) На температуру внутри камер также влияют процессы вблизи свинцовых стенок.
- 5) На процессы вблизи стенок влияют процессы внутри камер, свойство стенок, условия среды, окружающей камерную систему.
- 6) Все это влияет на температуру внутри камер, а температура внутри камер, в свою очередь, влияет как на процесс окисления сернистого газа, повышая его скорость, так и на процессы окисления окислов азота, понижая скорость окисления окислов азота.

Опираясь на эти соображения и пользуясь опытными данными Лунге и Неф<sup>2</sup> и А. Реттера,<sup>12</sup> мы, выполнив соответствующую обработку, получили нижеследующие результаты.

Найденная нами зависимость получилась в виде уравнения:

$$\lg K = \frac{-2000}{T} + 5.12,$$

что отвечает формуле:

$$K = C_1 e^{-\frac{F}{RT}}$$

[см. (V)]; это установлено в пределах между

$$T = 299^\circ \text{ и } T = 323^\circ \text{ К.}^{13}$$

Здесь  $T$  есть „средняя естественная температура“.

Скорость реакции между 100 и 150° можно считать постоянной (Везер).<sup>14</sup>

Величину „средней естественной температуры“ приблизительно можно подсчитать по формуле:

$$T = \frac{T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}}}{2} - 15,$$

где  $T_{\text{нач}}$  — температура газов, входящих в первую камеру,  $T_{\text{кон}}$  — температура газов, выходящих из последней камеры.

## VII. Нитрозный процесс с точки зрения кинетической теории

Скорость процесса окисления сернистого газа<sup>2</sup>

Скорость процесса окисления сернистого газа в газовой фазе пропорциональна в каждый данный момент концентрации азотноватого ангидрида. Другими словами, процесс происходит согласно нижеследующим трем уравнениям:

- 1)  $2(\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO});$
- 2)  $2(\text{SO}_3 + n \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot m \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2(n+1) \text{H}_2\text{SO}_4 (m-1) \text{H}_2\text{O};$
- 3)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2.$

Мы предполагаем, что в газовой фазе процесс идет через образование серного ангидрида.

В 1909 г нами были приведены первые доказательства того, что действительно процесс идет через образование серного ангидрида. Позднее тем же

методом этот вопрос был проверен и подтвержден при изучении процесса на заводе им. Войкова (Дегунинский) в 1925, 1926 и 1927 гг.<sup>11, 15, 16</sup>

Кроме того, наличие серного ангидрида в газах камер сернокислотной установки было доказано нами на основании сотен исследований двумя методами при изучении нитрозного процесса на заводах Константиновском и Полевском, именно:

Второй метод вытекает из сотен анализов газов из башни Гловера и камер и выражается формулой:

$$X\% = q\% - (P\% + S\%),$$

где  $q$  — процент кислых газов по Орса,\*  $P$  — процент сернистого газа по Рашигу,  $S$  — процент окислов азота,  $X$  — процент серного ангидрида.

Третий метод удобен для газов, оставляющих башню Гловера, так как в этих газах мало азотного ангидрида.

В этом случае газ из башни Гловера направляется по двум трубкам — короткой около 1 м длины и длинной в 5,5 м, причем последняя соединяется U-образной трубкой, содержащей стеклянную вату.

В U-образную трубку вводится 2—3 капли нитрозы. В газах имелось, примерно, 0,1%  $\text{NO}_2$ . Однако разница в процентах кислых газов по Орса короткой и длинной трубок измерялась, примерно, в 1%.

Четвертый метод — лабораторный, когда на стенках колбы получались в виде морозных узоров кристаллы, которые плавилась при легком нагревании.

Позднее наличие серного ангидрида подтверждено работой Кузьминых<sup>4</sup> и косвенно работами Биттерли<sup>17</sup> и Везера.<sup>14</sup>

Признавая вполне вероятным, что основные реакции (1) камерного процесса развиваются по вышеприведенным формулам, и учитывая, что концентрация  $\text{NO}$ , возобновляется по формуле (3), мы в наших подсчетах исходим из средней концентрации ( $\text{NO}_2$ ) за все время процесса, которую выражаем через  $C$ , и для скорости процесса пользуемся дифференциальным уравнением первого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = KC(a-x),$$

где  $a$  мы можем принять за 100%.

Таким образом мы получаем уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{KC} 2.3 \lg \frac{100}{100-x}. \quad (1)$$

Приблизительно  $C = \frac{B\%}{3}$ , если мы через  $B\%$  выразим общую объемную концентрацию окислов азота. В нашем случае мы подсчитываем процесс по уравнению кажущегося порядка.

В жидкой фазе процесс окисления сернистого газа происходит не за счет кислорода, растворенного в жидкой фазе, а за счет азотноватого ангидрида, количество которого пополняется из газовой фазы.

а) Грэр показал, что при пропускании газа из башни Гловера через серную кислоту с 60% моногидрата при содержании в ней 1 г азотной кислоты на литр и при содержании в газе более 8% сернистого ангидрида, согласно закону действия масс, при низких температурах проходит медленное окисление сернистого ангидрида.<sup>17</sup>

б) При содержании сернистого газа меньше чем 8% восстанавливается серная кислота и тем сильнее, чем в газе меньше сернистого ангидрида.

в) При 90° процесс окисления сернистого газа протекает медленно даже при концентрации сернистого ангидрида более чем 8,5%.

\* Величины  $q\%$ ,  $P\%$ ,  $S\%$ , суть средние величины из нескольких десятков анализов.

г) При температуре  $100^\circ$  и выше при  $5,5\%$  сернистого ангидрида концентрация его повышается даже до  $7,48\%$  т. е. увеличивается на  $2\%$  т. е.  $36\%$  от начальной концентрации.

Форер показывал, что газ состава  $2,98\%$   $\text{SO}_2$ ,  $7,82\%$   $\text{O}_2$ ,  $0,85\%$   $\text{NO}$ ,  $8,92\%$   $\text{H}_2\text{O}$  и  $79,38\%$   $\text{N}_2$  почти нацело восстанавливает 1 мл серной кислоты  $53,4^\circ$  ( $67,3\%$  моногидрата), причем образуется  $7,06\%$  нитрозисерной кислоты. Так же разлагается серная кислота, содержащая  $92,4\%$  моногидрата.<sup>19</sup>

В газовой фазе равновесие сдвигается в сторону образования серной кислоты и азотистого ангидрида, в жидкой — в сторону нитрозосерной кислоты и сернистого газа.

В жидкой фазе окислы азота склонны окисляться не за счет кислорода воздуха, а за счет серной кислоты.

Процесс окисления в жидкой фазе со скоростью, имеющей практическое значение, может происходить в серной кислоте крепостью в  $60^\circ \text{Bd}$  и меньше при помощи растворенного в ней азотистого ангидрида, количество которого пополняется из газовой фазы при окислении в ней окиси азота.

Совершенно очевидно, что скорость процесса окисления сернистого газа при посредстве кислорода воздуха должна быть в газовой фазе всегда больше чем в жидкой.

Как нами было доложено на Всесоюзной Конференции по серной кислоте и сере в 1:32 г., скорость процесса окисления для нитрозы в  $60^\circ \text{Bd}$  (и ниже) раз в 2—3 меньше, чем в газовой фазе.

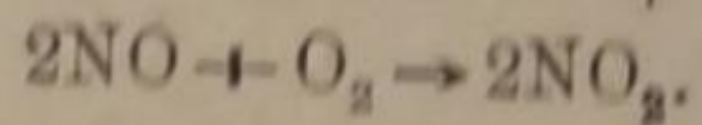
Для нитрозы крепостью купоросного масла скорость окисления сернистого газа можно считать равной нулю.

Однако в башенном процессе не всегда может быть выгодно переносить процесс из жидкой в газовую фазу. Большое количество окислов азота в газах может затруднить работу башен Гей-Люссака.

### VIII. Нитрозный процесс с точки зрения кинетической теории.

Скорость процесса окисления окислов азота<sup>20</sup>

Третья ревизия нашей схемы была изучена Боденштейном, и было установлено, что как кажущийся, так и истинный порядок реакции отвечает формуле



Как мы видим, в этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации в степени порядка реакции минус единица.

Однако при работе камерной системы как в настоящее время, так и во время Лунге условия были таковы, что приходится воспользоваться своими собственными уравнениями и своими собственными константами.

Особенность обстановки заключалась в том, что средняя концентрация кислорода была  $9\%$  и изменение этой концентрации под влиянием окисления окислов азота было порядка менее  $0,1\%$  т. е. около  $1\%$  от средней концентрации кислорода.

Таким образом концентрацию кислорода мы могли принять за величину постоянную.

Дифференциальное уравнение получилось вида

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{1}{V} b(c-x)^2 \quad (2)$$

и

$$t = \frac{VX}{K_2 - b \cdot c(c-X)} \quad (3)$$

Таким образом мы получим уравнение кажущегося порядка, именно второго.

Но это не самое важное — самое важное заключается в том, что изученное Боденштейном окисление окиси азота кислородом происходит в отсутствие других процессов, которые могут влиять на скорость этого процесса.

В камерном же процессе скорость окисления окиси азота тормозится сернистым газом, который окисляется за счет  $\text{NO}_2$ .

Мало того, концентрация  $\text{NO}_2$  в начале процесса была  $0.034\%$ . Процесс окисления окиси азота, при общей концентрации окислов азота в  $0.310\%$ , вплоть до условий, когда  $(\text{NO}_2) = (\text{NO})$ , совершался в течение 200 мин., причем за это же время успевало окисляться  $6.57\%$  сернистого газа.

Как мы видим, за это время данное количество ( $0.034\%$ )  $\text{NO}_2$  не только окислило  $6.57\%$  сернистого газа, обернувшись таким образом, отдавая и получая кислород 193 раза, но и подняло свою концентрацию до  $0.155\%$ .

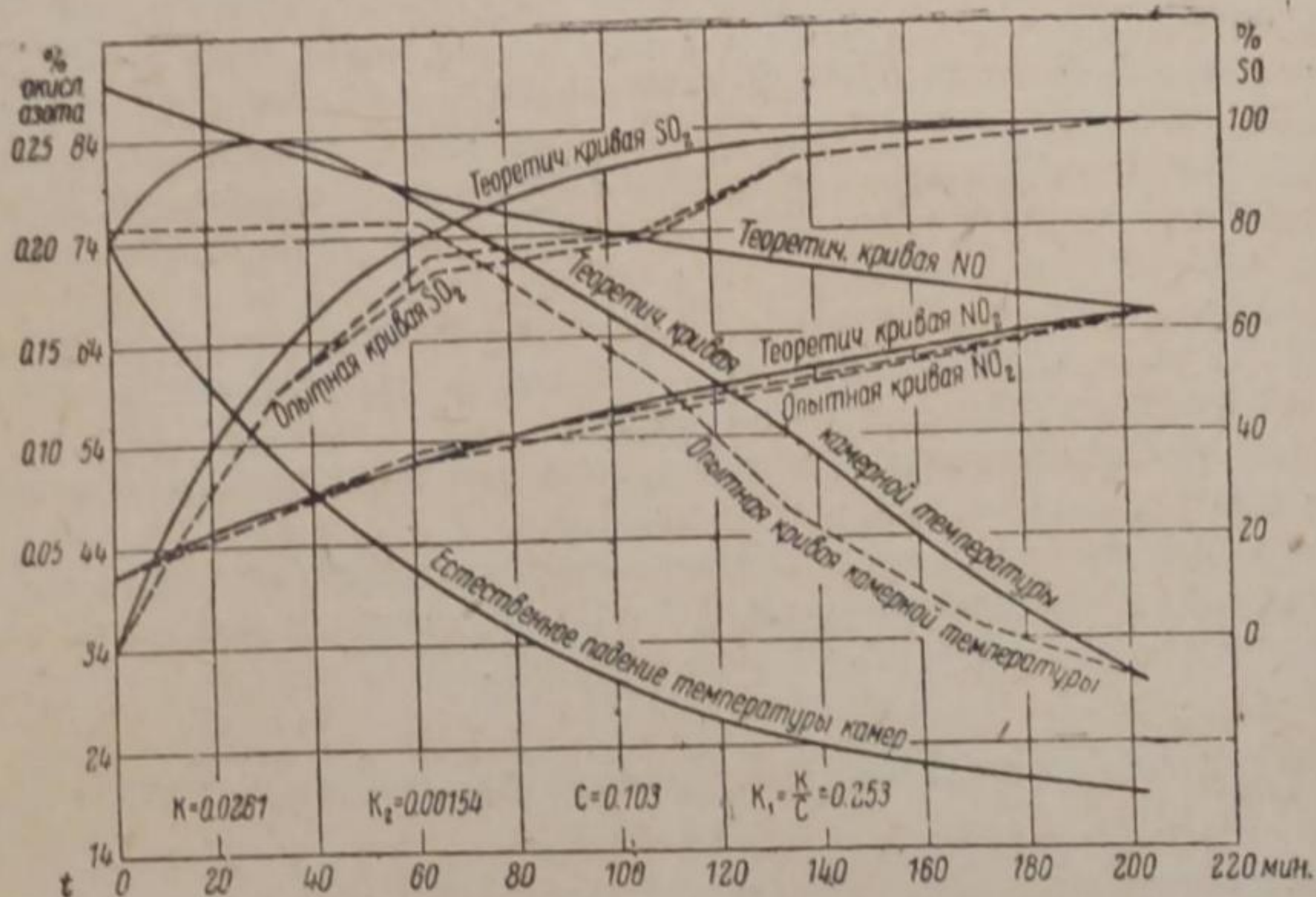


Рис. 1.

Таким образом мы имеем сложный процесс, в котором одна реакция налагается на другую, т. е. мы имеем реакцию, уравнение которой может быть только уравнением кажущегося порядка.

В результате для этого процесса мы получаем уравнение вида (3).

Здесь следует отметить еще следующий интересный факт. Как мы отметили выше, скорость реакции окисления окиси азота убывает при повышении температуры.

В нашем же случае скорость окисления окиси азота связана со скоростью окисления сернистого газа, причем последняя скорость с повышением температуры растет. Вследствие этого в каждый данный момент растет концентрация окиси азота. Скорость же окисления окиси азота пропорциональна квадрату половины этой концентрации.\*

Как мы видим, нам следует ожидать, что константа скорости уравнения в нашем случае должна расти с повышением температуры.

Опыт подтверждает эти предположения, и в пределах между  $299^\circ \text{K}$  и  $323^\circ \text{K}$  зависимость константы скорости от средней „естественной“ температуры выражается формулой:

$$2.3 \lg K_2 = \frac{-3500}{T} + 4.78. \quad (4)$$

\* В данном случае, т. е. при передаче окиси азота кислорода сернистому газу, степень завершения процесса окисления окиси азота не имеет значения, но имеет значение лишь количество окислов азота, которое окисляется в секунду.



Для константы окисления сернистого газа, как было указано,

$$2.3 \lg K = \frac{-2000}{T} + 5.12. \quad (5)$$

Все это подсчитано на основании всех примеров, опубликованных Лунге и Неф,<sup>2</sup> и всех примеров, опубликованных Реттером;<sup>12</sup> например, результаты обработки опытного материала Лунге и Неф помещены на рис. 1.

Для опытных данных Реттера, например, мы имеем для температуры газов, выходящих из камер:

По данным опыта	По теоретич. подсчету
41° C	40° C
28—30° C	28° C

Подробнее все это изложено в нашей работе 1909 г.<sup>13</sup>

#### IX. Нитрозный процесс с точки зрения кинетической теории. Абсорбция окислов азота<sup>4</sup>

Выше в (VI) мы познакомились с процессом абсорбции газа жидкостью и осветили его с точки зрения теории Льюиса. Мы показали, что при параллельном движении фаз мы можем в значительном проценте извлечь из смеси газов какую-нибудь ее часть лишь в том случае, если мы воспользуемся большим избытком жидкости.

Какова же будет особенность процесса абсорбции, если мы будем применять противоток одной фазы по отношению к другой.

Исходя из теории Льюиса, мы получим нижеследующую зависимость:

$$t = \frac{V}{FK_r} 2.3 \lg \left| \frac{a - \frac{bV_r}{V_{\text{ж}}}}{a - \frac{bV_r}{V_{\text{ж}}} - x} \right|.$$

Формула показывает, что, с одной стороны, при противотоке уменьшается величина  $K_r$ . С другой стороны, степень извлечения газа из смеси в первую очередь зависит от  $\frac{b}{V_{\text{ж}}}$  ( $b$  — начальная концентрация поглощаемого из газа вещества в жидкости).

Для нитрозы, полученной из купоросного масла, все это имеет малое значение, и потому процесс должен пойти гладко. В камерных установках абсорбция осуществляется обычно противотоком и при помощи Gloverовой кислоты.

Следовательно, для камерных установок мы можем считать  $b = 0$ , и таким образом  $\frac{bV_r}{V_{\text{ж}}} = 0$ .

Итак, мы можем воспользоваться формулой:

$$[Kft = 2.3 \lg \frac{100}{100 - x}. \quad (6)$$

Принимая во внимание то, на что было указано в (VI), нам следует помнить:

1. Скорость абсорбции зависит от  $\delta g$ , т. е. от скорости движения и перемешивания газовой фазы.

2. Несравненно больше скорость абсорбции зависит от  $\delta l$ , т. е. от скорости движения и перемешивания жидкой фазы.

Все это имеет особенное значение для абсорбции окислов азота, так как

1) коэффициент внутреннего трения серной кислоты не мал;  
2) коэффициент трения серной кислоты при растворении в ней окислов азота сильно возрастает;

3) около той поверхности, которая отделяет газовую фазу от жидкой, где имеется концентрация  $C_i$ , вследствие того, что  $C_i$  гораздо больше  $C_b$ , коэффициент трения особенно велик;

4) так как серная кислота около поверхности раздела всегда имеет избыток окиси азота над  $\text{NO}_2$  и так как равное количество этих веществ образует с серной кислотой нитрозилсерную кислоту, то скорость абсорбции определяется скоростью растворения  $\text{NO}_2$ ;

5) особенность вопроса абсорбции окислов азота заключается в том, что чем выше производительность установки, чем больше надо абсорбировать окислов азота, тем меньший процент окислов азота от всего их количества можно терять с уходящими газами;

6) наивыгоднейшие условия абсорбции получаются, когда  $(\text{NO}_2) = (\text{NO})$  (рис. 2).

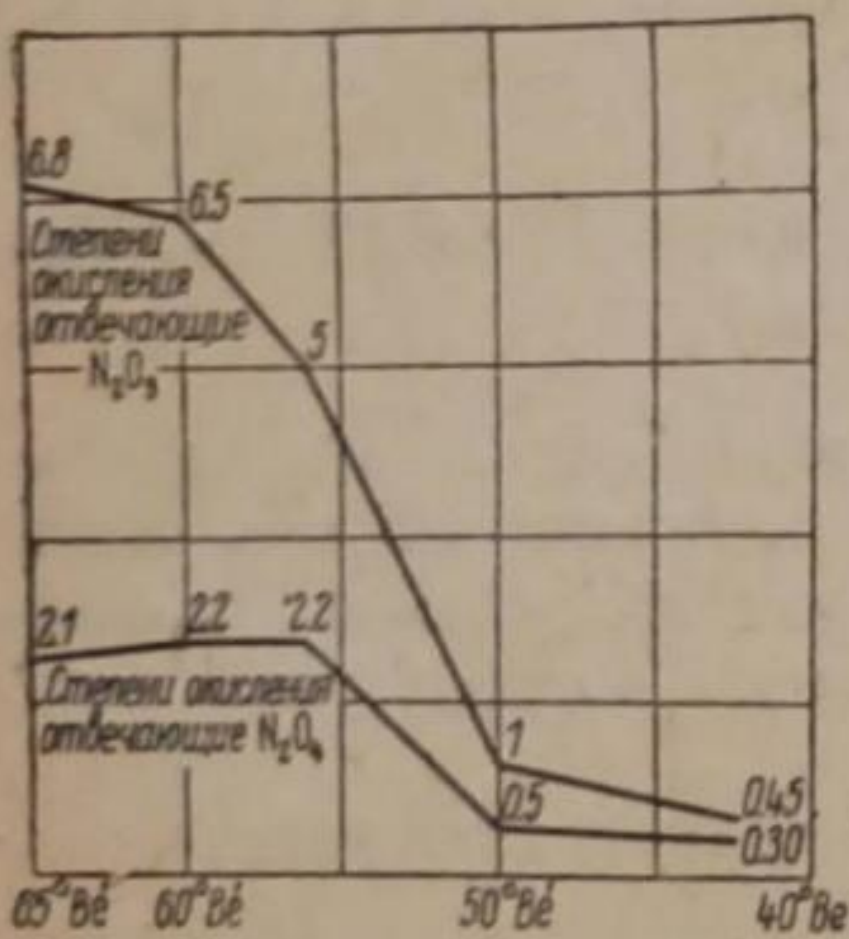


Рис. 2. Количество поглощенных окислов азота.

## X. Нитрозный процесс с точки зрения кинетической теории

Количественная связь между концентрацией и количеством действующего катализатора

Пусть мы имеем в каком-нибудь растворе, жидком или газообразном, некоторую концентрацию каталитически действующего вещества.

Предположим, что скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора  $C$  в степени  $x$ , т. е. пропорциональна  $C^x$ .

Разберемся теперь в вопросе о том, какая будет зависимость между количеством катализатора и производительностью установки.

Представим себе, что мы имеем некоторый сосуд, через который мы непрерывно пропускаем какую-нибудь однородную среду, газ или жидкость, в которой растворено какое-нибудь вещество, концентрация которого в этой среде равняется  $C = \frac{q}{V}$ , где  $q$  — некоторое весовое количество растворенного вещества.

Если мы пропустим через наш сосуд объем  $V$  данной среды газа или жидкости, то количество прошедшего через сосуд растворенного вещества будет  $\frac{q}{V} \cdot V = q$ .

Если же концентрация будет в  $a$  раз больше, то и вещества будет пропущено в  $a$  раз больше, т. е.  $aq$ .

Предположим теперь, что это наше вещество и есть катализатор, причем скорость реакции пропорциональна концентрации этого катализатора. Но скорость реакции обратно пропорциональна времени, необходимому для доведения данной реакции до определенной степени завершения.

Следовательно, если скорость реакции пропорциональна катализатору, то при ее увеличении в  $a$  раз количество пропущенной через сосуд среды увеличится в  $a$  раз. Таким образом количество прореагированного вещества увеличится в  $a$  раз. Количество же прошедшего через сосуд катализатора увеличится в  $a$  раз потому, что мы увеличим его концентрацию в  $a$  раз и еще в  $a$  раз потому, что увеличится количество прошедшей через сосуд среды в  $a$  раз, а следовательно, всего увеличится в  $a^2$  раз.

Применяя этот вывод к камерному процессу и обозначая производительность установки через  $A$ , а количество подаваемых окислов азота через  $D$ , мы должны отметить, что если, например, мы количество окислов азота увеличим в 100 раз, то производительность увеличится лишь в 10 раз, т. е.

$$D^{1+1} = D^{1/2} = \text{const. } A;$$

это для того случая, когда для  $C^x$   $x=1$ .

Для  $x=2$  мы получим:

$$D^{2+1} = D^{2/3} = \text{const. } A;$$

для  $x=3$ :

$$D^{3+1} = D^{3/4} = \text{const. } A;$$

для  $x=\infty$ :

$$D^{\infty+1} = D = \text{const. } A.$$

Применительно к нитрозному процессу для случая, когда  $x=1$ , настоящая зависимость приводит к формулам:

$$D_M = 0.3 \left( \frac{A}{\text{SO}_2\%}_M \right)^2 \quad \text{и} \quad D_1 = 0.3 \left( \frac{A}{\text{SO}_2} \right)^2,$$

где  $M$  обозначает объем пустого пространства в куб. метрах,  $A$  — производительность 1 м<sup>3</sup> в килограммах моногидрата серной кислоты.

Далее:

$$t = 64 \frac{\text{SO}_2\%}{A}.$$

Обращаем внимание, что время относится к объему газа при нормальных условиях.

#### XI. Нитрозный процесс. Подсчет башни Гей-Люссака

Как в (IX, 4) было выяснено, подсчет скорости абсорбции окислов азота для камерного процесса можно выполнить по формуле:

$$Kft = 2.3 \lg \frac{100}{100-x} = 2.3 \lg \frac{a}{a-x}.$$

Подсчитаем этот объем для того условия, когда скорость процесса окисления сернистого газа пропорциональна концентрации окислов азота в первой степени, т. е.  $x$  степень равна 1.

Тогда мы можем написать:

$$D_M = 0.3 \left( \frac{A}{\text{SO}_2\%}_M \right)^2 M. \quad (7)$$

Если мы теперь допустим, что процесс ведется так, что потеря азотной кислоты в процессе равна 1% получаемого моногидрата, то  $(a-x) = \frac{AM}{100}$ .

Если же мы будем допускать потребление  $a$  процентов, то

$$a-x = \frac{aAM}{100}.$$

Следовательно:

$$Kft = 2.3 \lg \frac{0.3 \left( \frac{A}{\text{SO}_2\%}_M \right)^2}{aAM}. \quad (8)$$

Таким образом для этого случая мы будем иметь формулу:

$$K_1 f_1 t_1 = 2.3 \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{SO_2^0/\%} \right)^2 \frac{1}{\alpha_1} A_1 100 \right\};$$

для другого:

$$K_2 f_2 t_2 = 2.3 \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{SO_2^0/\%} \right)^2 \frac{1}{\alpha_2} A_2 100 \right\}.$$

При условии, что  $f_1 = f_2$ ,  $t_1$  и  $t_2$  будут пропорциональны объему башни Гей-Люссака или проценту от объема всей установки, так как для того, чтобы перейти от нашей формулы к объему, выраженному в куб. метрах, надо учесть  $M$ , которое выпало из уравнения.

Следовательно:

$$\frac{N_2^0/\%}{N_1^0/\%} = \frac{K f t_1}{K f t_2} = \frac{A_2 \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{SO_2^0/\%} \right)^2 \frac{1}{\alpha_2} A_2 100 \right\}}{A_1 \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{SO_2^0/\%} \right)^2 \frac{1}{\alpha_1} A_1 100 \right\}}.$$

Принимая  $\alpha = 1$  и пользуясь данными технического опыта, мы будем исходить для производительности  $A = 5$  кг из  $N_1^0/\% = 2.3^0/\%$ .

В результате для камерной системы мы получим:

$$\{N^0/\% = A \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{SO_2^0/\%} \right) A^{1/\alpha} 100 \right\} 1.15. \quad \bullet \quad (9)$$

Объем башни Гловера принимается равным половине башни Гей-Люссака:

$$N_{\text{Глов.}}^0/\% = \frac{1}{2} N_{\text{Г.-Л.}}^0/\%.$$

Как мы видим, полученные формулы дают возможность подсчета камерной установки.

Однако не все в наших выводах пока обосновано в достаточной мере и далеко не все освещено в области природы изучаемого явления.

## ХII. Активация

В (V) мы отметили, что как с точки зрения кинетической теории, так и термодинамики зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением:

$$K = C e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Кинетическая теория указывает, что скорость реакции возрастает с числом молекул, обладающих более высокой энергией.

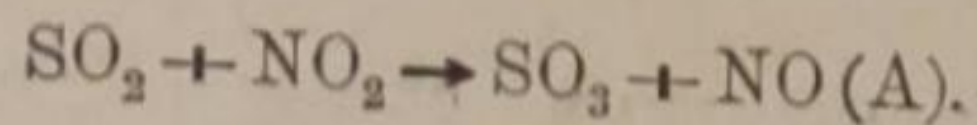
Но кинетическая теория не дает никакого объяснения необходимости повышения энергии для ускорения процесса.

Эта сторона дела еще не разработана вполне достаточно, однако надо упомянуть работы Резерфорда, Бора, Эйнштейна, Косселя, Люиса, Гейзенберга, Боденштейна, Франка, Лондона, Хиншельвуда, Семенова и др. Вопрос хорошо изложен в работах Кондратьева<sup>20, 24, 25</sup> и Семенова<sup>21, 22, 27, 28</sup>.

Здесь всего этого я могу коснуться лишь очень поверхностно. Новое в этой области заключается в том, что освещение вопроса о механизме и природе химической реакции связано с законоположениями, не только зависящими от концентраций и температур, но и от тех факторов, которые определяют состояние молекулы, внутреннее движение атомов, электронов, где время приобретает особенное значение.

Изменение в движении атомов внутри молекулы связано с кинетическим состоянием вещества; изменение в движении электронов — с поглощением и испусканием кванта лучистой энергии.

В данный момент нас интересуют азотноватый ангидрид, окись азота, сернистый газ и серный ангидрид. Именно нас интересует реакция:



Для такой реакции система должна перескочить через некоторый энергетический порог  $E$ , который и является теплотой активации.

По Семенову ускоряющее действие  $\text{NO}$  во многих окислительных реакциях особенно велико потому, что оно связано с образованием атома кислорода при диссоциации этой молекулы.

Однако уже при высушивании смеси газов купоросным маслом эта реакция, как это было выяснено в лаборатории физической химии Института им. Жданова, сильно замедляется.

При полном высушивании реакция, повидному, практически приостанавливается.

Как в 1926 г. показал Манхот,<sup>26</sup> только начиная с температуры  $160^\circ$ , наблюдается медленное взаимодействие.

Но могут быть такие условия, что достаточно лишь ничтожного толчка, т. е. небольшого количества свободных атомов кислорода для того, чтобы реакция окисления получила достаточную скорость.

Такого рода случаи прекрасно разъясняются теорией цепных реакций.

### ХIII. Цепные реакции и возникновение активации

Тем, кто желает ближе познакомиться с этим интересным вопросом, мы советуем обратиться или к книге Н. И. Семенова<sup>28</sup> или к его статье в журнале „Успехи химии“.<sup>23</sup>

„Можно утверждать, — говорит Семенов в своей работе, — что цепные реакции являются общим случаем химической кинетики, а классические моно- и бимолекулярные реакции — редким, частным случаем“.

Что касается нас, то мы не можем согласиться с акад. Семеновым (стр. 339 и 340<sup>23</sup>).

В области гетерогенного катализа можно отметить два пути возникновения катализа.

С одной стороны, можно предположить, что на твердом теле точками, вызывающими активацию, могут служить, как это предполагает Тейлор, выдвинутые в пространство атомы двухвалентные (углы), трехвалентные (углов) и пятивалентные (атомы пик). Такие атомы могут быть причиной возникновения активных центров в газовой массе и, таким образом, создавать развитие цепей для различных реакций. Далее, например, в области органической химии, повидному, имеет широкое значение так называемая мультиплетная адсорбция (мультиплетная теория Зелинского—Баландина). Кроме того, надо отметить, что процесс адсорбции связан с ориентацией молекул.

С другой стороны, энергия адсорбции, отражающаяся в теплоте адсорбции в сочетании с явлением ориентации молекул, может вызвать изменение энергии в этих молекулах настолько, что в тех или иных случаях они могут сделаться активными.

Наконец, тот энергетический горб, который необходимо преодолеть для осуществления химической реакции, определяет лишь степень вероятности того, что реакция произойдет.

Повышение степени активации молекул повышает и вероятность того, что реакция произойдет.

То или иное время пребывания молекул в ориентированном состоянии и в несколько повышенном энергетическом состоянии также повышает вероят-

ность процесса, так как вероятность перехода из одного состояния в другое является функцией времени.

#### XIV. Окисление сернистого ангидрида окислами азота не может быть цепной реакцией

Обратимся к тем обстоятельным опытным данным, которые имеются в работе Лунге и Неф.

Изучаемый этими авторами процесс протекал между температурами 75 и 29°. Общая средняя концентрация окислов азота равнялась 0.310 объемных процентов; начальная концентрация  $\text{NO}_2$  — 0.034%; конечная концентрация  $\text{NO}_2$  — 0.155; средняя концентрация кислорода — 9%.

Если теперь мы подсчитаем то время, которое необходимо, чтобы при температуре 90° концентрация  $\text{NO}_2$  от величины 0.034% поднялась до концентрации 0.155%, исходя из константы скорости Боденштейна, то окажется, что для этого понадобится около 300 сек., или 5 мин.

Таким образом за все время процесса окисления сернистого газа (200 мин.), извлекая из газа кислород для окисления  $\text{NO}_2$  с 0.034 до 0.155%, т. е. окисляя 0.1% окиси азота, а затем отдавая этот кислород сернистому газу, мы сможем всего окислить:

$$0.1 \times 40 = 4\%$$

Полностью же за время процесса окислилось 6.57% сернистого газа.

Однако, если мы учтем, что средняя температура была не 90°, а, примерно, 60°, то, изменяя соответственным образом константу скорости, мы получим около 6.0%.

Далее надо учесть, что в нитрозном процессе скорость передачи кислорода должна быть быстрее, потому что в каждый данный момент, когда  $\text{NO}_2$  передает свой кислород сернистому газу, в каждый момент концентрация окиси азота возрастает, что ведет к соответствующему ускорению процесса окисления и следующей передаче кислорода сернистому газу.

Как мы видим, количественные данные четко показывают, что не может быть речи о каком бы то ни было развитии цепи.

Можно было привести и другие доказательства, но мы полагаем, что вопрос и так вполне ясен.

Между тем даже там, где действительно можно применить цепную теорию, именно в тех вопросах, которые мы рассматривали выше, цепная теория освещала далеко не все то, с чем связаны эти вопросы.

Недаром Семенов<sup>22</sup> считает нужным подчеркнуть, что „установление механизма приходится вести с помощью более или менее основательных умозаключений... физика и химия не имеют... надежных прямых методов определения лабильных промежуточных продуктов“.

#### XV. Псевдо-гомогенный каталитический процесс, каталитическая поверхность и ее свойства

Исходя из того, на что мы обратили внимание еще в (XIV), можно признать, что поверхность, около которой имеется электростатическое поле, может адсорбировать молекулы тех или иных веществ, причем эти молекулы ориентируются на этой поверхности и под влиянием электростатического поля энергия этих молекул увеличивается.

Кроме того, как мы отметили, разность между энергией молекул и величиной энергетического горба, величиной, которую необходимо преодолеть для осуществления химической реакции, эта разность и определяет степень вероятности осуществления процесса.\*

\* Если энергия молекулы равна энергии горба, то вероятность равна единице.

Однако, чем больше время, в течение которого молекулы удерживаются в соответственно ориентированном положении, тем больше вероятия в осуществлении процесса.

Между тем нам известно, что такие молекулы, как молекула воды, с одной стороны, обладают способностью к ассоциации, с другой стороны — высоким, дипольным моментом.

Совершенно понятно, что такие молекулы легко могут образовать ядра, окруженные электростатическим полем достаточно высокого напряжения.

В нашей работе в 1927 г.<sup>11, 15</sup> нами было высказано следующее предположение: в нитрозном процессе имеются такие условия, в которых могут образовываться ядра из тончайших капель воды.

Если мы предположим, что диаметр таких ядер будет равняться  $10 \text{ \AA}$ , то при давлении пара в 10 мм Hg в 1 мл число ядер будет порядка  $10^{11}$  ядер. Поверхность же всех этих ядер будет порядка  $10^{-1} \text{ см}^2$ .

Литр газа в этом случае будет иметь поверхность в  $100 \text{ см}^2$ ; одному кубич. метру будет соответствовать, примерно, поверхность в  $10 \text{ м}^2$ .

В этом случае система представляла бы собой аэрозоль и производила бы впечатление газового состояния.

Ядра могут быть в несколько раз меньше — порядка  $2-3 \text{ \AA}$ ; это — с одной стороны, а давление паров воды в камерах, примерно, в три-четыре десятка миллиметров.

Таким образом поверхность ядер в кубическом метре камерных газов может достигать  $100-1000 \text{ м}^2$  в  $1 \text{ м}^3$ .

Теплота диссоциации  $\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{O}$  равна 71.5 б. кал.

Теплота диссоциации  $\text{SO}_3 = \text{O}_2 + \text{O} + 81$  б. кал. Дж. Дж. Томсон<sup>32</sup> полагает, что тончайшие капли воды (или другого вещества с сильным полем), к которым прикрепляются реагирующие друг с другом молекулы, могут в течение значительного времени удерживать ось дублетов этих молекул приблизительно на одной прямой, что поведет к протеканию реакции.

К веществам с сильным полем, кроме воды, еще относятся сернистый газ, аммиак, хлористый водород и др.

На заседании Фарадеевского общества<sup>33</sup> Лангмюр высказал ряд положений, из которых мы отметим следующие:

1. Устойчивые пленки мономолекулярны.
2. Силы, которые могут удерживать второй слой молекул, так слабы, что испарение происходит из этого второго слоя со скоростью весьма большей по сравнению со скоростью испарения из слоя, непосредственно примыкающего к твердой поверхности.
3. Если первый слой так или иначе образовался, тогда испарение практически прекращается, и последующие слои получаются легко.

Реакции могут происходить:

4. Путем взаимодействия молекул или атомов, адсорбированных и лежащих в соседней клетке.
5. Взаимодействовать могут молекулы адсорбированной клетки и атомы твердой поверхности.
6. Реакция может произойти в результате столкновения новой налетевшей молекулы с адсорбированной ранее.

Исходя из всех этих соображений, мы признаем возможным допустить следующий механизм процесса окисления сернистого газа азотноватым ангидридом в газовой фазе:

## XVI. Псевдо-гомогенный — каталитический процесс Реакция на поверхности водяных ядер

Нитрозный процесс в камерах согласно нашей точки зрения имеет следующий механизм.

В условиях камерного процесса образуется большое количество водяных ядер, величина которых изменяется от размера, близкого к молекуле, до величин, образующих видимый туман.

Таким образом, в нитрозном процессе газы образуют собой аэрозоль, насыщенность которого частицами изменяется в чрезвычайно широких пределах как для различных видоизменений процесса, так и за разный промежуток времени одного и того же процесса.

Эти ядра могут образовать значительную поверхность, размер которой может изменяться в широких пределах.

Вследствие того, что молекула сернистого газа обладает значительным электростатическим моментом, эти молекулы могут образовать цепочки, а потому на поверхности водяных капель сернистый газ может образовать слой более чем мономолекулярный.

Итак, в нитрозном процессе в газах образуются ядра воды, окруженные атмосферой из адсорбированных молекул сернистого газа.

В зависимости от условий мы можем обстановку разбить на три основных случая:

1. В газах имеется избыток водяных паров и относительно мало сернистого газа.

В этих условиях в подавляющем размере ядра воды окружены мономолекулярной пленкой сернистого газа.

Этот первый и единственный слой сернистого газа прочно прикреплен к ядрам.

2. В газах имеется такое относительное количество ядер и сернистого газа, что будут преобладать ядра с двумя слоями сернистого газа.

3. Обстановка такая, что преобладают ядра с тремя слоями сернистого газа. Первый слой сернистого газа, плотно прикрепляется к ядрам. Силы сцепления таковы, что почти не наблюдается испарения.

При атмосфере в два слоя имеется ясно выраженное равновесие из быстро испаряющихся и опять абсорбируемых молекул сернистого газа.

В третьем случае молекулы сернистого ангидрида удерживаются лишь на короткое время, образуя очень рыхлый слой.

Молекула  $\text{NO}_2$  при столкновении с атмосферой сернистого газа проникает в нее и отдает молекуле сернистого газа свой кислород.

Образовавшийся сернистый ангидрид, отрываясь от ядер, отдает им избыток своей энергии и в этом случае молекула не распадается под влиянием избытка полученной энергии.

Когда молекула  $\text{NO}_2$  сталкивается с ядром, окруженным двойным слоем, то возможны условия, при которых образовавшаяся молекула серного ангидрида не оторвется от ядра, причем эта молекула может позднее дать полеморфизованную молекулу сернистого ангидрида.

Наконец, когда молекула  $\text{NO}_2$  столкнется с ядром, окруженным одним слоем, не только молекулы  $\text{NO}_2$ , но и молекулы  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  могут тоже удерживаться ядром.

В этом случае образуется сложный комплекс кислородных соединений серы, азота и водорода, который, эволюционируя, или может разложиться туманом слабой серной кислоты, образованной при взаимодействии серного ангидрида с водой, или при недостатке воды — эволюционировать в сторону образования нитрозокислоты.

Конечно, нельзя отрицать возможности образования сложных комплексов и во втором случае.

К концу процесса надо ожидать, что в газах должны содержаться комплексы кислородных соединений водорода, азота и серы, приданая газу характер аэрозоля.

Всеизвестен туманный характер газа в намерах, но характер аэрозоля сохраняется и тогда, когда газы становятся прозрачными.

В работе Зауберлиха при получении серной кислоты в однобашенной системе, из газа, который выходил из абсорбирующей части прибора, внутри трубы отводящей этот газ, садился белый осадок, состоящий из кислородных соединений серы, азота и водорода.

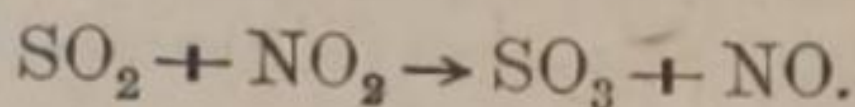
Можно таким образом отметить, что имеются указания опыта на реальное существование предполагаемых нами комплексов.



## XVII. Псевдогомогенный каталитический процесс

## Механизм окисления сернистого газа азотноватым ангидридом

Как мы предположили, процесс окисления сернистого газа на водяных ядрах происходит по уравнению:



Этот процесс мы рассматриваем так, что на катализаторе, именно на водяных ядрах окисляется сернистый газ.

Концентрацию  $\text{NO}_2$  мы рассматриваем как некоторый постоянный фактор, влияние которого приблизительно пропорционально средней концентрации  $\text{NO}_2$ ; под влиянием этого фактора на поверхности катализатора происходит окисление сернистого газа.

Когда мы имеем тройной слой, то молекула сернистого газа удерживается поверхностью слабо. В этом случае в уравнении

$$K_1 P_{\text{SO}_2} (1 - \sigma) = K_2 \sigma,$$

где  $\sigma$  определяет относительное время, в течение которого каталитическая поверхность удерживает абсорбируемую частицу газа; эта величина выразится формулой:

$$\sigma = \frac{K_1 P_{\text{SO}_2}}{K_2 + K_1 P_{\text{SO}_2}}.$$

Если  $\sigma$  мала, то это уравнение мы можем написать так:

$$K_1 P_{\text{SO}_2} = K_2 \sigma; \quad \sigma = \frac{K_1}{K_2} P_{\text{SO}_2}.$$

Следовательно, скорость реакции будет выражаться дифференциальным уравнением:

$$\frac{dP_{\text{SO}_2}}{dt} = KP_{\text{SO}_2}$$

и с другой стороны,  $K = K_1 P_{\text{NO}_2}$ .

В случае, если серный ангидрид адсорбируется средне, т. е. если мы имеем ядра с двойным слоем, скорость реакции будет выражаться формулой:

$$\frac{-dP_{\text{SO}_2}}{dt} = \frac{KP_{\text{SO}_2}}{1 + b_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}},$$

т. е. реакция будет протекать медленнее

В случае образования на ядрах мономолекулярного слоя адсорбироваться могут и сернистый ангидрид, и  $\text{NO}_2$ , и серный ангидрид.

Скорость реакции можно будет выразить через

$$\frac{-dP_{\text{SO}_2}}{dt} = KP_{\text{SO}_2} \frac{P_{\text{NO}_2}}{(1 + b_{\text{NO}_2} P_{\text{NO}_2})^2 (1 + b_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2})}$$

т. е. согласно предполагаемому нами механизму скорость реакции должна заметно падать при повышении вышеопределенной величины парциального давления паров воды.

Наша теория была впервые опубликована нами в конце 1926 г. и в начале 1927 г.<sup>14, 15</sup>

Позднее опубликованные в русском переводе данные работы Россиньоля,<sup>34</sup> в которой он провел свои опыты в аппарате из 7 камер, показали следующее изменение скорости реакции при избытке паров воды:

$$\begin{array}{cccc} 1\% \text{ H}_2\text{O} - & (1) 39.72, & (2) 43.93, & (3) 46.43, & (4) 48.93 \\ & (1) K = 0.07 & (2) K = 0.05, & (3) K = 0.03, & (4) K = 0.024. \end{array}$$

Как мы видим, результаты опытов были предсказаны теорией. С другой стороны, как нами, так и Биттерли<sup>17</sup> были получены опытные данные, которые нанесены на приложенной здесь диаграмме (рис. 3).

Как мы видим, между 0 и 1 (пунктир) скорость реакции приблизительно пропорциональна концентрации сернистого газа.

Опыты, которые ведутся в Индустриальном институте им. Жданова в г. Горьком, которые еще не закончены в настоящее время, уже установили, что скорость реакции понижается при понижении концентрации паров воды ниже определенного уровня.

Итак, предполагаемый нами механизм реакции окисления сернистого газа азотноватым ангидридом качественно и количественно удовлетворительно

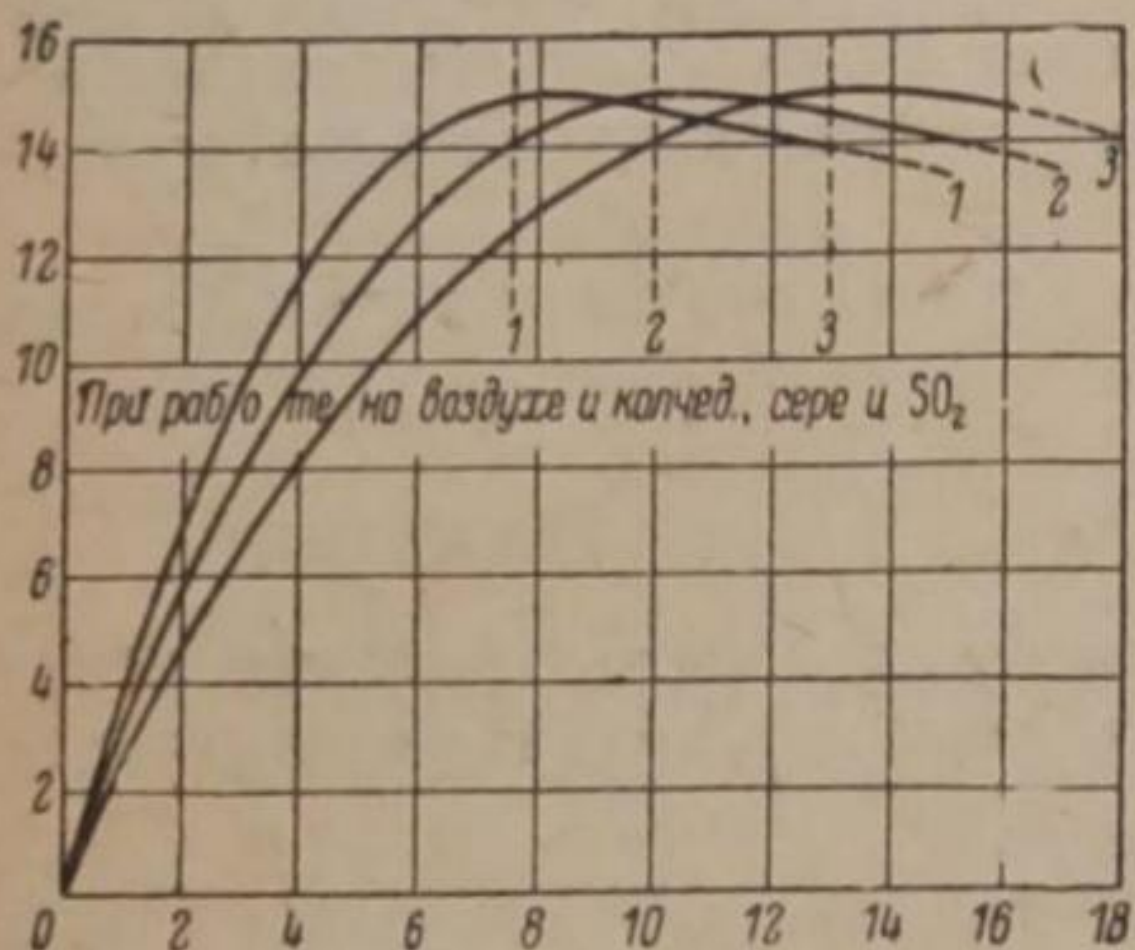


Рис. 3. Зависимость скорости окисления от концентрации. Кривая 3 отвечает данным Биттерли.

согласуется с данными опыта. Здесь необходимо обратить внимание на то, что утверждение Н. Н. Семенова, что „цепные реакции являются общим случаем, а классические моно- и бимолекулярные редким исключением“, нельзя признать достаточно обоснованным.

Так, для тех реакций, которые не являются реакциями взрывного типа, закон цепных реакций экспериментально проверен лишь в случае фотохимической реакции HCl (стр. 531<sup>21</sup>), но и эта реакция потенциально имеет характер взрывной. Реакции же, имеющие значение в основной химпромышленности — окисление сернистого газа на платиновом катализаторе, окисление окиси азота при избытке кислорода, нитрозное окисление сернистого газа и, повидимому, образование аммиака не могут быть отнесены по своему характеру к цепным реакциям.

### XVIII. Некоторые практические выводы из теории

Скорость процесса окисления сернистого газа в нитрозном процессе и ее зависимость от концентрации окислов азота

#### Подсчет камерной установки

Теория, изложенная мною выше, охватывает две стороны вопроса:

- 1) дана картина механизма процесса,
- 2) опытный материал, имеющийся в распоряжении автора, объединен в связную математическую зависимость.

Всякая теория механизма процесса или верна, или совершенно неверна. Она вероятна лишь настолько, насколько верно отражает те опытные данные, на основании которых она построена. На основании ее мы можем лишь с той или иной долей вероятности предсказывать то, что еще не проверено на опыте. Таким образом практическая ценность этой части моей работы будет в достаточной мере укрепляться после того, как она будет опубликована и подвергнута соответствующей критике на основании выясненных за последнее время новых опытных данных.

В этих условиях математическую часть моей теории мы можем практически использовать как опытный материал, устанавливающий математическую зависимость отдельных факторов между собой.

С этой целью осветим смысл выявленных нами количественных закономерностей на примере камерной и башенной установок. Начнем сперва с камерной системы.

Как это мы показали в (IX), скорость окисления окислов азота пропорциональна половине их концентрации во второй степени.

Если это так, то, так как скорость процесса окисления  $SO_2$  пропорциональна концентрации  $NO_2$ , а возобновление этой концентрации должно быть пропорционально квадрату концентрации  $NO$ , то, следовательно, и скорость реакции окисления сернистого газа должна быть приблизительно пропорциональна квадрату начальной концентрации окислов азота.

Исследуем этот вопрос на основании опытных данных работы Россиньоля.<sup>34</sup>

Сопоставим результаты опытов 1 и 3.

Если  $B_3$  и  $B_1$  будут выражать концентрации окислов азота, то

$$\left\{ \frac{B_3}{B_1} \right\}^x = \frac{\lg \frac{100}{100 - 94.7}}{\lg \frac{100}{100 - 9.8}} = 56 \dots x = 2.4.$$

Однако с точки зрения вышеразвитой теории следовало бы ожидать, что  $x$  должен быть ниже двух.

Действительно, как было выяснено выше, окислы азота должны частично выключаться из процесса.

Если мы это проверим для других опытов Россиньоля, то получим:

$$x = 1.66, 2, 1.84, 1.75.$$

Как мы видим, получаются очень колеблющиеся результаты.

Попробуем проверить то же самое на заводских данных и с этой целью сопоставим опытные данные, опубликованные Лунге и Неф, с опытными данными, опубликованными Малиным<sup>35</sup> о работе итальянской системы, с одной стороны, а с другой — опытными данными работы системы Войковского завода опубликованными Кириченко и Беньковским.<sup>36</sup>

ТАБЛИЦА 1

а) Лунге и Неф: концентрация окислов азота . . . . .	0.32
производительность . . . . .	2 2 кг/м <sup>3</sup>
б) Кириченко и Беньковский:	
емкость камер . . . . .	2 700
выработка . . . . .	21 268 кг
производительность камер . . . . .	7.91 кг/м <sup>3</sup>
концентрация окислов азота . . . . .	0.688%
в) Малин: производительность . . . . .	15.57 кг/м <sup>3</sup>
концентрация окислов азота . . . . .	1%

Подсчет дает:

$$A \dots \frac{0.688}{0.32} = 2.13 \quad \frac{7.91}{2.2} = 3.6; \quad x = \frac{\lg 3.6}{\lg 2.13} \cong 1.7.$$

$$B \dots \frac{1}{0.32} = 3.1 \quad \frac{15.57}{2.2} = 7.08; \quad x = \frac{\lg 7.8}{\lg 3.01} \cong 1.7.$$

Выше мы показали, что когда скорость реакции пропорциональна концентрации окислов азота в первой степени, то

$$A \text{ const.} = D^{\frac{1}{2}} = D^{\frac{6}{12}}.$$

В том случае, когда скорость реакции пропорциональна концентрации окислов азота во второй степени, то

$$A_1 \text{ const.} = D^{\frac{2}{3}} = D^{\frac{8}{12}}.$$

На самом же деле скорость реакции пропорциональна концентрации окислов азота в степени 1.7, т. е.

$$A \text{ const.} = D^{\frac{1.7}{2.7}} = D^{\frac{7.55}{12.6}}$$

При подсчете башни Гей-Люссака мы пользовались формулой (7). Между тем, казалось бы, надо пользоваться формулой (9).

Однако надо учесть, что при техническом процессе часть окислов азота теряется в процессе производства, и поэтому в башню Гловера приходится добавлять азотную кислоту.

Таким образом нитроза, оставляющая башню Гей-Люссака, содержит количество окислов азота меньше того, которое фактически требуется для процесса.

Кроме того, потребление азотной кислоты допускается в производстве в количестве, определяемом процентом от полученного продукта, вследствие чего количество потребляемой азотной кислоты с повышением интенсивности процесса значительно убывает по отношению к количеству циркулирующих окислов азота.

Исходя из этих особенностей процесса при подсчете башни Гей-Люссака, мы пользуемся не формулой (9), а формулой (7), причем  $D$  есть количество окислов азота, выраженное в килограммах азотной кислоты и подаваемое на башню Гловера нитрозой.

В результате для подсчета камерной установки следует пользоваться следующими формулами.

Для подсчета процесса в камерах:

а) Скорость процесса окисления сернистого газа:

$$t \text{ мин.} = \frac{1}{KC} 2.3 \lg \frac{100}{100-x};$$

$$2.3 \lg K_1 = \frac{-20001}{T} + 5.12.$$

Здесь  $C$  — средняя концентрация  $\text{NO}_2$  в объемных процентах за все время процесса.

б) Скорость изменения концентрации окислов азота:

$$t \text{ мин.} = \frac{Vx}{K_2 c (c-x)};$$

$$2.3 \lg K_2 = \frac{-3500}{T} + 4.78;$$

здесь  $c$  — объемная концентрация окиси азота в объемных процентах.

в) Скорость процесса окисления сернистого газа можно подсчитать также и по формуле:

$$t \text{ мин.} = \frac{2.3 \lg \frac{100}{100-x}}{0.025 \left\{ \frac{B^0}{0.82} \right\}^{1.7}}; \quad (10)$$

$B^0$  — объемная концентрация окислов азота в объемных процентах.

д) Подсчет количества окислов азота, подаваемых на башню Гловера нитрозой:

$$D_M = 0.3 \left\{ \frac{A}{\text{O}_2^0} \right\}^2 M;$$

здесь  $D_M$  — количество окислов азота — выражается в килограммах азотной кислоты.

е) Подсчет башни Гей-Люссака:

$$N^0 = A \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{\text{SO}_2^0} \right)^2 \cdot A \cdot \frac{1}{\alpha} 100 \right\} 1.15;$$

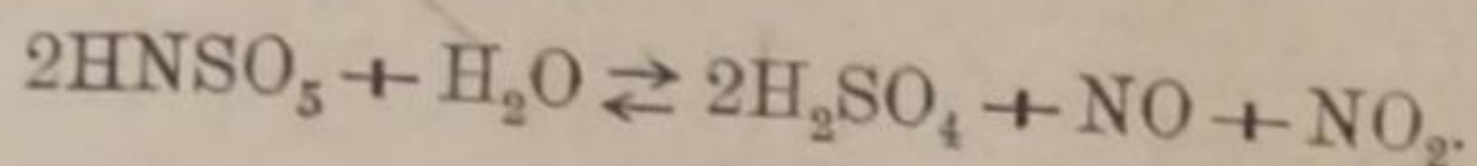
башни Гловера

$$N_0\% = \frac{1}{2} N\% \text{ Гей-Люссака.}$$

$A$  — производительность установки;  $\alpha$  — процент потребления азотной кислоты, отнесенный к выработанному количеству моногидрата серной кислоты.

### XIX. Практические выводы. Подсчет башенной установки

Как это мы указали выше (VIII), сернистый газ может окисляться как в газовой фазе (процесс только что изучали выше), так и в жидкой, причем в жидкой фазе процесс окисления сернистого газа не происходит за счет кислорода, растворенного в жидкой фазе, а за счет азотноватого ангидрида, количество которого пополняется из газовой фазы. Этот процесс протекает следующим образом: нитроза содержит нитрозилсерную кислоту, которая отчасти гидролизана водой по уравнению:



При растворении сернистого газа последний окисляется, и образовавшаяся окись азота выделяется из жидкости.

Выделившаяся из жидкости окись азота окисляется в газовой фазе по уравнению (2), и полученная  $\text{NO}_2$  снова растворяется в жидкости.

Если не заботиться о том, что вслед за окислением сернистого газа должно происходить растворение  $\text{NO}_2$ , то для окисления сернистого газа понадобится бы то количество нитрозы, которое может отдать нужное количество кислорода данному количеству сернистого газа при восстановлении эквивалентного количества азотноватого ангидрида в окись азота.

Процесс окисления сам по себе протекает чрезвычайно быстро, но он сильно тормозится медленной диффузией окислов азота в нитрозе.

Кроме того, в нормально применяемой на практике нитрозе (около  $60^\circ \text{Bé}$ ) трудно поднять концентрацию окислов азота в процентах азотной кислоты выше 5.

Это связано с потребностью большого количества циркулирующей жидкости, которая при этом должна приводиться в сильное движение, что в свою очередь ведет к потребности в затрате большого количества энергии.

Современная техника, не имея ясного представления о природе процесса, ищет выхода в сочетании окисления  $\text{SO}_2$  в жидкой фазе с только что рассмотренным нормальным камерным процессом.

Однако в этом случае надо учесть, что процесс в жидкой фазе будет связан с растворением  $\text{NO}_2$  и выделением  $\text{NO}$ .

Опыт показывает, что такой процесс, примерно, в 2.4 раза идет медленнее, чем процесс окисления в газовой фазе.

Таким образом количество окислов азота, подаваемое на систему  $D$ , будет складываться из

$$D = D_{\text{газ}} + \frac{D_{\text{ж}}}{2.4}.$$

Но так как часть сернистого газа будет окисляться в жидкой фазе, то в газовой фазе понадобится меньшее количество окислов азота, не  $D$ , а  $D \frac{1}{y}$ , где  $y$  показывает, какую часть процесса берет на себя газовая фаза.

Вот это-то количество окислов азота и понадобится абсорбировать.

В результате формула для подсчета башни Гей-Люссака примет вид:

$$N_0\% = \frac{A}{y} \lg \left\{ 0.3 \left( \frac{1}{\text{SO}_2} \right)^2 A \frac{1}{\alpha} \frac{1}{y} 100 \right\} 1.15.$$

Чтобы разъяснить смысл этой формулы и метода расчета башенной установки, воспользуемся материалами по интенсификации башенного процесса, опубликованными Шульц.<sup>37</sup>

ТАБЛИЦА 2\*

Башни №	1	2	3	Сумма
Количество азотной кислоты, подаваемой на башню нитрозою, в т . . . . .	2.02	15.4	30.2	—
Денитрировано . . . . .	1.95	5.9	—	—
То же, с поправкой на время взаимодействия, т . . . . .	1.95	5.3	—	7.25
Остается действующей в жидкости, т . . . . .	0.07	10.1	30.2	—
То же, с поправкой на время, т . . . . .	0.0082	5.27	11.31	16.48

Действующие современные башни Петерсона имеют;  
 Объем пустого пространства —  $V$  на  $1 \text{ м}^3$  45%  
 Поверхность  $F_1$  на  $1 \text{ м}^3$  60 м  
 Для завода им. Войкова принимаем  $V_2$  80%  
 $F_2$  90 м<sup>2</sup>

Следовательно:

$$V_2 : V_1 = 80 : 45 = 1.78; \quad F_2 : F_1 = 1.125.$$

$$F_1 : V_1 = \frac{60}{45} = 1.333; \quad 1.333 : 1.125 = 1.185.$$

Емкость установки 393.5.

Емкость пустого пространства  $393.5 \times 0.8 = 314.8$ ,

$A = \frac{30500}{314.8} = 97$  кг на  $1 \text{ м}^3$  пустого пространства, точно так же на  $1 \text{ м}^3$  полного объема 77.5 кг/м<sup>3</sup>.

Для подсчета при тех же условиях производительности установки Петерсона мы получим:

Емкость абсорбционного пространства:  $70 : 1.185 = 59\%$ .

Емкость окислительного 30%.

Всего  $59\% + 30\% = 89\%$ .

Следовательно, при том же наполнении производительность была бы больше не в 1.78 раза, а в  $1.78 \cdot 0.89 = 1.5842$  раза, или  $40 \text{ кг/м}^3 \cdot 1.5842 = 63 \text{ кг/м}^3$ .

Подсчитаем для нашего случая  $D$ :

$$D = 0.3 \left( \frac{97}{7.5} \right)^2 = 50 \text{ кг.}$$

Однако относительная поверхность меньше в 1.185 раз.  
 Следовательно,

$$D = 50 \cdot 1.185 = 59.2 \text{ кг.}$$

Если теперь мы обратимся к нашей диаграмме рис. 3, то увидим, что при работе на колчедане и воздухе скорость процесса окисления серного ангидрида можно считать пропорциональной его концентрации до  $7.5\%$ , причем далее изменение концентрации мало влияет на скорость процесса.

Однако в нашем случае величина  $A$  относится ко всему пустому пространству установки, а не только к окислительной зоне. Между тем для башни Гей-Люссака ее емкость всегда обратно пропорциональна концентрации сернистого ангидрида.

Для установки с высокой производительностью это надо учесть.

Подставим в нашу формулу соответствующие величины, причем примем  $O_2\%$  равным  $7.5\%$ . Произведя подсчет, получим:  $N = 65\%$ .

На основании развитых выше соображений эту величину надо умножить на 1.185. Таким образом  $N\% = 77\%$ .

\* Таблица получена из данных статьи Шульца, пересчитанных для моей формулы.

Для газа, содержащего 9.2% сернистого ангидрида, объем башни Гей-Люссака должен равняться:  $77 \frac{7.5}{9.2} = 62\%$ , вместо 56%, что имело место в действительности.

Далее  $77 - 62 = 15$ . Таким образом  $D = 59.2 \cdot 0.85 = 51$  кг.  
Чему же в действительности равнялась величина  $D$ ?  
Исходя из данных таблицы, получим:

$$D = D_r + \frac{D_z}{2.4} = 7.25 + \frac{16.48}{2.4} = 14.11;$$

$$y = \frac{D}{D_r} = \frac{14110 \text{ кг}}{7250} = 1.95; \quad D = \frac{14110}{314.7} = 46.6 \text{ кг.}$$

Если принять во внимание, что мы исходили из данных Лунге и Неф при производительности около  $2 \text{ кг/м}^3$ , а наш расчет относится к производительности почти  $100 \text{ кг}$ , то можно признать, что основные теоретические положения правильно учтены, причем в дальнейшем необходимо уточнить наш метод расчета.

### XX. Практические выводы

Имеет ли значение пустое пространство в башенных установках.

Выше мы показали, как можно использовать мою теорию для расчета башенной установки.

Обрабатываем при помощи этой теории опытный материал Шульца<sup>37,38</sup> (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Башня №	1	2	3	Сумма
Количество азотной кислоты, подаваемое на башню нитрозою, в т. . . . .	3.73	21.76	35.2	—
Денитрировано . . . . .	3.54	6.57	—	—
То же, с поправкой на время взаимодействия . . . . .	3.52	5.79	—	9.31
Оставшаяся в жидкости действующая азотная кислота . . . . .	0.19	15.19	—	—
То же, с поправкой на время взаимодействия . . . . .	0.02	8	13.6	21.6

$$9.31 + \frac{21.6}{2.4} = 9.31 + 9 = 18.31.$$

$$D = \frac{18310}{260} = 70 \text{ (данные опыта). } y = 18.31 : 9.31 = 1.97.$$

Производительность  $1 \text{ м}^3$  пустого пространства  $A = 104 : 0.8 = 130 \text{ кг/м}^3$ ;

$$D = 0.3 \frac{(130)^2}{56} = 90 \text{ кг.}$$

Посмотрим, что получится, если мы выполним те же подсчеты, как и в предшествовавшей гл. 3.

Подставляя опытные данные в формулу и внося соответствующие поправки, как это было показано выше, мы увидим, что процент объема башни Гей-Люссака от полного объема всей системы должен равняться:  $N\% = 103\%$ . Совершенно понятно, что часть не может быть больше целого!

Такой результат мог получиться потому, что показатель степени  $x$  я принял равным единице.

Следовательно, в действительности логарифм  $A$  надо умножить не на единицу, а на величину, лежащую между 0.7 и единицей.

Внесем поправку, близкую к единице, например 0.95. В этом случае вместо 103% мы получим величину около 95%.

Здесь надо обратить внимание на то, что вопрос об окислительном объеме продолжает запутывать исследователей. С одной стороны, некоторые авторитеты полагают, что если к башенной установке приделать пустой ящик большого объема, то можно довести производительность установки до 200 кг/м<sup>3</sup>. С другой стороны, предполагается, что в пустом пространстве труб башенных установок ничего не происходит. Если мы, например, объем труб доведем до 12% от общего объема установки, то это не имеет никакого значения. Точно так же никакого значения не имеет, если мы объем труб еще увеличим на 5, 10, 200%, а объем установки одновременно уменьшим на 20, 100, 500%.

Однако, если мы предположим, что относительный объем труб увеличился на 16%, то при внесении поправки (как это мы сделали выше — 0.95) для подсчета объема величины башни Гей-Люссака мы получим:  $N\% = 82\%$  и  $D = 60$  кг.

Итак, 1) вполне очевидно, что, принимая  $x$  равным не единице, а величине несколько больше единицы (что вполне согласуется с нашей теорией), мы можем получать значительно более точные результаты подсчета; 2) только от изменения соотношения объемов самих башен и объема соединительных труб свойство башенных систем меняется.

### Абсорбция окислов азота

Практики прежде всего должны учитывать, что первейшее значение в явлениях абсорбции имеет скорость диффузии в жидкой фазе.

Когда Шульц пишет (стр. 167<sup>38</sup>): „Бросается в глаза при этом, что интенсивность в 100 кг была достигнута при сравнительно невысокой нитрозности орошающих башни кислот... и естественно, что уровень нитрозности кислот может быть еще значительно повышен“, то в данном вопросе, как и в том, который был рассмотрен выше, дело чересчур упрощается.

Кроме того, что диффузия в жидкой фазе сильно влияет на абсорбцию, в связи с этим находится еще ряд факторов. Так:

1. При избытке окиси азота (NO) в газах скорость процесса пропорциональна концентрации двуокиси NO<sub>2</sub>.

2. Но, как можно это понять из нашей диаграммы (рис. 2), даже тогда, когда мы будем иметь (NO<sub>2</sub>) = (NO), даже в этих условиях будет абсорбироваться не только N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, причем наличие в растворе избытка N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> будет повышать скорость абсорбции N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в особенности в присутствии сернистого газа.

Надо помнить, что вследствие медленной диффузии (см. V и IX) в тонком поверхностном слое может протекать, в особенности в конце системы, целый ряд нежелательных процессов.

1. Сперва будет происходить извлечение NO<sub>2</sub> из газовой фазы и консервирование его в поверхностной пленке там, где имеется мало сернистого газа. В жидкой фазе сернистый газ диффундирует быстрее нитрозокислоты. А так как химические процессы протекают не моментально, то сернистый газ может проникать в глубь раствора, где и будет бесполезно накапливаться окись азота. Если такую нитрозу перемешивать на воздухе, то она начинает дымить красными парами.\*

2. Позднее, при накоплении окиси азота внутри нитрозы, будет возникать равновесие между NO, HNSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и SO<sub>2</sub>.

Это и является причиной того, что концентрация сернистого газа, несмотря на его соприкосновение с нитрозой, в конце системы остается без изменения.<sup>37, 38</sup>

Вследствие того, что в<sup>38</sup> движение жидкости было значительно быстрее, чем в<sup>37</sup>, концентрация сернистого газа в газах была 0.02 и держалась постоянной в двух башнях, а в<sup>37</sup> была 0.07 и держалась без изменения в трех башнях.

\* Это можно наблюдать в башне Гей-Люссака в камерном процессе.



3. Чем интенсивнее работает система, тем быстрее должно быть движение жидкости. Именно это и затрудняет получение высокой нитрозности в орошающей кислоте.

### Наполнение башен

Согласно теории Шульца весь процесс протекает в жидкой фазе, однако в статье "Окисление окислов азота и пр.", стр. 1605, он говорит: "Окислительный объем является неотъемлемой, обязательной составной частью всех башенных систем", что отвечает требованию моей теории (В. З.). Согласно этому система на одном заводе была смонтирована кольцами Рашига.

В результате исследовательской работы Шульца были получены прекрасные достижения.

На другом же заводе оказалось, что при замене кварца кольцами Рашига система четко демонстрировала вредное влияние колец Рашига.

Как мною неоднократно подчеркивалось, факторы, определяющие поведение нитрозного процесса, связаны друг с другом. Для того чтобы исследовательская работа могла дать полезные выводы, необходимо пользоваться методом исключения. Если мы хотим сравнивать кварц с кольцами Рашига, то мы должны быть уверены в том, что поверхность и того и другого наполнения в равной мере орошается жидкостью. С полной уверенностью можно сказать, что в условиях установок второго завода поверхность колец Рашига орошалась очень неравномерно.

Равномерное орошение наполнения кольцами Рашига зависит не только от устройства распределителей и их числа, но и от диаметра башни, от той высоты, на которой устанавливается тот или иной распределитель, и от расположения колец Рашига (в навалку или в порядке — вертикально) и пр.

Правильный путь для решения вопроса о выборе конструкции сернокислотной установки.

Еще в 1932 г. Малин отметил: 35 "Проф. Залесский как-то насчитал их (факторов, влияющих на работу нитрозной установки) не менее 100 (на самом деле около 40. В. З.). При желании их можно насчитать и больше" (стр. 15).

Одновременно на всех моих докладах я отмечал, что все эти факторы влияют друг на друга и что при изучении процесса в целом надо применять метод исключения.

Выше мы показали, как один и тот же фактор на разных заводах ведет себя различно.

На основании всего изложенного я выдвигаю четыре принципа, на основании которых должна быть сконструирована нитрозная установка.

### Выводы

1. Необходимо снижение температуры после денитратора. Этот принцип давно известен практикам. Остальные принципы зафиксированы в моем авторском свидетельстве № 43066.
2. Необходима подача нитрозы, отвечающей по крепости купоросному маслу на все аппараты системы, начиная с денитратора.
3. Необходимо повышение температуры газа, поступающего на денитратор-концентратор выше того уровня, который допускает Коттрелль.
4. Необходимо продувание нитрозы воздухом или обогащенным воздухом, или кислородом непосредственно до введения нитрозы в денитратор. Цель — создание вокруг каждой капли нитрозы слоя кислорода, через который должен пройти сернистый газ раньше, чем встретится с окислами азота.
5. Последний принцип имеет значение только при определенных экономических условиях.
6. На основании изучения огромного опытного материала мною намечен путь для более быстрой разработки двух-трех наиболее выгодных стандартных типов сернокислотной установки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шульц. Ж. Хим. Пром., 3 (1934). — 2. Lunge und Naef. Chemische Industrie, 1884, S. 8. — 3. Вера (перевод). Ж. Хим. Пром., 2 (1935). — 4. Т. Кизминич. Z. ang. u. allg. Ch., 226, II, 3. (1936). — 5. И. Н. Кузьминич. Применение концентр. серн. газа в контакт. произв. С. К. Технич. реконструкции сернокисл. и серной пром. (ОНТИ, 1934). — 6. Wodenstein и Fink. Z. ph. Ch., 2, 345 (1929). — 7. Малагуцци, Ломбарди (перевод). Ж. Хим. Пром., 2 (1933). — 8. Wodenstein und Lind. Z. ph. Ch. 57, 163 (1907). — 9. К. М. Малин. Технологии серной кислоты, ч. I, стр. 323 (1935). — 10. А. В. Районский. Химич. кинет. и теория катализа, 66 (1931). — 11 и 16. В. П. Залесский. Ж. Хим. Пром., III, 16 (1926). — 12. A. Retter. Z. ang. Chem., 4, (1891). — 13. В. П. Залесский. Бюлл. Политех. общ. (1909). — 14. В. Waeser. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. — 15. W. Salessky. C. Zbl., 1927, I, 2763; II, 1993. — 17. Bitterli. Thèse, 687; Gauthier. — Villars editeur, Paris. — 18. Грэр. (Переводы) Иностранная техника. — 19. Форер. Химический сборник, II. — 20. В. Н. Кондратьев. Строение молекул и элементарные химические процессы (1934). — 21. Н. Н. Семенов. Ценные реакции (1934). — 22. Н. Н. Семенов. Химические силы и теоретические основы химич. кинетики. Усп. Хим., вып. 3 (1936). — вып. 1 (1932). — 23. Н. Н. Семенов. Теория ценных реакций. Усп. Хим., вып. 5 (1932). — 24. В. Н. Кондратьев. Структура спектра сложных молекул. Усп. Хим., вып. 5 (1932). — 25. В. Н. Кондратьев. Эггерт. Учебн. физ. химии, изд. 1933 г. Электронн. обол. молекул и валентность (стр. 645). — 26. Manchof. Ber. (1929). — 27. В. Н. Кондратьев, Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон. Электронная химия (1927). — 28—31. Хиншельвуд, Хиншельвуд и Томсон; Гриффитс, Копп, Коваленский; Загулиц, Семенов, Н. Н. Семенов. Ценные реакции, 305 и далее. — 32. I. I. Thomson. Phil. Mag. (6), 27, 757 (1914). — 33. Лангмюр. Новые идеи в химии, № 8. — 34. M. Rossignol. Thèse 713. Veuve Marinoni éditeur, Bruxelles, а также перев. см. 18 и 19. — 35. К. Малин. Технич. реконстр. сернокисл. и серной промышл. (ОНТИ, 1934). — 36. Кириченко и Бейковский. Ж. Хим. Пром., № 4 (1934). — 37. Шульц. Ж. Хим. Пром., № 15, 1936. — 38 Шульц. Ж. Хим. Пром., № 24 (1937). — 39. Шульц. Ж. Хим. Пром., № 23, 1937.

Поступило в Редакцию  
1 сентября 1938 г.

## О РЕАКЦИЯХ АМИНОФЕНОЛОВ С МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ

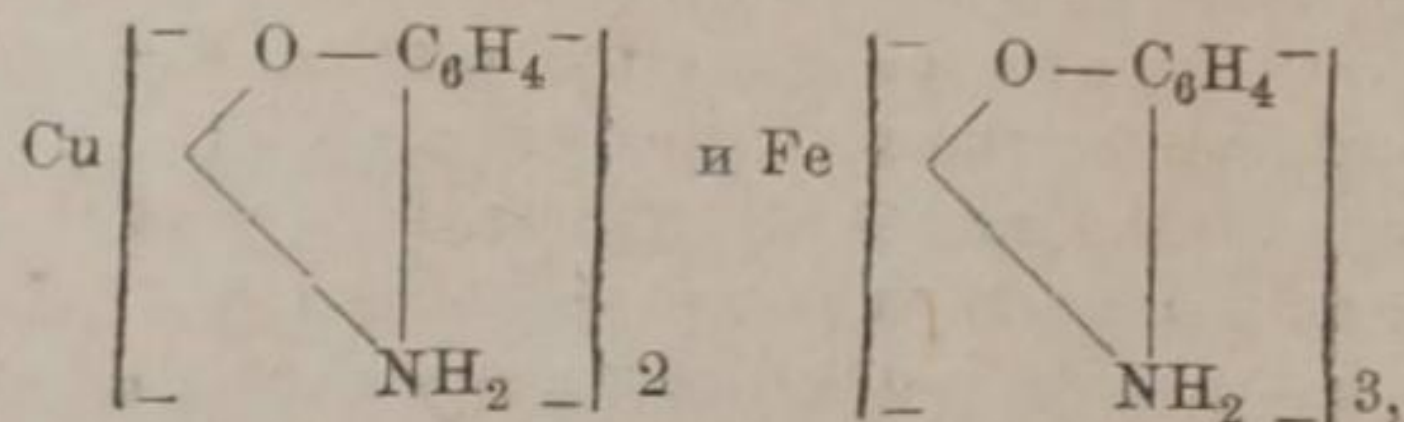
В. А. Назаренко

Украинский филиал Государственного института редких металлов, Одесса

Один из аминифенолов, именно *p*-аминифенол, был предложен недавно в качестве реактива на медь (Аугусти,<sup>2</sup> Богословский и Краснова<sup>2</sup>) и железо (Аугусти<sup>1</sup>).

По данным этих авторов хлоридрат *p*-аминифенола в растворах солей меди (II) и железа (III) вызывает фиолетовое или красно-коричневое окрашивание или такой же осадок. Аугусти выполняет реакцию с 20% спиртовым раствором хлоридрата аминифенола; Богословский и Краснова применяют 0.5% водный раствор, выполняя реакцию в присутствии хлористого натрия при продувании воздуха.

Относительно механизма реакции Аугусти предполагает образование внутримолекулярного соединения:



а по Богословскому и Красновой происходит окисление *p*-аминифенола кислородом воздуха, причем соли меди и щелочных металлов играют роль катализатора.

При проверке мною этой реакции оказалось, что ни объяснения Аугусти, ни объяснение Богословского и Красновой не являются верными. В самом деле, если медь с *p*-аминифенолом образует внутримолекулярное соединение приведенного выше состава, то оно должно получаться как при применении хлоридрата, так и сульфата *p*-аминифенола. Однако это не наблюдается.

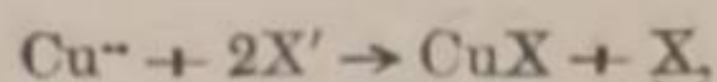
Если смешать раствор сульфата меди с раствором сульфата же *p*-аминифенола, то ни фиолетовое окрашивание, ни красно-коричневый осадок не появляются. Фиолетовое окрашивание образуется, если брать растворы хлоридрата *p*-аминифенола и сульфата меди или, наоборот, сульфата *p*-аминифенола и хлорной меди. Разным образом образуется фиолетовое окрашивание, если к раствору, содержащему сульфат меди и сульфат *p*-аминифенола, прибавить какого-нибудь растворимого хлорида или бромида.

С другой стороны, если в этой реакции фиолетовое окрашивание образуется вследствие окисления кислородом воздуха аминифенола, а медь и соль галогеноводородной кислоты являются лишь катализаторами, как это предполагают Богословский и Краснова, то, прекратив доступ воздуха к раствору аминифенола, содержащему медь и хлорид щелочного металла, мы не должны наблюдать окрашивание. Однако происходит обратное.

Если из 0.5% водного раствора сульфата или хлоридрата *p*-аминифенола вытеснить воздух пропусканием струи углекислоты и изолировать его от воздуха слоем несмешивающейся с водой жидкости (эфира, не содержащего перекиси этила или бензола), а затем пролить таким же образом освобожденный от воздуха

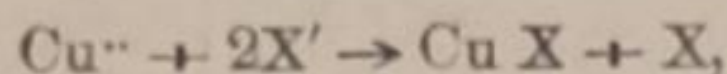
раствор соли меди, содержащий хлористый натрий, то образуется фиолетовое окрашивание, которое тем интенсивнее, чем выше концентрация меди.

Следовательно, в реакцию вступают и медь, и ион хлора (или другого галоида). Происходит окисление аминифенола за счет освобождающегося галоида при восстановлении солей двухвалентной меди, протекающем по схеме:



как это предполагает Файгль<sup>3</sup> для реакции меди с бензидином.

Скорость реакции окисления аминифенола должна быть тем больше, чем выше окислительный потенциал системы



который возрастает от Cl к J. Это в действительности и наблюдается.

Если к 5 мл раствора сульфата меди, содержащего 0.5 мг Cu, прибавить 1 мл 1% водного раствора сульфата *p*-аминифенола, а затем 0.5 мл 1 н. раствора калиевой соли галоидоводородной (или роданистоводородной) кислоты, то начало образования фиолетового окрашивания происходит:

При KCl	в течение	18—20 сек.
" KBr	"	7—8 "
" KCNS	"	1.5—2 "
" KJ	почти	моментально

Скорость реакции зависит (при равной концентрации соли меди) только от иона галоида, а не от катиона, связанного с ним. Если в только что описанном опыте вместо хлористого калия употреблять 1 н. растворы хлористых лития, аммония, натрия, магния, кальция и марганца, то наступление фиолетового окрашивания также происходит в течение 18—20 сек.

Что в данном случае вначале происходит реакция окисления, а не комплексобразования, как предполагает Аугусти, подтверждается и тем, что окислители, как разбавленные растворы перманганата или бихромата калия, соли четырехвалентного церия и др., вызывают такое же фиолетовое окрашивание, которое затем медленно переходит в бурое.

Явление окрашивания растворов аминифенолов при добавлении окислителей известно давно.<sup>4</sup>

При длительном стоянии фиолетового раствора, содержащего хлорид или бромид натрия, соль меди и *p*-аминифенол, в нем образуется незначительный бурый фиолетовый осадок. Этот осадок всегда содержит медь, причем главная часть меди остается в растворе, даже в случае большого избытка аминифенола. Можно было бы предположить, что медь выпадает в осадок в виде однохлористой. В таком случае, промывая осадок насыщенным раствором хлористого натрия, в котором однохлористая медь растворима, можно было бы освободить осадок от меди. Однако такое промывание не удаляет меди из осадка. Интересно отметить, что некоторые слабые окислители образуют в растворах сульфата или хлоргидрата *p*-аминифенола фиолетовые осадки, в состав которых они сами входят. Так, хлорная платина или хлорплатинат натрия, молибдат аммония, при длительном стоянии, вызывают в растворах *p*-аминифенола слабое фиолетовое окрашивание и бурый-фиолетовый осадок, который содержит платину, и, соответственно, молибден. Ванадат аммония быстро вызывает образование фиолетового хлопьевидного осадка, в состав которого входит ванадий.

Необходимо предположить, что медь окисляет аминифенол в фиолетовый продукт (повидимому, мерихиноидное соединение), а уже этот продукт вступает в соединение с медью, давая осадок неизвестного строения, возможно с образованием комплекса. В осадок могут выпадать также продукты окисления аминифенола, не содержащие меди, равным образом как и соли закисной меди, если для реакции были употреблены роданиды или иодиды.

В присутствии ацетата натрия медь и *p*-аминофенол реагируют иначе, чем в присутствии галогенидов.

Так, напр., при смещении бесцветного раствора, содержащего сульфаты меди и *p*-аминофенола с насыщенным водным или спиртовым раствором ацетата натрия, образуется бурый осадок, содержащий медь. При достаточном количестве аминифенола вся медь переходит в осадок.

Здесь, повидимому, происходит образование комплекса, аналогичного комплексам *p*-аминофенола с двухвалентными металлами, полученным Гиббером и Шнакхом.<sup>5</sup>

Ниже будут приведены и другие факты, показывающие различное отношение меди к аминифенолам в присутствии галогенидов и ацетата натрия.

Реакция между *p*-аминофенолом и железом протекает в общем аналогично реакции между *p*-аминофенолом и медью, причем безразлично, употреблять ли сульфат или хлорид железа, сульфат или хлоргидрат аминифенола.

Фиолетовое окрашивание отличается большей устойчивостью и не изменяется в течение многих дней. Образование буро-фиолетового осадка наблюдается очень редко. Он всегда незначителен и содержит железо.

Однако, при больших количествах железа и малых аминифенола не происходит образования ни фиолетового окрашивания, ни осадка, и раствор остается бесцветным. Повидимому, происходит связывание железом аминифенола в бесцветный комплекс; это тем вероятнее, что прибавление к такому раствору, напр., ванадата аммония не вызывает уже образования фиолетового хлопьевидного осадка.

Малые количества железа (приблизительно 0.001% растворы  $\text{FeCl}_2$ ) при больших количествах аминифенола вначале образуют более или менее интенсивное окрашивание, которое постепенно переходит в бурое, т. е. ведут себя как окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}^{\text{IV}}$ ).

При применении *p*-аминофенола в качестве реактива для открытия меди и железа удобнее пользоваться водным раствором сульфата аминифенола. Испытуемые растворы не должны содержать свободной кислоты или щелочи. Соединения, в той или иной мере являющиеся окислителями, мешают реакции, так как вызывают такое же или подобное окрашивание.

Реакцию наиболее удобно выполнить следующим образом.

Открытие меди. К 5 мл нейтрального испытуемого раствора прибавляют 1 мл 0.5% раствора сульфата *p*-аминофенола, а затем 2.5 мл насыщенного раствора бромистого калия. Образуется в зависимости от количества меди более или менее интенсивное фиолетовое окрашивание.

Открытие железа. К 5 мл раствора соли окиси железа прибавляют 1 мл 0.5% раствора сульфата аминифенола.

Реакцию как на медь, так и на железо можно выполнять также капельным путем. Однако реакции, при капельном их выполнении, не имеют преимуществ перед другими, уже описанными реакциями (бензоинноксимова реакция на медь, родановая на железо).

Мною были испытаны в качестве реактивов для открытия меди и железа также другие аминоксибензолы, а также отдельные представители группы аминафтаолов. Реакции выполнялись так, как описано выше. Если же реакция на медь производилась в присутствии ацетата натрия, то вместо бромистого натрия прибавлялось 2.5 мл 40% водного раствора ацетата.

Результаты опытов с некоторыми из испытанных мною соединений приведены в таблице на стр. 155.

Как видно из таблицы, в качестве реактивов на железо и медь, на ряду с *p*-аминофенолом, могут быть употреблены также *m*-диаминофенол (амидол) и 1,8-аминафтаол — 3,6-дисульфокислота (Н-кислота). Применение диаминотетраоксибензола к качестве реактива на медь в присутствии ацетата натрия несколько неудобно вследствие легкого окисления диаминотетраоксибензола кислородом воздуха с образованием красного окрашивания, затемняющего реакцию.

№ п/п	Реактив	Реакция с окислителями	Реакция с $F^{-}$	Реакция с $Cu^{++}$ в присутствии $KBr$	Реакция с $Cu^{++}$ в присутствии $CH_3COONa$
1	<i>p</i> -аминофенол, 0,5% раствор сульфата	Фиолетовое окрашивание, переходящее в бурое	Фиолетовое окрашивание, при малых количествах переходящее в бурое, 1:500 000	Фиолетовое окрашивание, 1:500 000	Бурый осадок или окрашивание
2	Метил- <i>p</i> -аминофеноловый 1% раствор сульфата	Фиолетовое окрашивание	Медленно-фиолетовое окрашивание, 1:100 000	Постепенное фиолетовое окрашивание, 1:100 000	Желтое, зеленое, затем зеленовато-бурое окрашивание и муть, 1:100 000
3	<i>K</i> -диаминофенол, 0,5% раствор хлоридрата	Кроваво-красное окрашивание	Кроваво-красное окрашивание, 1:500 000	Кроваво-красное окрашивание, при больших количествах $Cu$ бурый осадок, 1:1 000 000	Буро-черный осадок или зеленовато-бурый муть, 1:10 000
4	1,4-диаминотетраоксибензол, 0,2% раствор хлоридрата	Оранжево-красное окрашивание	Оранжево-красное окрашивание, затем осадок динитродоксихинона, 1:50 000	Оранжево-красное окрашивание, 1:100 000	Фиолетово-бурый осадок или фиолетовое окрашивание, 1:500 000
5	1,8-аминонафтол, 3,6-дисульфокислота, 0,5% раствор свободной кислоты	Желтое окрашивание	Желтое окрашивание, 1:500 000	Желтое окрашивание, 1:2 000 000	Грязносинее окрашивание, 1:100 000

### Заключение

Выяснено, что реакции железа и меди с *p*-аминофенолом являются, по крайней мере вначале, реакциями окисления, а не комплексообразования, как предполагает Аугусти. Реакция между медью и аминофенолом не является также каталитической, как предполагают Богословский и Краснова, так как в реакцию вступают и медь и ион галонда по схеме  $Cu^{++} + 2X' = CuX + X$ .

Продукты окисления аминофенола могут частично образовывать комплексы как с медью, так и с железом.

Найдено, что реакцию на медь с *p*-аминофенолом лучше проводить в присутствии бромистого калия. Открываемый минимум — 10  $\gamma$   $Cu$  в 5 мл (1:500 000).

Кроме того, найдено, что с медью и железом реагируют с большой чувствительностью также и другие аминофенолы и аминонафтолы. Именно с помощью *m*-диаминофенола можно открыть медь при концентрации 1:1 000 000. Окислители мешают открытию меди и железа с помощью аминофенолов и аминонафтолов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Augusti. *Microch.*, 17 (1935), 118. — 2. Б. М. Богословский и В. С. Краснова. *Ж. Пр. Х.*, 9 (1936), 751. — 3. Ф. Файгль. Капельный анализ. ГХТИ, 127 (1933). — 4. F. A. Kalckhoff. *Ber.*, 16 (1883), 1825 по „*Jahresber. über d. Leistungen d. chem. Technolog.*“, 29 (1884), 516. — 5. W. Nieber и A. Schnackig. *Z. anorg. allg. Ch.*, 226 (1935), 29.

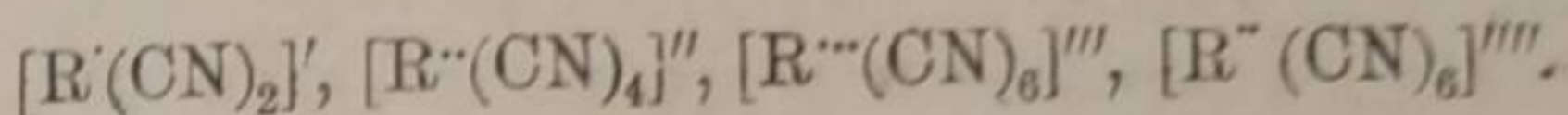
Поступило в Редакцию  
19 декабря 1938 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИСТЫХ СОЛЯХ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Е. Тищенко и А. М. Самсонова

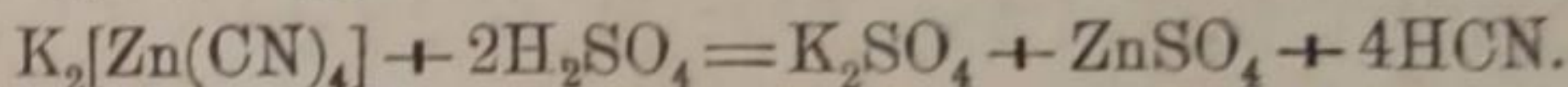
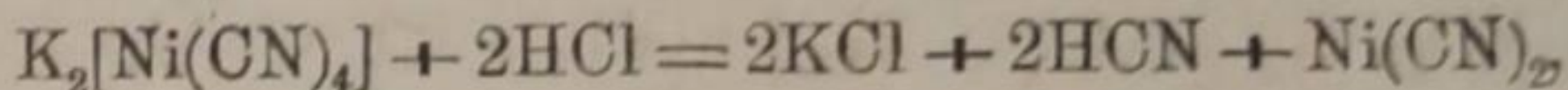
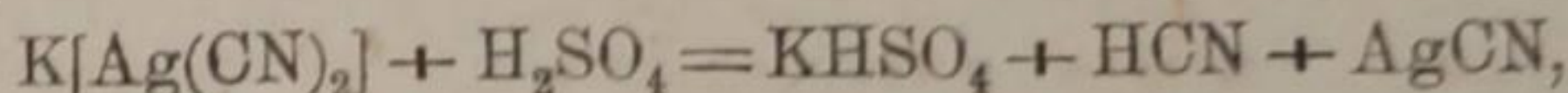
Лаборатория технической и аналитической химии НИХИ Ленинградского  
Государственного университета

Как известно, цианиды тяжелых металлов легко растворяются в растворах цианистых металлов<sup>1</sup> с образованием щелочных соединений, которые можно рассматривать как соли кислот со следующими анионами:



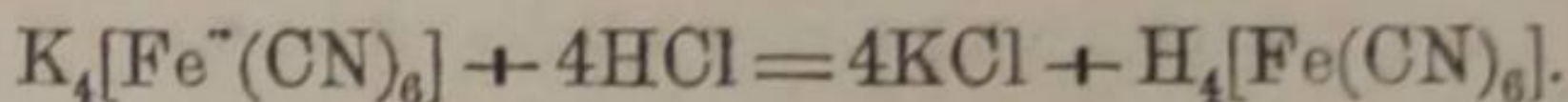
Эти двойные цианистые соединения делят на две группы. Первые две кислоты  $H[R'(CN)_2]$  и  $H_2[R''(CN)_4]$  настолько непрочны, что при выделении из солей тотчас распадаются на синильную кислоту и цианид тяжелого металла, растворимый или не растворимый в воде. Поэтому все соли этих кислот уже на холоду, при действии разбавленной соляной или серной кислоты, выделяют синильную кислоту.<sup>2</sup>

Например,



Соли двух остальных типов на холоду, при действии разведенных минеральных кислот, дают комплексные кислоты  $H_3[R'''(CN)_6]$  и  $H_4[R^-(CN)_6]$ .

Например,

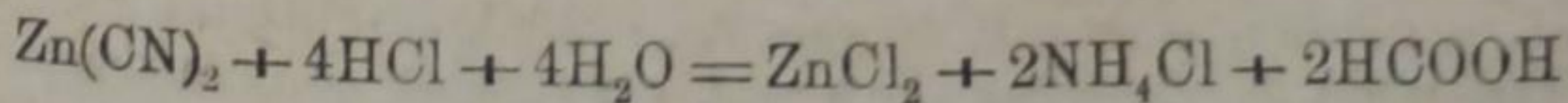


Содержащийся в них комплексный анион не обнаруживает обычных ионных реакций ни на металл, ни на циан данного аниона.

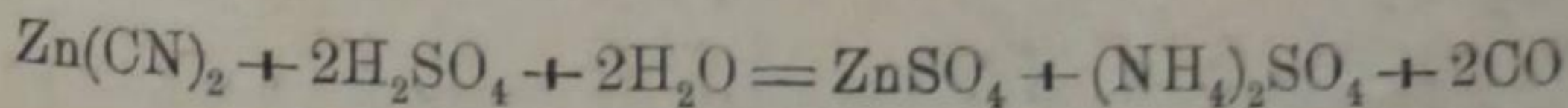
Особое положение занимает цианистая ртуть. Она содержит циан-группу в неионогенной связи, почему большинство реакций на циан-ион с нею не удается.

В соответствии с химической прочностью этих комплексных соединений для количественного определения CN в каждой из вышеуказанных групп надо подбирать особые реакции. Но есть и общая всем цианидам реакция действия концентрированной серной или соляной кислоты при нагревании, которое гидролизует цианиды; превращая весь азот циана в аммиачную соль серной или соляной кислоты. Из этих солей легко выделить аммиак, протитровать его и пересчетом определить количество азота или циана.

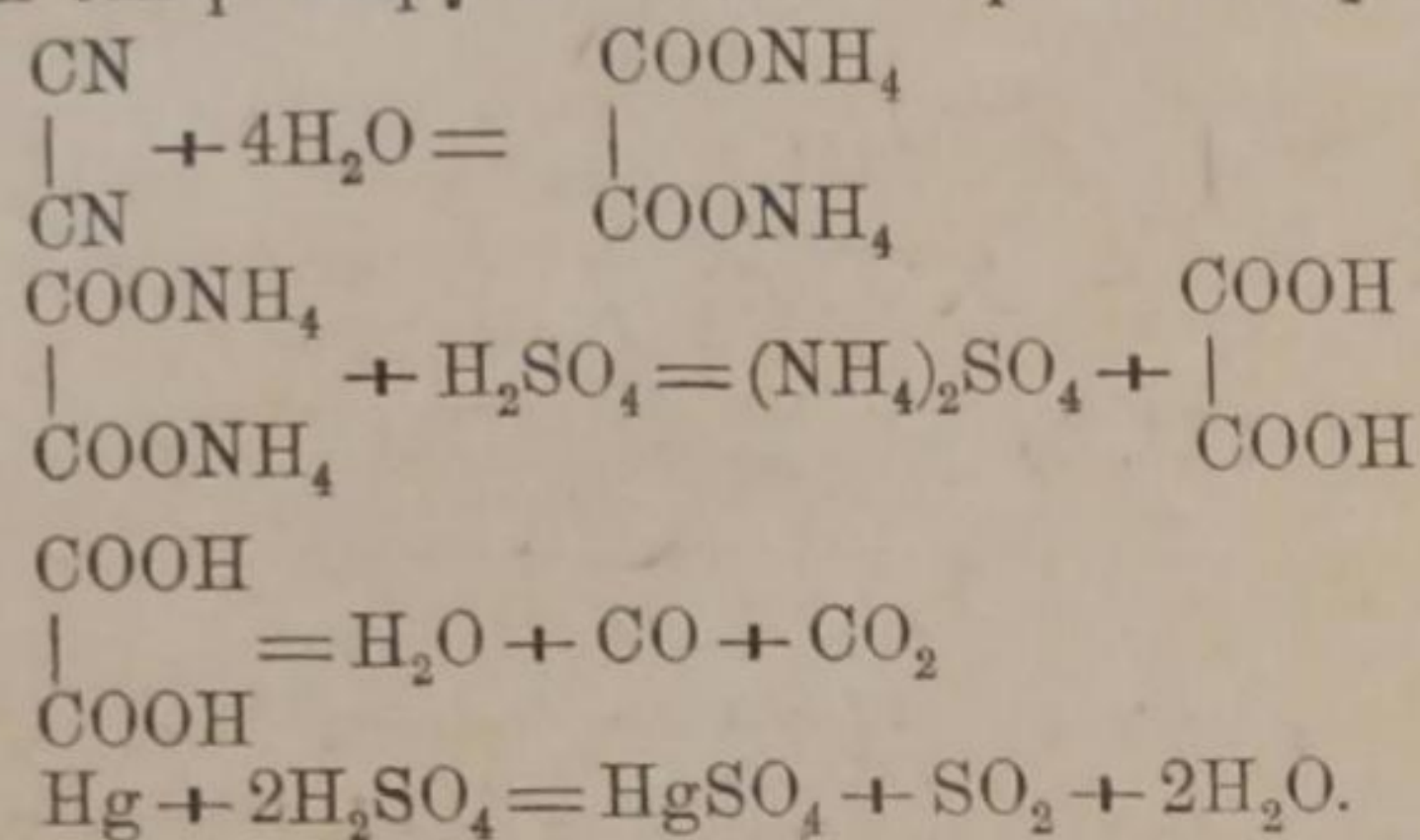
Например,



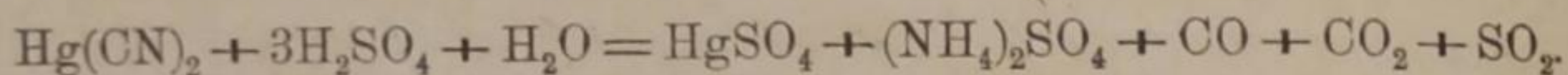
или с серной кислотой



При разложении кипящей крепкой серной кислотой цианистой ртути происходят еще и побочные реакции.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  разлагается на ртуть и циан; далее каждый из них сам реагирует с водой и крепкой серной кислотой.

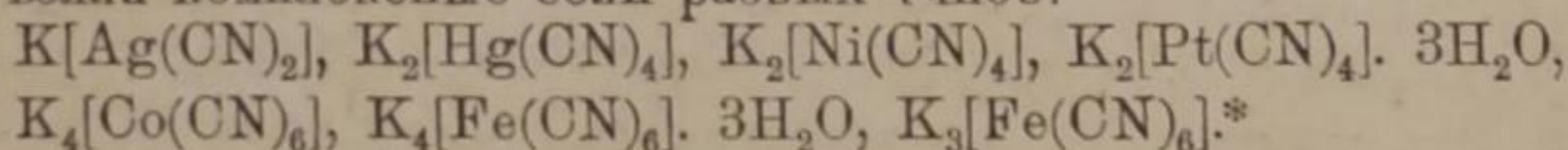


В результате получаем:



При накаливании с натронной известью все цианистые соединения выделяют азот в виде аммиака.

Для количественного определения азота в комплексных цианистых солях можно применить или общеизвестный способ Дюма — сжигание с  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$  до азота, или способ Вилля и Варрентраппа — сжигание с натристой известью до аммиака, или способ Кьельдаля с различными его видоизменениями.<sup>4-10</sup> Однако эти способы или сложны по манипуляциям, или неточны в применении к комплексным цианистым соединениям. Поэтому представлялось интересным изучить условия, в которых реакция серной или соляной кислоты на комплексные цианистые соли может быть применена для точного количественного определения в них азота. В качестве объектов для своей работы мы взяли комплексные соли разных типов:



Путем подбора условий опыта (крепости кислоты, температуры и продолжительности нагревания) нам удалось найти общий метод определения азота в комплексных цианистых солях, дающий в среднем ошибку в 0.05%.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов мы приготовили следующие соли:

- 1) сереброцианистый калий  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,<sup>11</sup>
- 2) ртутносинеродистый калий  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ ,<sup>12</sup>
- 3) платиносинеродистый калий  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>13</sup>
- 4) никельсинеродистый калий  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,<sup>14</sup>
- 5) кобальтосинеродистый калий  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .<sup>15</sup>

Все эти соли готовились одним и тем же способом. Навеска соли (5—10 г) растворялась в возможно малом количестве воды, и к раствору, при нагревании на водяной бане, прибавлялся раствор цианистого калия до растворения образовавшегося в начале осадка. Затем раствор выпаривался на водяной бане до кристаллизации. Кристаллы промывались небольшим количеством воды (или спирта при  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , которые очень легко растворяются в воде) и высушивались при 100°.

Как выше указано, прочность различных комплексных цианистых солей по отношению к серной кислоте неодинакова. Чтобы применить эту реакцию для их анализа, надо было найти условия, в которых сполна разлагаются самые прочные комплексные соли.

\* По предложению В. Е. Тищенко этот метод был применен также для определения состава  $\text{HAu}(\text{CN})_4$ . См. М. М. Райнес „Доклады Академии Наук СССР“, XVIII, 339 (1938).



При нагревании с кислотой в открытом сосуде может быть потеря части азота в виде синильной кислоты; поэтому надо было вести реакцию в запаиванной трубке.

После ряда не вполне удачных опытов мы остановились на следующем методе. В трубку для запаивания, емкостью около 100 мл, помещается навеска комплексной цианистой соли (0.7—1.0 г), приливается разбавленная серная или соляная (1:4) кислота в избытке против количества, необходимого по уравнению реакции, и после запаивания трубка нагревается в печи при 270° — 1 час. По охлаждении трубка вскрывалась, содержимое ее переливалось в колбу, разбавлялось приблизительно 250 мл воды, колба соединялась с холодильником и через капельную воронку прибавлялось 90 мл свободного от аммиака раствора едкого натра уд. веса 1.35. Нижний конец холодильника погружался в колбу Эрленмейера (емкостью 300 мл), в которую было налито 20 мл нормальной серной кислоты и столько воды, чтобы этот конец можно было погрузить в жидкость. Он оставался погруженным в жидкость до тех пор, пока не начинала перегоняться вода. Отгонялось 100 мл жидкости, излишек серной кислоты оттитровывался 0.5 н. раствором едкого натра, с индикатором метилоранжем. По количеству серной кислоты, истраченной на нейтрализацию аммиака, процентное содержание азота вычислялось следующим образом: если на нейтрализацию аммиака, полученного из  $a$  г вещества, истрачено  $z$  мл 1/1 н. серной кислоты, то они отвечают  $0.01401 z$  г азота.

Если навеска вещества =  $a$  г, то процент азота в ней

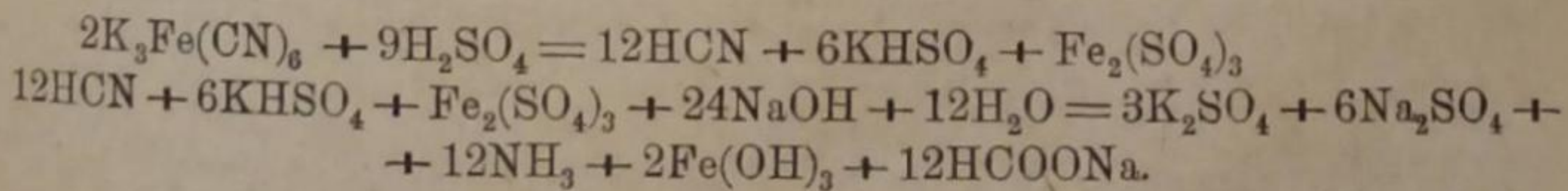
$$X = \frac{0.01401 \cdot z \cdot 100}{a}$$

Чтобы нащупать подходящие условия, мы произвели первые опыты с  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  и  $K_3Fe(CN)_6$  как наиболее дешевыми и доступными солями, и с серной кислотой. Меняя ее концентрацию, продолжительность нагревания и температуру, мы нашли, что для полного разложения достаточно 1 часа нагревания трубки при 270°; при более низкой температуре разложение идет не полно.

Опыты с серной кислотой, разбавленной 1:5. Навеска соли около 0.5 г нагревалась в трубке с 25 мл серной кислоты 1 час при 270° и далее обрабатывалась, как выше описано.

Опыт с  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

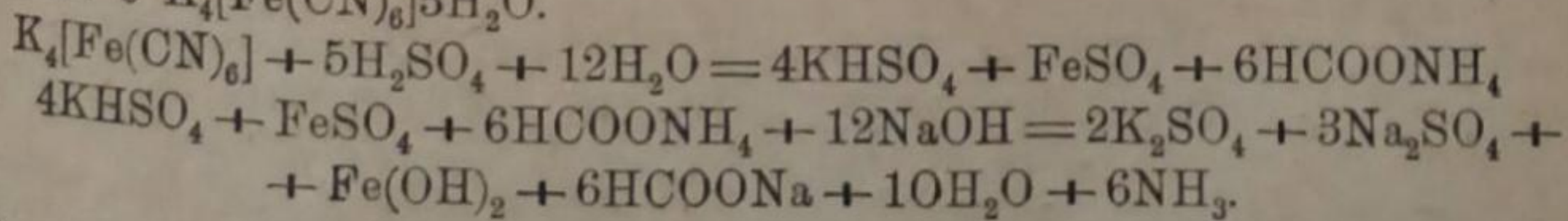
Реакция идет по уравнениям:



Для нейтрализации аммиака из 0.5300 г соли пошло 8.9 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	23.52	25.52	-2.00
CN . . . . .	43.70	47.39	-3.69

Опыт с  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .



Для нейтрализации аммиака из 0.5416 г соли пошло 7.4 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	19.14	19.90	-0.76
CN . . . . .	35.54	36.94	-1.40

Большое расхождение этих опытов с теорией показало, что крепость серной кислоты была недостаточна.

Следующие опыты произведены в тех же условиях с кислотой, разбавленной в отношении 1:4.

Опыт с  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Для нейтрализации аммиака из 0.5124 г соли пошло 9.3 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	25.40	25.52	-0.10
CN . . . . .	47.19	47.39	-0.20

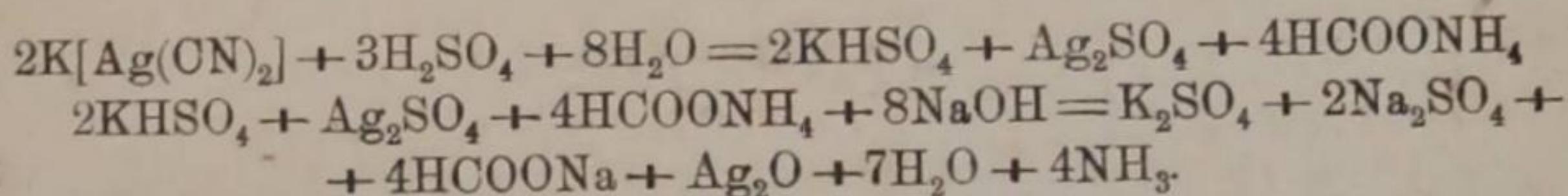
Опыт с  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .

Для нейтрализации аммиака из 0.5400 г соли пошло 7.6 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	19.71	19.90	-0.19
CN . . . . .	36.66	36.94	-0.28

Опыт с  $K[Ag(CN)_2]$ .

Ход реакции разложения:

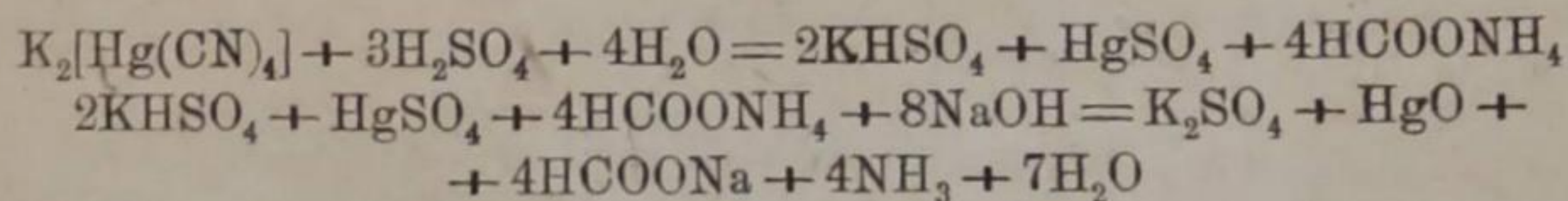


Для нейтрализации аммиака из 0.5700 г соли пошло 5.6 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	13.76	14.07	-0.31
CN . . . . .	25.55	26.13	-0.58

Опыт с  $K_2[Hg(CN)_4]$ .

Ход реакции разложения [серной кислоты (1:4) было взято 15 мл].

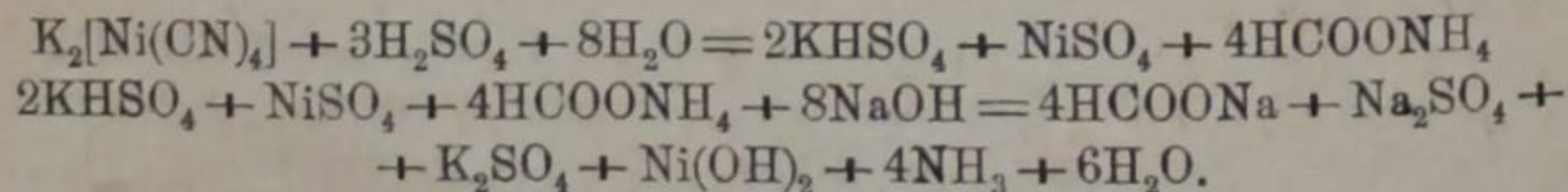


Для нейтрализации  $NH_3$  из 0.2498 г соли пошло 2.6 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	14.58	14.62	-0.04
CN . . . . .	27.07	27.12	-0.05

Опыт с  $K_2[Ni(CN)_4]$

Ход реакции разложения [серной кислоты (1:4) было взято 15 мл].



Для нейтрализации аммиака из 0.0912 г соли пошло 1.5 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	23.04%	23.24	-0.20
CN . . . . .	42.78%	43.16	-0.38

Опыт с  $K_4[Co(CN)_6]$ .

Ход реакции такой же, как при  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  [серной кислоты (1:4) взято 15 мл]. Для нейтрализации аммиака из 0.3317 г соли пошло 5.3 мл 1/1 н. серной кислоты.

	Найдено %	Вычислено %	Разность %
N . . . . .	22.38	22.62	-0.24
CN . . . . .	41.56	42.01	-0.45

Как видно из этого ряда опытов с серной кислотой, разведенной в отношении 1:4, результаты лучше, чем при применении кислоты, разведенной в отношении 1:5, но и эти результаты нас не удовлетворили; поэтому мы попробовали применить соляную кислоту уд. веса 1.165 (32.49%), разведенную в отношении 1:4.

Условия опытов были те же, что с серной кислотой. Трубки нагревались при 270° 1 час.

Во всех нижеприведенных опытах для разложения соли мы брали по 25 мл соляной кислоты.

Результаты получены следующие:

Название соли	Навеска г	На титрование пошло норм. серной кис- лоты мл	Найдено %	Вычислено %	Разность %
$K_3[Fe(CN)_6]$ . . . . .	0.6546	11.9	N — 25.46 CN—47.28	25.52 47.39	—0.06 —0.11
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ . . .	0.8200	11.6	N — 19.81 CN—36.73	19.90 36.94	—0.09 —0.16
$K[Ag(CN)_2]$ . . . . .	0.6500	6.5	N — 14.01 CN—26.02	14.07 26.13	—0.06 —0.11
$K_2[Hg(CN)_4]$ . . . . .	0.7792	8.1	N — 14.56 CN—27.07	14.62 27.16	—0.06 —0.09
$K_2[Ni(CN)_4]$ . . . . .	0.4765	7.9	N — 23.22 CN—43.12	23.24 43.16	—0.02 —0.04
$K_4[Co(CN)_6]$ . . . . .	0.3290	5.3	N — 22.56 CN—41.89	22.62 42.01	—0.06 —0.12
$K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ . . .	0.4442	4.1	N — 12.93 CN—24.01	12.98 24.11	—0.05 —0.10

Выводы

1. Разработан метод количественного определения азота в комплексных цианистых солях путем нагревания их в запаянных трубках при 270° 1 час с разбавленной серной или соляной кислотами.
2. При применении серной кислоты, разведенной в отношении 1:4, для солей  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2[Hg(CN)_4]$ ,  $K[Ag(CN)_2]$ ,  $K_4[Co(CN)_6]$ ,  $K_2[Ni(CN)_4]$ , ошибка в определении азота составляет от —0.04 до —0.24%.
3. При применении для анализа тех же солей, в тех же условиях, соляной кислоты, уд. вес 1.165, разбавленной водой 1:4, ошибка в определении азота еще меньше: от 0.02 до 0.09%.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 и 2. Ф. Тредвелл и В. Голл. Курс аналитической химии. Качественный анализ (1933), 330—391. — 3. Kjeldal. Z. anal. Ch., 22, 366 (1883). — 4. Демьянов и Приишников. Общие приемы анализа растительных веществ, 267 (1933). — 5. К. Kirschnер. Z. anal. Ch., 68, 209 (1923). — 6. Тредвелл. Курс аналитической химии, 333 (1931). — 7. Пищевая промышленность, 5, 257 (1928). — 8. Тредвелл. Курс аналитической химии, 50 (1931). — 9. Nathan Gales a. Andrew J. Pensa. Ind. a. Eng. Ch. Anal. Ed. 5 (1933), 80—81. — 10. Ladenburg. Handwört. d. Chemie, 110 (1885). — 11. То же, 94—95 (1885). — 12. То же, 111 (1885). — 13. Martius. Lieb. Ann., 117, 357. Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle. Göttingen (1860). — 14. Ladenburg. Handwört. der Chemie, 97 (1885). — 15. Zwenger. Lieb. Ann., 62, 157.

## LE DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES CYANATES COMPLEXES DES METAUX GRAVES

V. E. Tischenko et A. M. Samsonova

1. Les auteurs ont élaboré une méthode pour doser l'azote dans les cyanates complexes au moyen de leur échauffement dans des tubes soudés, à 270°, pendant une heure, avec l'acide sulfurique dilué ou l'acide chlorhydrique.
2. Lors de l'emploi de l'acide sulfurique dilué dans un rapport 1:4 l'erreur dans le dosage de l'azote pour les sels  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_2[Hg(CN)_4]$ ,  $K[Ag(CN)_2]$ ,  $K_4[Co(CN)_6]$ ,  $K_2[Ni(CN)_4]$  fait de —0,04% à 0,24%.
3. Si l'on emploie pour l'analyse des mêmes sels dans des conditions identiques l'acide chlorhydrique, p. sp. 1.165, dilué par l'eau 1:4, l'erreur dans le dosage de l'azote est encore plus petite de 0,02% à 0,09%.

Редактор О. Е. Золотницев

Техн. редактор Р. С. Волков

АНИ № 1058. Тираж 3350. Сдано в набор 19 XI 1938 г. Подписано в печать 3 III 1939 г.  
 Формат бумаги 70×105<sup>1/16</sup>. Уч. авт. л. 17,9. Печ. л. 10+2 вклейки. Печ. зн. в печ. л. 68,91.  
 Заказ № 1796. Лениблгортит № 775.

Типо-литография Издательства Академии Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, 13