

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: П. Ф. АНТИПИН, А. А. БАЙКОВ, И. П. ВУДНИКОВ, С. И. ВОЛЬФОВИЧ, И. В. ГРЕБЕНЩИКОВ, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ (отв. ред.), М. А. КЛОЧКО (пом. отв. ред.), И. И. НЕКИТИН, А. Л. ПЕТРОВ, Г. В. ЦИГУЛЕВСКИЙ, И. И. ПЛАКСИН, М. К. ПОПОЛА (2-й пом. отв. ред.), А. Е. ПОРАЙ-БОШИЦ, С. А. ТОЛКАЧЕВ

ТОМ XIV

ВЫП. 7—8

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1941

ЛЕНИНГРАД

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ВАННЫ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

М. С. Тартаковский и В. Д. Матвеев

Всесоюзная Промышленная академия им. И. В. Сталина. Кафедра органической технологии

Сообщение II*

Задача настоящей работы состояла в проведении электролиза двухкомпонентной ванны в электролизере с двумя диафрагмами с последующим переходом к электролизу трехкомпонентной ванны, содержащей сульфат цинка.

Для проведения электролиза двухкомпонентной ванны, состоящей из 125 г/л серной кислоты и 225 г/л сульфата натрия был собран электролизер с двумя диафрагмами со свинцовым анодом и железным катодом. В первой группе опытов определялась зависимость процесса электролиза от концентрации сульфата натрия в электролите. Все данные опытов приводим в табл. 1.

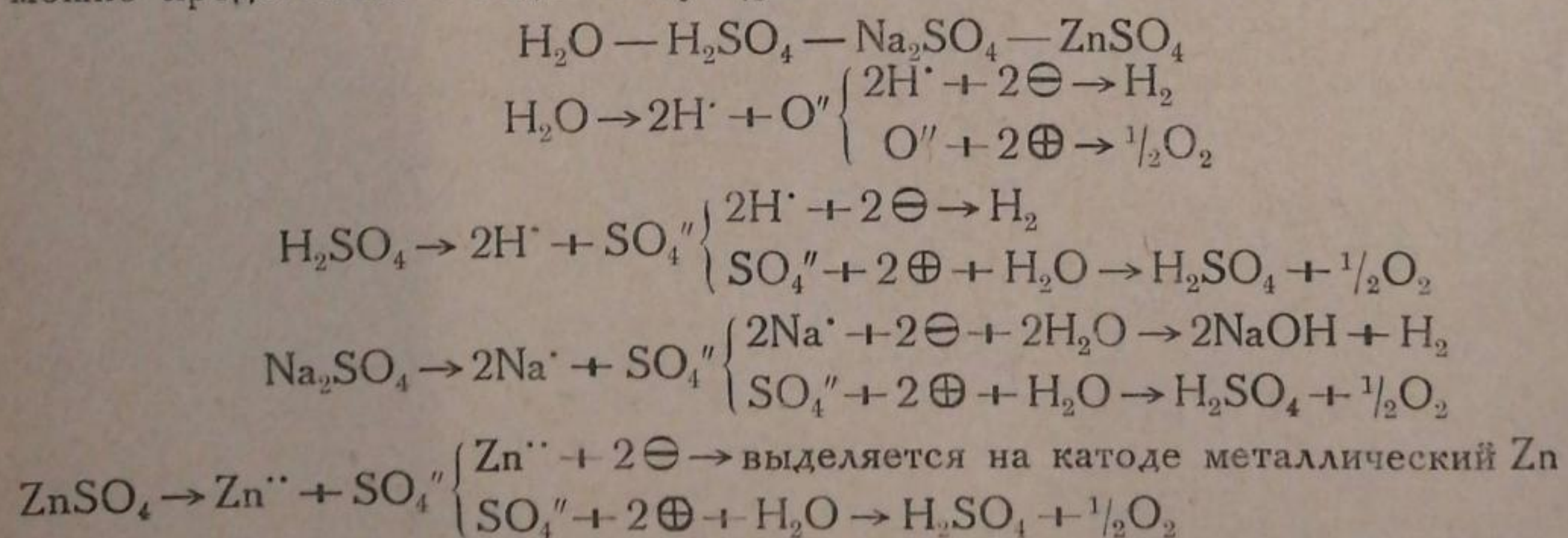
В опыте 15 была взята ванна, содержащая в 1 л 200 г сульфата натрия и 125 г серной кислоты; в опыте 16 — ванна, содержащая в 1 л 250 г сульфата натрия и 125 г серной кислоты. Необходимо отметить, что в этом опыте к концу его проведения как в анолите, так и в католите было заметно много хлопьев, повидимому, кремневой кислоты.

В следующей группе опытов мы производили определение зависимости выходов серной кислоты от концентрации ее. Данные приведены в табл. 2.

Затем мы выясняли влияние силы тока на процесс электролиза, для чего производили электролиз двухкомпонентной ванны, содержащей в 1 л 225 г сульфата натрия и 125 г серной кислоты. В этих опытах менялась только сила пропускаемого тока. Данные названных опытов приведены в табл. 2. Как видно из приведенных цифр, при повышении концентрации кислоты, а также при повышенной плотности тока выход кислоты снижается.

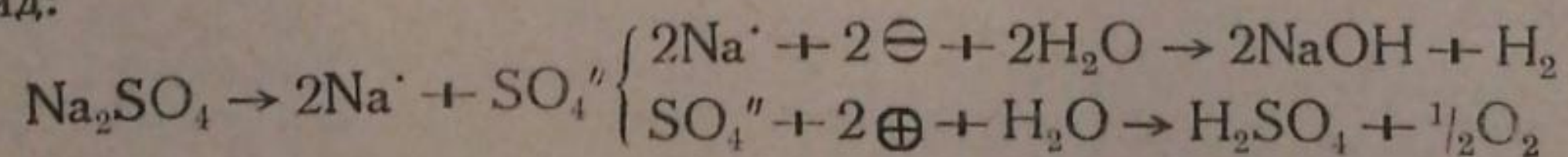
Электролиз трехкомпонентной ванны

Процесс возможного протекания электролиза многокомпонентной системы можно представить в виде следующей схемы:



В целях эффективного ведения процесса электролиза такой системы, как осадительная ванна, необходимо стремиться к тому, чтобы процесс шел главным образом за счет электролиза сульфата натрия.

Таким образом необходимо стремиться к созданию таких единственно целесообразных условий процесса, при которых схема электролиза приняла бы следующий вид:



* См. Журн. Прикл. Хим., 14, в. 6, 778 (1941).

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Время, в час.	Сила тока, в А	Напряжение, в V	Температура ванны между диафрагмами	Поверхность		Плотность тока		Начальная концентрация		Протекаемость		Концентрация электролита, в г/л		Выход, в %			Вид					
					анода, в см ²	катода, в см ²	по аноду, А/см ²	по катоду, А/см ²	кислоты в ванне, в г/л	сульфата натрия в ванне, в г/л	анода, в мл/час	катода, в мл/час	в анолите	в католите	кислоты в анолите	кислоты в католите	повышенное	концентрированное	ТОМТЕ	ополота	католита		
14	2	10.1	6.0	26°	110	60	9.2	16.8	125	225	242	252	185.2	96.2	66.3	32.9	}	}	}	}	}	}	
	4	9.0	5.0	32	110	60	8.2	15.0	125	225	196	280	191.6	99.7	63.8	34.7							
	6	9.8	4.7	30	110	60	8.9	16.3	125	225	194	285	200.0	98.7	67.1	34.6							
15	2	9.5	5.8	40	110	60	8.6	15.8	125	200	218	276	184.2	101.4	62.7	}	}	}	}	}	}	}	
	4	9.5	5.7	36	110	60	8.6	15.8	125	200	198	260	189.2	100.7	60.9								31.6
	6	9.5	5.3	41	110	60	8.6	15.8	125	200	228	270	182.0	99.7	61.6								32.4
16	2	9.6	5.7	46	110	60	8.7	16.0	125	250	216	244	194.0	95.6	71.0	}	}	}	}	}	}	}	
	4	9.5	5.6	38	110	60	8.6	15.8	125	250	210	228	194.0	93.0	69.7								34.1
	6	9.5	5.6	47	110	60	8.6	15.8	125	250	222	238	189.5	94.2	68.0								35.2

Следующая серия опытов была посвящена электролизу трехкомпонентной осадительной ванны в электролизере с твердым катодом и с двумя фильтрующими диафрагмами.

Для электролиза трехкомпонентной ванны был собран новый электролизер, в конструкции которого были учтены недостатки предыдущего. Он состоял из цилиндрического анода, сетчатого катода и двух цилиндрических диафрагм и обладал большой прочностью как весь целиком, так и в местах соединения обеих диафрагм. Диафрагмы, полученные из кислотостойкого асбеста, обладали при большой прочности вполне достаточной протекаемостью и не нуждались в промазке их сульфатом бария.

Определение содержания цинка в осадительной ванне мы производили при помощи титрования раствором железистосинеродистого калия в присутствии индикатора азотнокислого уранила. Для определения конца титрования брали пробы титруемого раствора на фарфоровой пластинке и смешивали с каплей индикатора.

При проведении электролиза электролизер заполнялся осадительной ванной лишь на 2/3 его. Были произведены опыты 23, 24, 25 и 26. Задачей этих опытов было выяснение протекания процесса электролиза осадительной ванны в условиях наличия сульфата цинка в электролите.

Получившийся в результате электролиза раствор подвергался определению содержания кислоты.

После выключения тока напряжение на зажимах электролизера опускалось лишь до 2.9 V. Все данные опыта приведены в табл. 3.

В опыте 24 была взята осадительная ванна состава: серной кислоты 128 г/л, сульфата натрия 225 г/л, сульфата цинка 17.1 г/л. Сила тока при электролизе была 15 А. Результаты опыта даны в табл. 4.

Оказалось, что наличие сульфата цинка вносит путаницу в результаты обычного хода процесса электролиза и его присутствие требует специального исследования.

Выделение цинка при электролизе ванны

В связи с тем, что в последнем опыте без диафрагмы выделился в некотором количестве металлический цинк, мы занялись изучением вопроса возможности выделения цинка из ванны.

Вопрос технического электролиза сернокислотного раствора цинка был разре-

шен Трайлем в Канаде и другими исследователями в США (1913—1915 гг.). Затем целый ряд исследователей изучали вопросы поведения при электролизе кислых растворов сульфата цинка в зависимости от различных причин и добавок [1, 2, 3, 4]. Потенциал выделения цинка около 0.7—0.8 V, перенапряжение выделения водорода на цинковом катоде примерно имеет эту же величину, т. е. 0.7—0.8 V, благодаря чему цинк при электролизе выделяется совместно с водородом. При повышении температуры перенапряжение выделения водорода на цинковом электроде падает. При повышении концентрации цинка в электролите перенапряжение выделения водорода на цинковом катоде также падает. Различные примеси в электролите даже в очень незначительных количествах резко влияют на перенапряжение выделения водорода.

Зависимость выходов цинка по току от концентрации серной кислоты исследовали Ганзен, Рентген и Хегел [4], а также у нас Есин и Балабай. Зависимость выхода цинка по току от концентрации цинка, кислоты и плотности тока изучалась этими же исследователями.

В нашем случае необходимо вести электролиз осадительной ванны, содержащей, кроме серной кислоты и малых количеств сульфата цинка, еще большее количество сульфата натрия. Содержание последнего таково, что получается почти насыщенный раствор Na_2SO_4 . Вопросом электролиза такой трехкомпонентной ванны никто из исследователей не занимался.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для того чтобы процесс электролиза трехкомпонентной ванны протекал с выделением металлического цинка без затухивания различных не учитывающихся факторов, мы производили процесс электролиза в ваннах, не содержащих диафрагм.

Для проверки выделяется ли при электролизе трехкомпонентной ванны цинк

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Время, в час.	Сила тока, в А	Напряжение, в V	Температура ванны между диафрагмами	Площадь		Плотность тока		Начальная концентрация		Гротеклемость		Концентрация кислоты, в г/л		Выход, в %		Вид		
					анода, в см ²	катода, в см ²	по аноду, А/см ²	по катоду, А/см ²	кислоты в ванне, в г/л	сульфата натрия в ванне, в г/л	анода, в мл/час	катода, в мл/час	в анолите	в катоде	кислоты в анолите	кислоты в катодной концентрированной ванне	анодита	катодита	
17	2	9.4	5.4	33°	110	60	8.5	15.7	125	225	230	248	183.8	96.2	65.2	34.5	18	Прозрачный	Зеленоватая окраска
	4	9.5	5.7	35	110	60	8.6	15.8	125	225	244	266	178.5	97.4	62.8	35.4			
18	2	9.6	5.9	33	110	60	8.7	16.0	100	225	232	268	164.6	68.2	71.8	40.3	18	Прозрачный	Зеленая окраска
	4	9.5	5.1	65	110	60	8.6	15.8	100	225	256	272	161.5	64.8	75.3	45.9			
19	2	9.7	4.85	49	110	60	8.8	16.2	150	225	284	272	197.4	126.2	67.7	30.2	19	Прозрачный с небольшим бурым осадком	Желтовато-зеленая окраска
	4	9.6	5.2	37	110	60	8.7	16.0	150	225	282	252	196.7	122.0	62.6	33.6			
20	2	2.5	3.9	29	110	60	2.27	4.16	125	225	208	216	145.0	115.3	75.4	38.3	20	Прозрачный	Слабожелтая окраска
	4	2.3	4.1	28	110	60	2.10	3.84	125	225	244	232	139.8	115.9	71.2	41.8			
21	2	5.4	4.7	29	110	60	4.9	9.0	125	225	212	218	163.6	104.5	69.8	39.2	21	Прозрачный	Слабожелтая с зеленоватым оттенком
	4	5.3	4.6	30	110	60	4.82	8.8	125	225	230	236	159.3	106.7	68.3	37.5			
22	2	15.2	7.6	68	110	60	13.8	25.3	125	225	265	298	200.0	93.2	59.8	28.6	22	Слегка мутный	Зеленая окраска
	4	15.1	7.5	77	110	60	13.7	25.2	125	225	358	368	179.5	96.0	60.8	33.3			

так же, как и при электролизе раствора, содержащего сульфат цинка и серную кислоту, мы проделали опыт 30. Раствор, подвергавшийся электролизу, был следующего состава: серной кислоты 125, сульфата натрия 225 и сульфата цинка 15 г/л.

При электролизе распространялся сильный запах озона. Раствор сначала окрасился в розовый цвет, а затем побурел от выделяющейся перекиси свинца. После электролиза перекись свинца выпала на дно в виде плотного чернобурого осадка.

Раствор при этом опять принял розовую окраску. На катоде выделился цинк в виде рыхлого бархатистого темносерого осадка. Таким образом из этого опыта видно, что цинк возможно выделять при электролизе осадительной ванны.

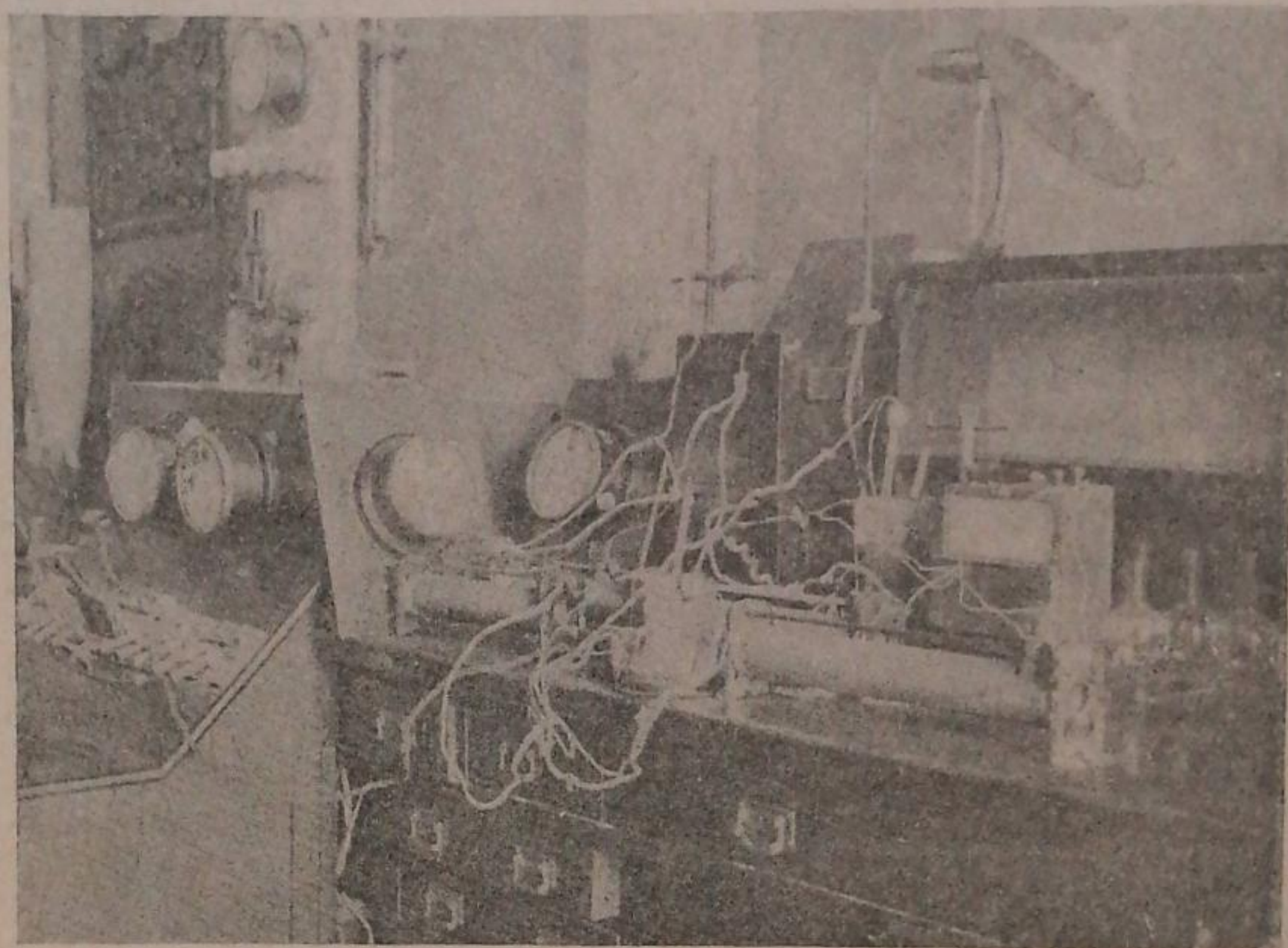


Рис. 1. Установка для электролиза осадительной ванны с выделением металлического цинка.

Так как получившийся осадок цинка был совершенно непригоден для выделения цинка в условиях производства, то мы проделали целый ряд опытов по электролизу ванны при различных условиях. В первой группе опытов мы изучали зависимость характера осадка цинка на катоде от температуры при плотности тока на катоде 2 A/m^2 , т. е. при силе тока на ванне в 6 А (рис. 1).

В опыте 37, проведенном при плотности тока по катоду 500 A/m^2 , осадок цинка получился более плотным и лучшего качества, чем в предыдущих опытах, благодаря чему стало возможно определить выход цинка по току. Выход цинка по току определялся по весу свинцового катода до и после электролиза (предварительно обмытого дистиллированной водой и просушенного горячим воздухом).

Чтобы определить, насколько экономичен режим электролиза, мы, кроме определения выхода цинка по току, производили также определение выхода цинка в граммах на 1 kWh затраченной энергии.

Данные, полученные из опыта, сведены в табл. 5.

Осадок цинка на катоде имел плотную основу, поверхность цинка была покрыта порошкообразным осадком, легко стиравшимся. Основа была плотная, сильно шероховатая, пористая.

Выход цинка 1.0952 г.

Выход цинка по току 59.9%.

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Время, в час.	Сила тока, в А	Напряжение, в В	Температура ванны между диафрагмами		Поверхность		Плотность тока		Начальная концентрация электролита				Протекаемость		Концентрация кислоты		Выход, в %		Вид	
				анод, в см ²	катод, в см ²	по аноду, А/дм ²	по катоду, А/дм ²	серной кислоты, в г/л	сульфата натрия, в г/л	сульфата цинка, в г/л	анодита, в мл/час.	катодита, в мл/час.	в анодите, в г/л	в катодите, в г/л	кислоты в анодите	понижение концентрации в катодите	кислоты в анодите	понижение концентрации в катодите	анодита	катодита	
23	1	9.0	5.2	27°	110	60	8.2	15.0	130.3	225	15	470	264	137.5	104.9	17.0	33.6	Сетка буроватая с бурым осадком, мутный	анодита	катодита	
	2	9.5	5.3	25	110	60	8.65	15.9	130.3	225	15	468	260	142.0	103.0	27.9	29.7				
	3	8.7	4.8	30	110	60	7.8	14.5	130.3	225	15	812	335	137.5	102.9	29.4	46.0				
	4	8.9	4.6	30	110	60	8.1	14.9	130.3	225	15	1310	510	135.5	114.9	36.9	42.5				
	5	9.2	4.8	29	110	60	8.25	15.4	130.3	225	15	680	310	138.1	106.3	23.0	39.3				
	6	9.7	4.6	29	110	60	8.8	16.2	130.3	225	15	780	420	140.3	114.8	36.3	30.4				
	7	9.5	4.4	31	110	60	8.65	15.9	130.3	225	15	660	840	140.4	119.1	31.7	44.5				
	8	9.2	4.4	30	110	60	8.25	15.4	130.3	225	15	936	416	138.2	111.4	36.6	38.9				

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Время, в час.	Сила тока, в А	Напряжение, в В	Температура ванны между диафрагмами		Поверхность		Плотность тока		Начальная концентрация электролита				Протекаемость		Концентрация кислоты		Выход, в %		Вид	
				анод, в см ²	катод, в см ²	по аноду, А/дм ²	по катоду, А/дм ²	серной кислоты, в г/л	сульфата натрия, в г/л	сульфата цинка, в г/л	анодита, в мл/час.	катодита, в мл/час.	в анодите, в г/л	в катодите, в г/л	кислоты в анодите	понижение концентрации в катодите	кислоты в анодите	понижение концентрации в катодите	анодита	катодита	
24	1	14.5	7.0	56°	110	60	13.15	24.2	120.2	225	17.3	780	294	139.3	92.6	44.5	24.3	Буроватый с осадком, после отстаивания прозрачным, без мути	анодита <td>катодита</td>	катодита	
	2	14.8	7.0	55	110	60	13.4	24.6	120.2	225	17.3	1028	332	135.6	93.7	47.0	26.2				
	3	15.1	6.8	54	110	60	13.7	25.2	120.2	225	17.3	912	296	134.9	94.0	42.1	23.7				
	4	14.3	6.5	58	110	60	13.0	23.8	120.2	225	17.3	708	268	143.4	88.0	49.8	24.0				
	5	15.8	7.6	63	110	60	14.35	26.3	120.2	225	17.3	552	252	149.6	88.5	47.0	23.9				
	6	14.9	6.9	63	110	60	13.5	24.8	120.2	225	17.3	500	240	150.8	84.0	46.8	26.6				
	7	15.2	6.6	64	110	60	13.8	25.3	120.2	225	17.3	400	243	155.1	82.1	48.4	27.8				
		14.4	6.3	55	110	60	13.05	24.0	120.2	225	17.3	540	252	149.7	82.0	49.3	29.8				

Выход цинка на 1 kWh в г:

$$A = 12.2 \frac{B}{V} = 12.2 \frac{59.9}{3.56} = 205 \text{ г.}$$

Всю группу опытов мы свели в общую табл. 6.

Данные этой таблицы изображены графически в виде кривой зависимости выхода цинка по току при изменяющейся плотности тока при температуре 75° и постоянном составе ванны (рис. 2).

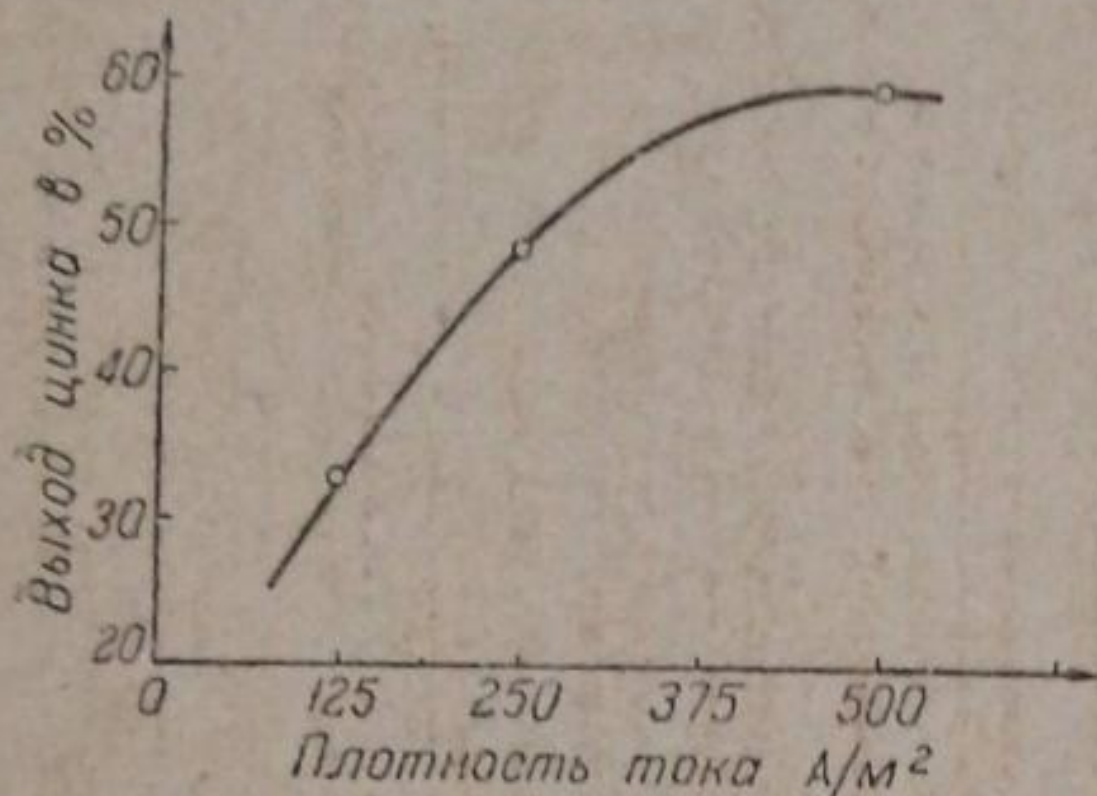


Рис. 2. Зависимость выхода цинка по току от плотности тока на катоде в ванне, содержащей: H_2SO_4 125 г/л, Na_2SO_4 225 г/л, ZnSO_4 15 г/л.

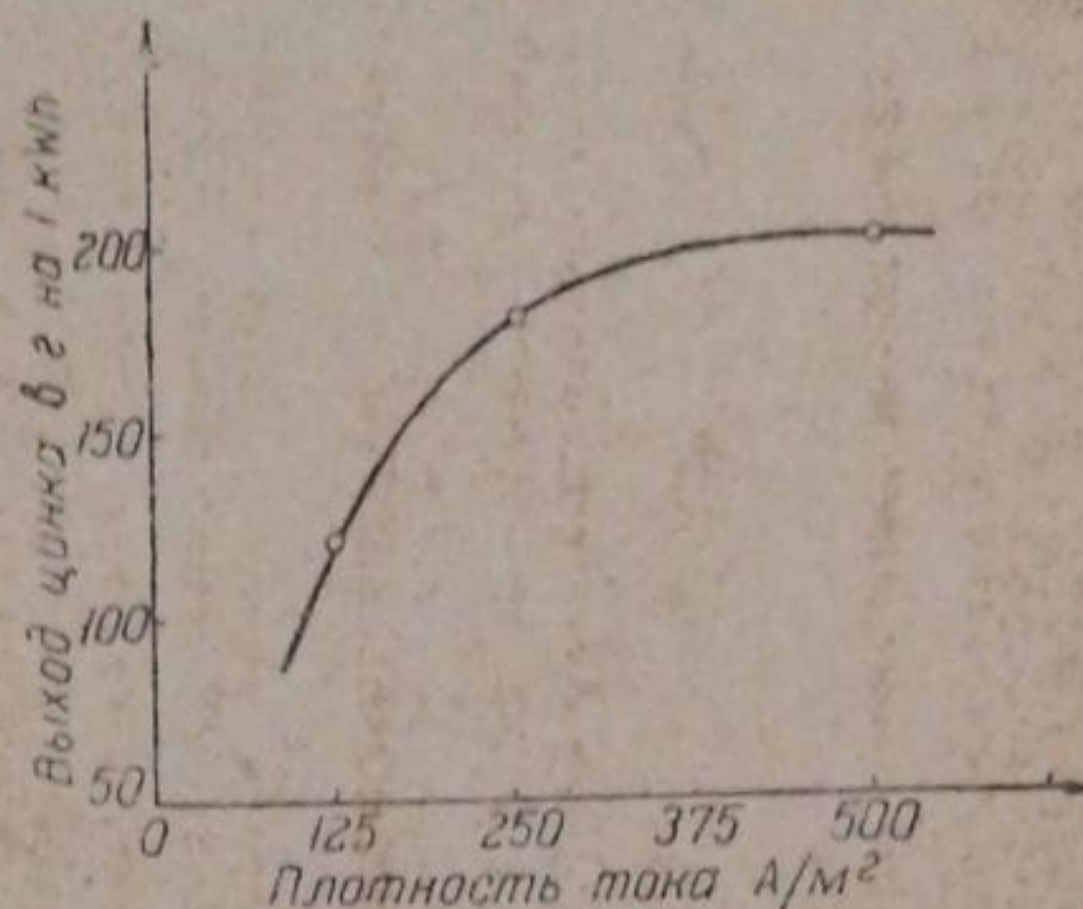


Рис. 3. Зависимость выхода цинка на 1 kWh от плотности тока на катоде в ванне, содержащей: H_2SO_4 125 г/л, Na_2SO_4 225 г/л, ZnSO_4 15 г/л.

Вторая кривая показывает зависимость выхода цинка на 1 kWh в зависимости от изменения плотности тока при постоянной температуре 75° и постоянном составе ванны (рис. 3).

Из таблицы и из приведенных двух кривых выходов видно, что с повышением плотности тока выход цинка увеличивается, одновременно с этим ухудшается качество осаденного цинка. Качество цинка получается лучшим при плотностях тока 125—250 А/м². Так как в нашем случае для целей электролиза идти на понижение плотности тока нежелательно, ибо производительность электролизера в этом случае сильно уменьшается, то мы считали

нерациональным опускаться при электролизе в область ниже 250 А/м², которую в наших условиях можно считать оптимальной по качеству получаемого осадка.

В следующей группе опытов мы изучали влияние коллоидов на характер осадка цинка, так как в производственную осадительную ванну в результате деструкции целлюлозы переходит целый ряд продуктов, имеющих коллоидный характер.

В качестве коллоида, добавляемого в осадительную ванну, мы применили желатину в количестве 0.8 г/л. Добавка желатины должна была показать, как влияет добавка коллоидных веществ на характер выделяющегося осадка цинка (табл. 7).

Из табл. 7 видно, что добавка в осадительную ванну небольшого количества желатины ведет к получению достаточно хорошего по прочности осадка цинка даже при большой плотности тока (750 А/м²), при которой без добавки желатины прочного осадка не получается.

Для создания первого приближения к производственной осадительной ванне добавляли в ванну некоторое количество глюкозы.

ТАБЛИЦА 5

Время, в час.	Сила тока, в А	Поверхность катода, в см ²	Плотность тока, А/м ²	Напряжение, в V	Температура
0 ⁰⁰	2	40	500	3.45	74°
0 ¹⁵	2	40	500	3.55	72
0 ³⁰	2	40	500	3.65	74
0 ⁴⁵	2	40	500	3.60	70

ТАБЛИЦА 6

Зависимость характера осадка и выходов цинка от плотности тока на катоде

№ опытов	Температура	Сила тока, в А	Поверхность катода, в см ²	Плотность тока по катоду, А/м ²	Напряжение, в V	Продолжительность электролиза, в час.	Состав ванны, в г/л			Выход цинка		Выход цинка на 1 кВт·ч, в г	Примечания
							H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄	в г	в %		
34	75°	5.9	40	1475	436	0.5	125	225	15	—	—	—	Осадок цинка не слишком легко стирающийся, основа плотная, поверхность плотная и пористая, голубовато-серого цвета, сильно шероховатая.
35	75	5.2	40	1300	4.28	0.5	125	225	15	—	—	—	Осадок цинка пористый, шероховатый, имеет прочную основу, верхний слой легко стирается.
36	70	3.0	40	750	3.67	0.5	125	225	15	—	—	—	Осадок цинка мелкопористый, шероховатый, основу имеет прочную, верхний слой легко стирается.
37	73	2.0	40	500	3.56	0.5	125	225	15	1.0952	59.9	205	Осадок цинка мелкопористый, сильно шероховатый, имеет плотную основу, поверхность покрыта легко стирающимся порошкообразным осадком цинка.
38	75	1.0	40	250	3.28	1.0	125	225	15	0.5916	48.6	181	Осадок цинка плотный, шероховатый, имеет плотную основу, поверхность осадка легко рыхловатая, почти не стирающаяся.
39	75	0.8	40	200	3.28	1.5	125	225	15	0.4320	30.0	112	Осадок цинка плотный, полублестящий, имеет пористые места. На краях пластины имеется пористый цинк в виде веточек.
40	75	0.5	40	125	3.31	2.75	125	225	15	0.5662	32.9	121	Осадок цинка имеет рыхлую поверхность, состоящую из ветвистых, легко стирающихся крупинок цинка, основа осадка твердая, пористая.

ТАБЛИЦА 7

Зависимость характера осадка цинка от добавки желатины к ванне при плотности тока по катоду 750 А/м²

Температура	Сила тока, в А	Поверхность катода, в см ²	Плотность тока по катоду, в А/м ²	Напряжение, в V	Продолжительность электролиза, в час.	Состав ванны, в г/л			
						H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄	желатинны
70°	3.0	40	750	3.67	0.5	125	225	15	—
70	3.0	40	750	3.94	1.0	125	225	13	2

Осадок цинка микропористый с шероховатой поверхностью, легко стирается, основу имеет прочную.

Осадок цинка светлый, плотный, гладкий, с полублестящей поверхностью, твердый, не стирается.

Добавку глюкозы мы производили потому, что при гидролизе вискозы в осадительной ванне получаются в конечном результате моносахариды, среди которых глюкоза занимает первое место.

Данные опыта электролиза с добавкой глюкозы сведены в табл. 8.

Осадок цинка на катоде очень светлый, гладкий, матовый, плотный. Поверхность слегка шероховата. Выход цинка 0.7484 г. Выход цинка по току 37.1%. Выход цинка на 1 kWh затраченной электроэнергии 146 г, осадок цинка на катоде достаточно прочный, не стирающийся.

ТАБЛИЦА 8

Время, в час.	Сила тока, в А	Площадь катода, в см ²	Плотность тока, А/см ²	Напряжение, в В	Температура
0—30	1.0	40	250	3.0	76 ^а
1—30	1.0	40	250	3.2	76

Качество осадка цинка сильно повышается при добавке небольших количеств глюкозы, но при добавке большего количества глюкозы качество осадка цинка снова резко падает.

Характер осадка цинка на свинцовом катоде виден из рис. 4.

Выход цинка по току в зависимости от добавки глюкозы к осадительной ванне выражается почти прямой линией (рис. 5).

С увеличением количества глюкозы в ванне выход цинка по току увеличивается. Увеличение незначительное. На 1 г глюкозы выход цинка по току увеличивается на 2%.

Выход цинка на 1 kWh электроэнергии также увеличивается при прибавлении глюкозы. Но эта зависимость выражается не в виде прямой, а в виде кривой, асимптотически приближающейся к выходу в 130 г на 1 kWh (рис. 6).

Из табл. 8 и из кривых видно, что оптимальное количество глюкозы в осадительной ванне составляет около 2 г/л, так как при такой концентрации

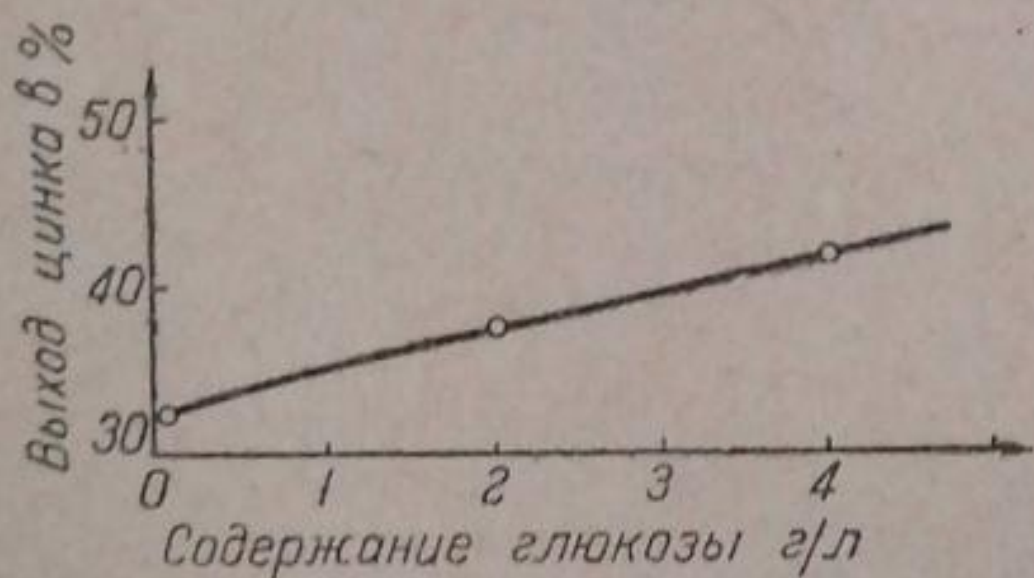


Рис. 5. Зависимости выхода цинка по току от содержания глюкозы в ванне, содержащей: H_2SO_4 125 г/л, Na_2SO_4 225 г/л, $ZnSO_4$ 15 г/л.

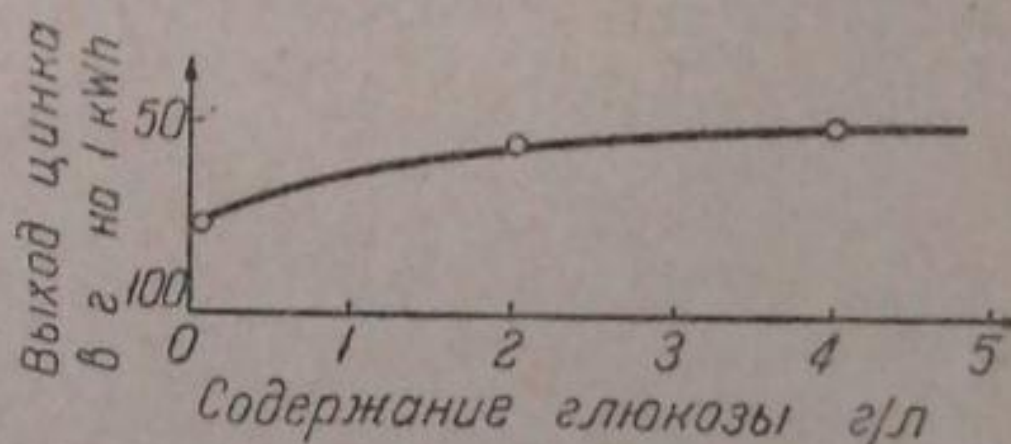


Рис. 6. Зависимость выхода цинка на 1 kWh от содержания глюкозы в ванне, содержащей: H_2SO_4 125 г/л, Na_2SO_4 225 г/л, $ZnSO_4$ 15 г/л.

осадок цинка имеет плотную структуру. Увеличение выхода цинка от добавки глюкозы очень незначительно для того, чтобы ее добавлять для увеличения выходов.

Зависимость выхода цинка и качества осадка от температуры мы изучали на осадительной ванне, содержащей глюкозу (рис. 7).

Выход цинка по току меняется от температуры, при этом наибольшие выходы цинка получаются при температуре около 60°, сильно снижаясь при более низкой температуре. Эта зависимость выхода цинка по току от температуры видна на рис. 8.

Выход цинка на 1 kWh затраченной электроэнергии примерно такой же, как и выход цинка по току, зависящий от температуры. Максимальные выходы цинка на 1 kWh получаются при температуре около 60°, сильно снижаясь при понижении температуры. При повышении температуры выход цинка на 1 kWh почти не снижается, так как при этом электропроводность ванны сильно увеличивается. Кривая зависимости выхода цинка на 1 kWh затраченной электроэнергии видна на рис. 9.

Так как нам необходимо получать осадки цинка наиболее прочные и плотные по структуре, то можно считать, что оптимальной по качеству осадка цинка является температура около 45°.

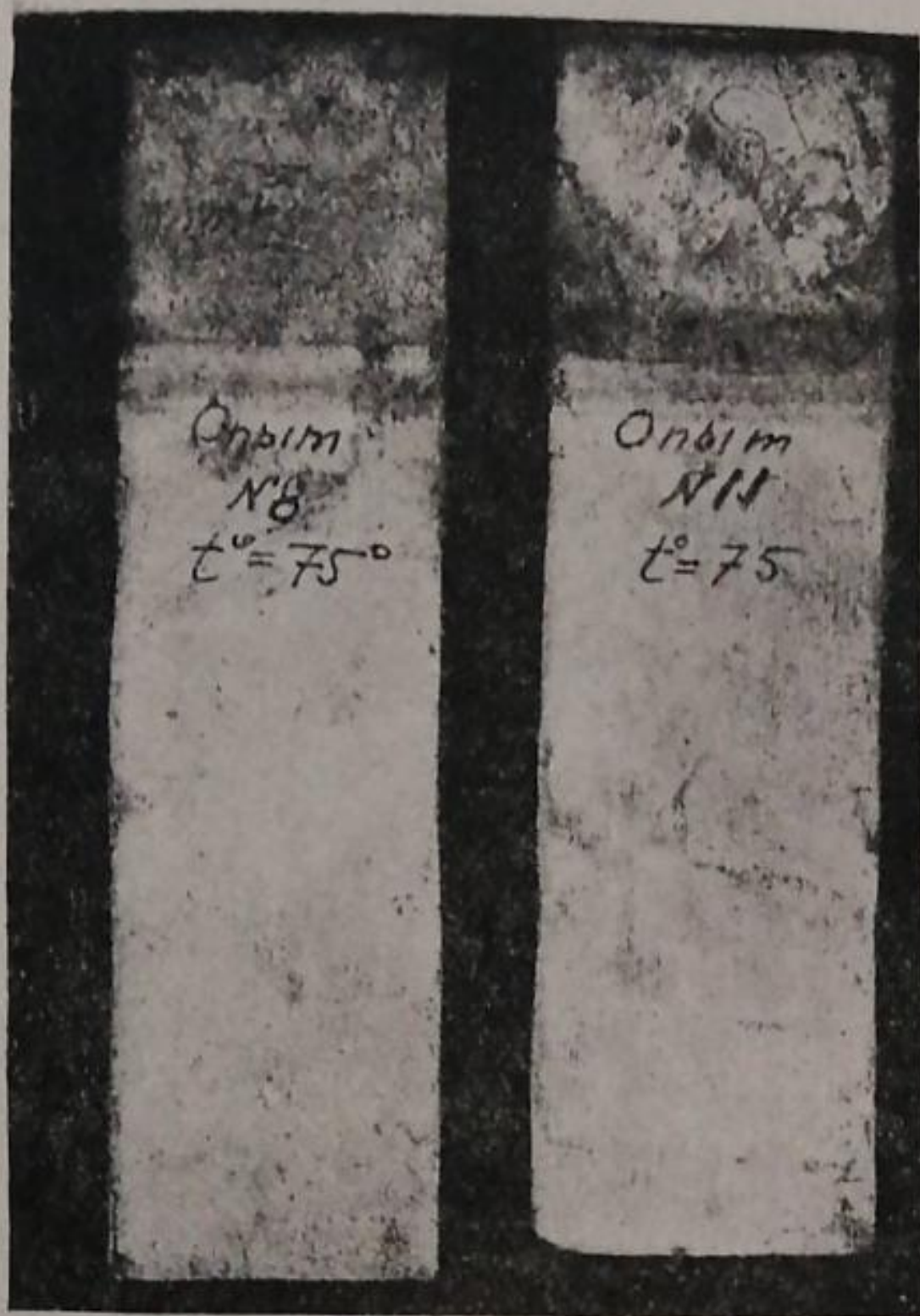


Рис. 4. Вид осадка цинка при электролизе осадительной ванны в присутствии глюкозы и без глюкозы.

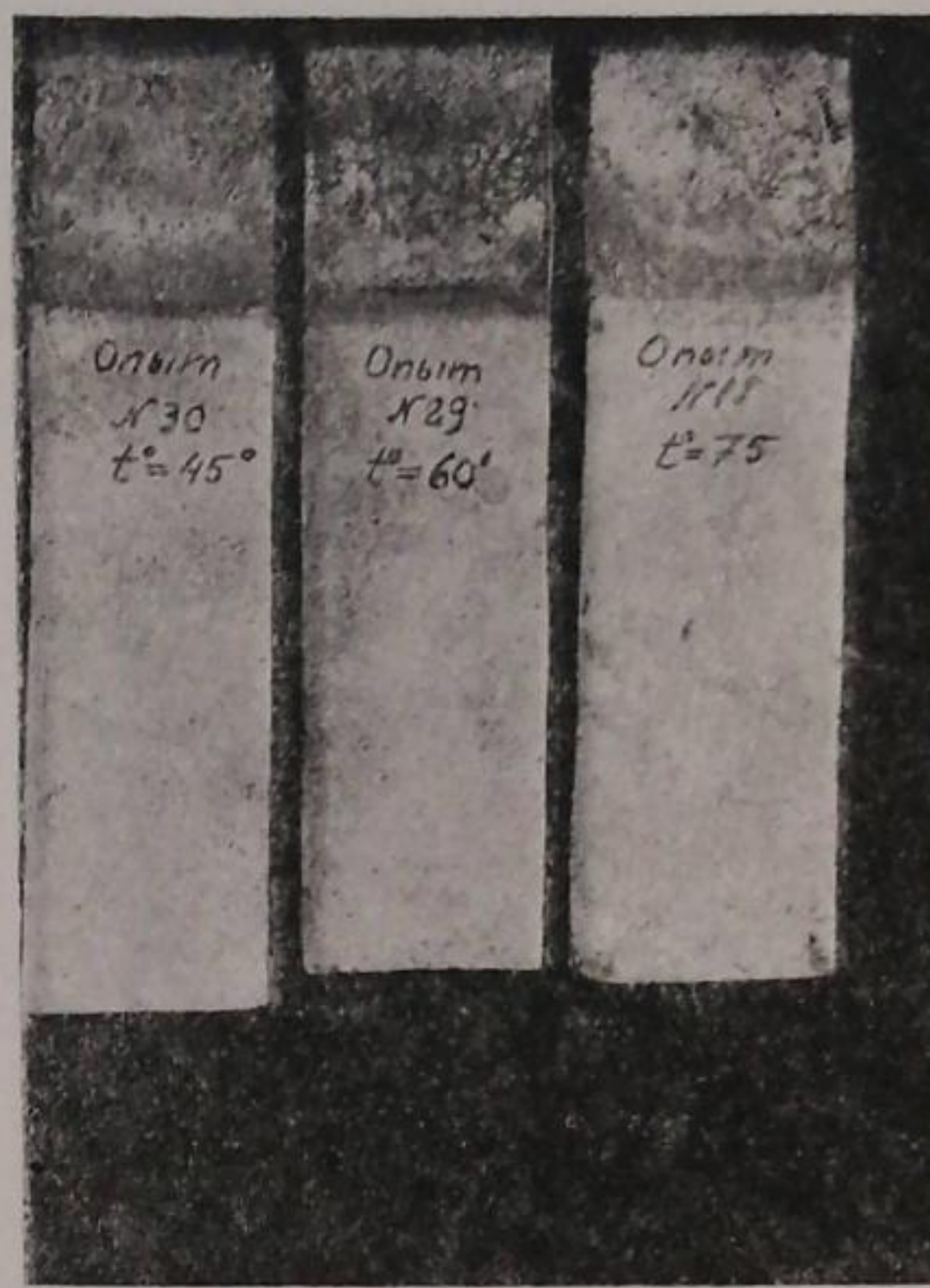


Рис. 7. Вид осадка цинка на катоде в зависимости от температуры при электролизе ванны, содержащей глюкозу.

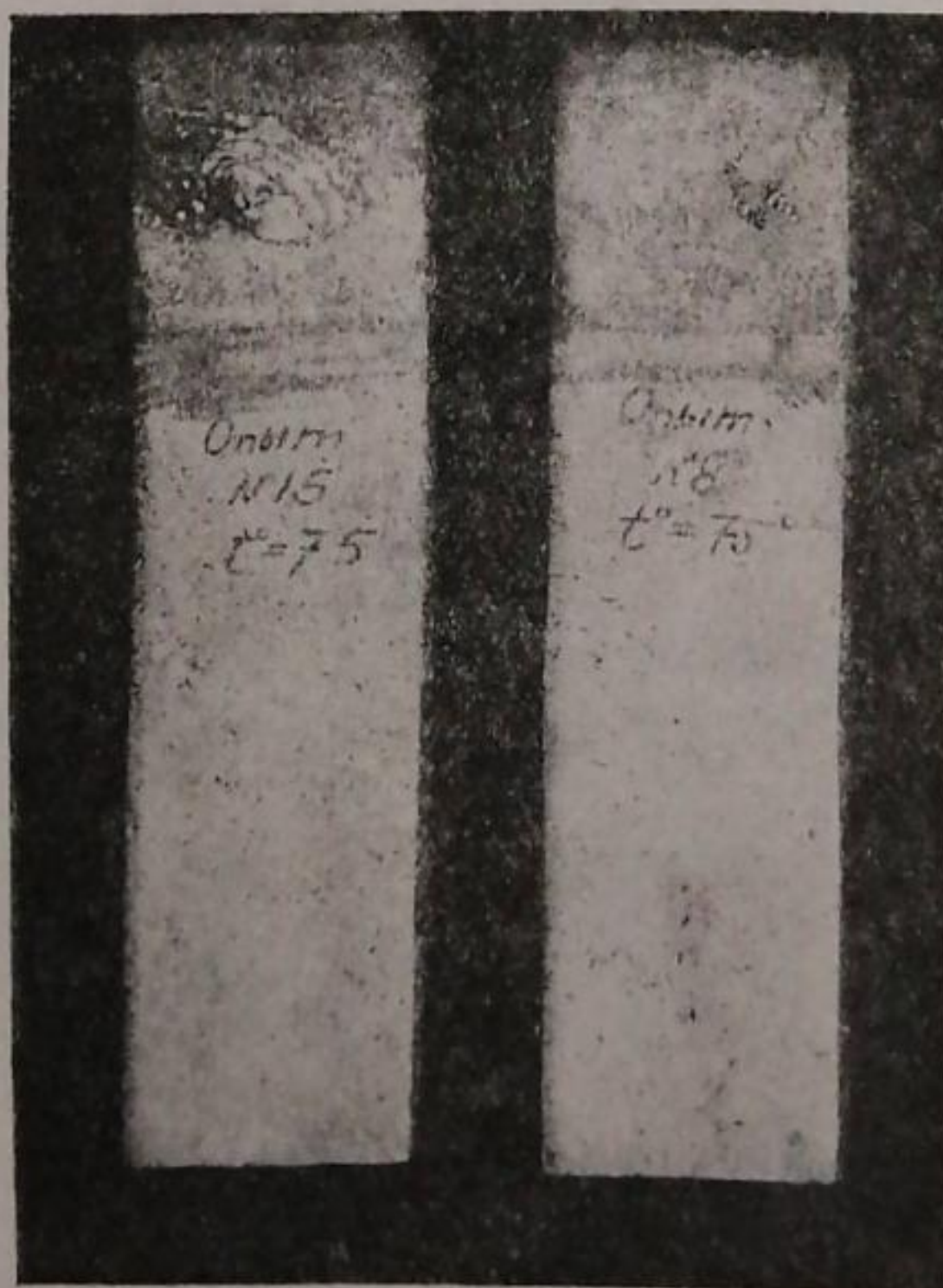


Рис. 10. Вид осадка цинка на катоде в зависимости от концентрации кислоты в осадительной ванне.

Результаты электролиза ванны, содержащей глюкозу и серной кислоты 80 г/л, следующие.

Осадок цинка на катоде плотный, шероховатый, не стирающийся. На поверхности имеются в небольшом количестве блестящие крупинки цинка, легко стирающиеся.

Выход цинка 0.8466 г. Выход цинка по току 46.1%. Выход цинка на 1 kWh затраченной электроэнергии 140 г/kWh. Для сравнения приводим данные опытов в виде табл. 9.

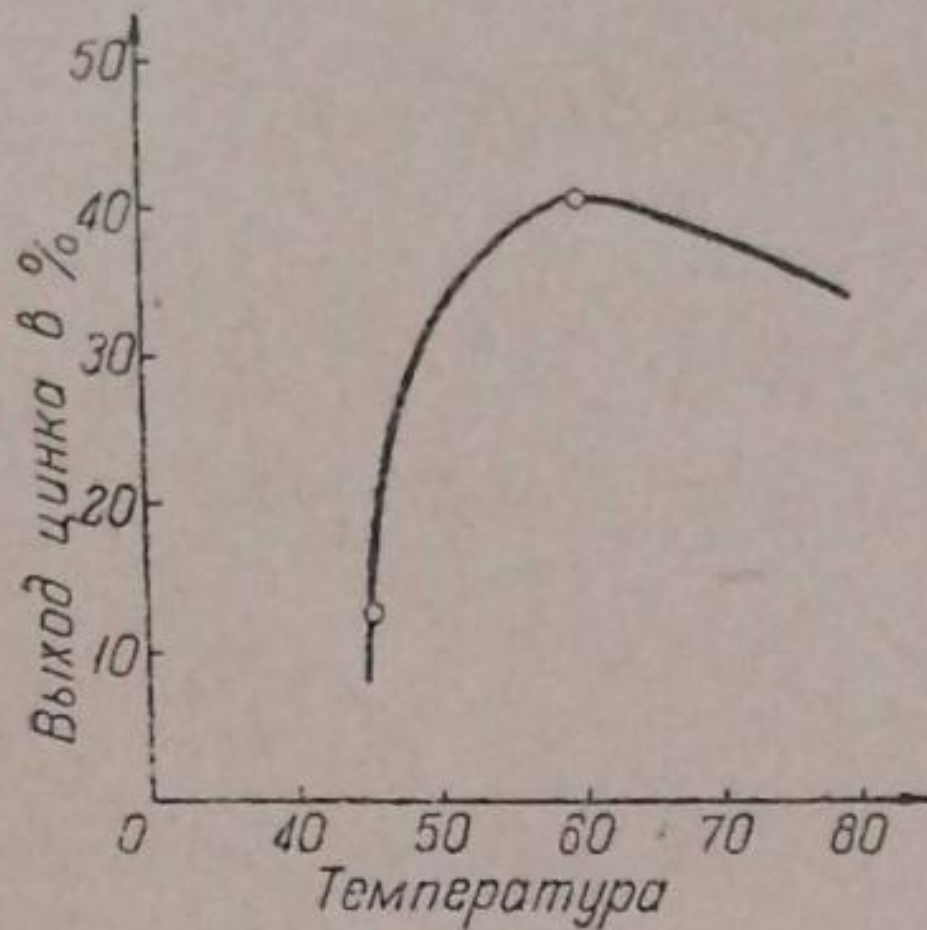


Рис. 8. Зависимость выхода цинка по току от температуры в ванне, содержащей: H_2SO_4 125 г/л, Na_2SO_4 225 г/л, $ZnSO_4$ 15 г/л, глюкозы 2 г/л.

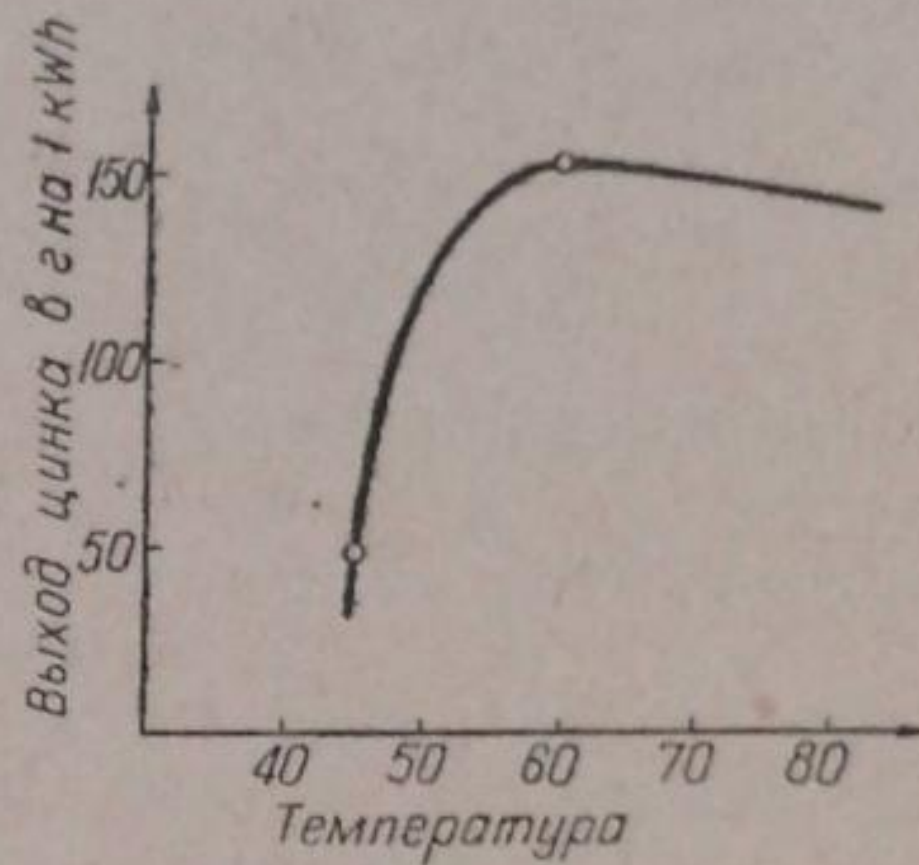


Рис. 9. Зависимость выхода цинка на 1 kWh от температуры в ванне, содержащей: H_2SO_4 125 г/л, Na_2SO_4 225 г/л, $ZnSO_4$ 15 г/л, глюкозы 2 г/л.

Как видно из табл. 9, разница в характере осадка цинка при изменении концентрации серной кислоты в сторону ее понижения с 125 г/л до 80 г/л состоит лишь в том, что плотность осадка цинка увеличивается, выход цинка по току и на 1 kWh при этом со снижением кислотности также увеличивается.

ТАБЛИЦА 9

Зависимость выходов цинка от кислотности осадительной ванны

№№ опытов	Температура	Сила тока, в А	Поверхность катода, в см ²	Плотность тока по катоду, А/м ²	Напряжение, в V	Продолжительность электролиза, в час.	Состав ванны, в г/л			Выход цинка		Выход цинка на 1 kWh, в г
							H_2SO_4	Na_2SO_4	$ZnSO_4$	в г	в %	
48/15 *	75°	1.0	40	250	3.33	1 1/2	80	225	15	0.8466	46.1	140
22/8 **	75	1.0	40	250	3.21	1 1/2	125	225	15	0.5876	32.0	121.5

Внешний вид осадка цинка от изменения концентрации кислоты в осадительной ванне изменяется очень мало, что видно из рис. 10.

Выводы

1. В условиях электролиза осадительной ванны при повышении концентрации кислоты, а также при повышенной плотности тока выход кислоты ниже.

2. Процесс электролиза трехкомпонентной осадительной ванны в условиях наличия сульфата цинка в электролите технически возможен.

3. В процессе электролиза возможно выделение на катоде металлического цинка с дальнейшим его использованием.

* Осадок цинка шероховатый, серый, плотный, на поверхности имеются мелкие, легко стирающиеся кристаллы цинка.

** Осадок цинка плотный, но пористый, шероховатый, поверхность покрыта легко стирающимися крупинками цинка.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. A. Caspari. Z. phys. Ch., № 30, 93—97 (1899); J. Westrip. J. Chem. Soc., № 125, 1112 (1924); F. Laist, F. F. Frick, J. O. Elton a, R. B. Caples. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., № 61, 699 (1921). — [2] С. А. Hansen. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. (1919). — [3] Гаев и Есин. Электролиз цинка; Барабошкин, Цефт и др. Гидроэлектрометаллургия меди и цинка; Ленингр. электротехн. инст., Лабор. электрохимии. Исследование электролиза цинка из кислых растворов; Центр. н.-и. инст. цветных металлов. Электролиз растворов сульфата цинка при больших плотностях тока. — [4] P. Röntgen. Met. Erz., № 25, 291—319 (1928); H. C. Tainton. Trans. Am. Electroch. Soc., № 41, 381 (1923).

Поступило в Редакцию
10 декабря 1940 г.

DIE REGENERIERUNG DES FÄLLBADES AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE. II

M. Tartakovski, V. Matvejev

In der Abhandlung wird die Frage der Regenerierung des Fällbades durch Elektrolyse des Dreikomponentensystems unter Ausscheidung von metallischem Zink behandelt. Tabellen und Kurven der Abhängigkeit der Zinkausbeute nach dem Strome von der Stromdichte auf 1 kWh verwendeter Elektroenergie berechnet wie auch der Abhängigkeit der Ausbeute von Zugaben organischer Substanzen in das Bad werden angeführt.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ХЛОРИРОВАНИЕМ

И. Н. Плаксин и С. К. Шабарин

Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина

В природе рудная платина встречается в различном состоянии, в соответствии с чем и обработка платиновых руд производится различными методами, в зависимости от химико-минералогических особенностей минералов платины и компонентов руды, с которыми она связана.

Одним из таких методов является хлорирующий обжиг, который составлял предмет нашего изучения, в связи с исследованием способов извлечения платиновых металлов из проб соответственных руд. Одна из таких проб — сульфидная, с содержанием 23.74% серы, и вторая — окисленная, в которой содержание серы составляло 3.24%.

По минералогическому составу сульфидная руда представляла сплошную массу пирротина, содержащего выделения халькопирита. Местами, близ зерен пирротина, наблюдались выделения пентландита. Халькопирит не представлял однородной массы, так как пересекался прожилками пирротина мощностью 0.8—1.0 мм, либо содержал его в форме включений размером от 0.01 до 1 мм. Все три минерала (чаще пирротин и халькопирит) дают мелкую вкрапленность в породе — оливиновом диабазе.

Окисленная руда в основном состояла из лимонита, в большей части рыхлого строения, с остатками сульфидов, главным образом халькопирита, редко халькозина и очень редко пирротина. С поверхности лимонит частично был покрыт углекислыми соединениями меди (медная зелень).

Изучение проб сульфидной и окисленной руды показало, что платина и палладий находятся в них частично в связанном состоянии, частично же, несомненно, в тонкодисперсном. Так, в результате большого количества опытов амальгамации окисленной руды в самых различных условиях оказывалось возможным извлечь не свыше 30—40% платиновых металлов.

Амальгамация окисленной руды была испытана следующими методами: 1) внутренней амальгамацией — при измельчении руды до —65, —100 и —150 меш в кислой среде с цинковой амальгамой при различных вариантах основных условий; 2) внешней амальгамацией — по методу Эвлин-Экленда в разных вариантах; 3) электро-амальгамацией при различных степенях измельчения руды.

Все варианты амальгамации дали неудовлетворительные или отрицательные результаты, вследствие чего было решено применить хлорирование. В литературе [1] имелись в то время лишь самые общие сведения относительно условий ведения хлорирующего обжига. Они сводились к тому, что руда смешивается с поваренной солью, процесс ведется при температуре 500—600°, хлор пропускается 4 часа и расход хлора составляет около 75 кг/т руды. Отмечалось, что общее извлечение платиновых металлов достигает 87%, причем извлечение самой платины доходило до 92%, а прочие металлы извлекались в меньшем количестве и, в частности, палладий лишь в количестве до 25%.

Представлялось интересным не только проверить все эти данные, но и установить необходимую степень измельчения материала, поступающего на обжиг, поведение руды во время хлорирующего обжига в зависимости от минералогического ее состава, степень извлечения металлов и некоторые другие моменты.

Опыты велись в трубчатой электрической печи сопротивления типа ПВ 6 на 220 В и 14 А с макс. t 850°. Длина печи составляла 600 мм, диаметр отверстия ~ 60 мм. В печь

ТАБЛИЦА 1

Степень измельчения руды (меш)	Температура обжига	Длительность обжига, в час.	Извлечение, в %		
			Pt	Pd	
— 28	300—350°	4	4	100	
— 100			4	100	
— 28	200—250	2	—	41	
— 28			4	20	20.5
— 28				6	45
— 28	100—150	4	—	—	

ТАБЛИЦА 2

Степень измельчения руды (меш)	Температура обжига	Длительность обжига, в час.	Извлечение, в %	
			Pt	Pd
— 14	500—550°	4	78	100
— 28			66	100
— 65	420—460	4	*	100
— 150			4	100
— 14	400—420	4	69	100
— 28			4	100
— 14	370—400	4	74	100
— 28			78	100
— 100			78	100
— 14	300—350	4	85	100
— 28			73	100
— 14		4	60	100
— 14			2	62
— 14		6	51	100

ТАБЛИЦА 3

Степень измельчения руды (меш)	Температура обжига	Длительность обжига, в час.	Извлечение, в %		
			Pt	Pd	
— 28	500—550°	2	~100	100	
— 28			100	100	
— 100			100	100	
— 100			100	100	
— 28			100	100	
— 28	400—450	4	75	100	
— 100			77	100	
— 28	300—350	2	85	81	
— 28			4	78	100
— 100				76	100
— 28			6	85	100
— 28	4	75		81	
— 28		100—150	4	65	81

* Не определялась.

вставлялась фарфоровая глазурированная труба диаметром 50 мм. С обоих концов труба закрывалась резиновыми пробками. В передней пробке имелось два отверстия. Через одно из них пропусклась стеклянная трубка, соединенная с резиновой шлангой от бомбы с хлором. Через второе отверстие пропусклась фарфоровая трубка с термопарой [Pt—Pt/Rh], доходившая до середины печи. Через заднюю пробку была пропущена стеклянная трубка, соединенная через склянку Тищенко с водоструйным насосом для прососа хлора и удаления летучих продуктов обжига. Хлор подавался непосредственно из бомбы через контрольную склянку Тищенко. Скорость подачи хлора регулировалась так, что хлор поступал непрерывно равномерным потоком пузырьков.

Во всех опытах подача хлора начиналась в момент, когда температура печи была на 100° ниже нижнего предела температуры эксперимента. Это давало возможность насытить пространство печи хлором к моменту, от которого велся отсчет времени.

Навески руды по 10 г смешивались с 1—2 г NaCl и насыпались равномерным тонким слоем в фарфоровые ящички размером 60 × 30 × 10 мм. Одновременно в печь помещались 3 параллельных навески.

При обжиге руды наблюдалось спекание ее в большей или меньшей степени в зависимости от характера материала и от температуры нагревания, а именно:

Окисленная руда при 300—350°: мало спекшаяся руда, охристо-красного цвета, в отдельных местах с поверхности посеревшая.

Смесь 75% окисленной + 25% сульфидной при 400—450°: спекание небольшое, цвет темнобурый.

Та же смесь при 100—200°: спекание слабое, цвет коричневый.

Смесь 50% окисленной + 50% сульфидной при 200—250°: сильное спекание, цвет руды от светлокоричневого до чернокоричневого.

Та же смесь при 300—350°: сильное спекание, цвет руды черный, горелый.

Та же смесь при 500—550°: сильное спекание, цвет руды от серо-черного (коксового) до черно-бурого.

Сульфидная руда при 100—200°: спекание, цвет руды темнобурый (почти черный).

Сульфидная руда при 200—250°: сильное спекание, цвет руды черный.

Окисленная руда менее подвержена спеканию, чем руда сульфидная, и поэтому она способна выдерживать более высокие температуры. Примесь сульфидной руды вызывает сильное спекание даже при сравнительно невысоких температурах.

Опыты хлорирования сульфидной руды велись в интервалах температур 100—150, 200—250 и 300—350°. При самой низкой из приведенных температур не было установлено извлечения платиновых металлов. При температуре 200—250° палладий начинает хлорироваться и извлекается в небольшом

количестве, но уже в пределах 300—350° он извлекается полностью. Платина при тех же температурах практически не извлекается. Дальнейшее повышение температур было невозможно, так как уже при этих температурах руда подвергается сильному спеканию. Результаты опытов приводятся в табл. 1.

Хлорирование окисленной руды велось в пределах температур от 300 до 550°. Следует отметить, что во всех этих опытах палладий извлекается нацело, между тем как платина при всех проведенных вариантах не давала извлечения выше 85%. Результаты опытов приводятся в табл. 2.

Смесь, составленная из равных весовых частей окисленной и сульфидной руд, хлорировалась в широком пределе температур от 100—150 до 500—550°. В этой серии опытов было достигнуто полное извлечение как палладия, так и платины (как видно из данных табл. 3), при длительности хлорирования 4 часа и при температуре 500—550°.

Сокращение периода хлорирования до 2 час. при этой же температуре почти не оказывает влияния на полноту извлечения: в хвостах соответствующего опыта оказались лишь следы платины.

Была испытана смесь из 75% окисленной и 25% сульфидной руды. Она обжигалась при 400—450°. Извлечение платины в двух параллельных пробах составило 75.5 и 74.0, а палладия — 100%. Процент извлечения платины получается тот же, что и в случае смеси 50% окисленной и 50% сульфидной руды при той же температуре 400—450°. Возможно, что при увеличении температуры в этом случае до 500—550° получалось бы и по платине извлечение в 100%.

Была испытана также смесь из 90% окисленной и 10% сульфидной руды. Обжиг велся при той же температуре 400—450°. Извлечение платины в двух параллельных опытах составило 67 и 41%, по палладию же 100%. Снижение в извлечении платины, очевидно, нужно объяснить незначительной примесью сульфидной руды.

Таким образом хлоринация в виде хлорирующего обжига оказалась тем методом, который может быть применен для извлечения платины и палладия из соответствующих руд.

Из опытов хлорирования окисленной руды видно, что руда, измельченная до —14 меш, прекрасно отдает палладий во всех опытах, а платина из пробы этого помола извлекается несколько не хуже, чем из руды с более тонким измельчением (—28, —100 меш).

На ряду с хлорирующим обжигом было поставлено несколько опытов „мокрого хлорирования“. Опыты заключались в том, что пульпа с отношением ж:т = 6:1 агитировалась в кислой среде (2% соляная кислота), с добавкой NaCl при пропускании из баллона тока хлора в течение 3 час. Агитация велась в стеклянном чанке с помощью стеклянной мешалки, которой сообщалось 120 об./мин. Для опытов брались навески руды в количестве 100 г при различном измельчении.

Окисленная руда в описанных условиях отдавала от 35 до 70% платины и от 30 до 50% палладия. Сульфидная же руда мокрому хлорированию не поддается.

Выщелачивание прохлорированных навесок производилось путем агитации их в 100 мл воды, подкисленной соляной кислотой (агитация осуществлялась в стакане стеклянной мешалкой, вращавшейся со скоростью 300—350 об./мин.).

После 30-минутной агитации пульпа отстаивалась, раствор сливался через фильтр, а осадок заливался свежим раствором и агитация повторялась. Потом хвосты переносились на фильтр и промывались водой до отрицательной реакции на медь. Промытые и высушенные хвосты поступали на плавку и в них определялись платина и палладий. Растворы, получающиеся от обработки хвостов после хлорирующего обжига, содержат в себе платиновые металлы, золото, медь, никель, железо и др.

В практике платиновых предприятий Ю. Африки известны два метода обработки этих растворов.

Один из них состоит в том, что прежде всего известью осаждается медь в виде основного карбоната, который захватывает с собою из раствора около одной трети перешедших в него платиновых металлов. Карбонат меди подвергается плавке, а выплавленная медь поступает

в электролиз. Получается электролитная медь и шлам, содержащий платиновые металлы. Из раствора (после осаждения меди известью) платиновые металлы высаживаются цинковой пылью, а никель — белильной известью.

Второй метод заключается в непосредственном осаждении платиновых металлов из растворов металлической меди. Получающийся шлам должен содержать полностью платиновые металлы, а из раствора дальнейшей его обработкой известью выделяется медь.

На основе описанных принципов было проведено несколько опытов осаждения платины и палладия из полученных нами растворов в целях проверки с качественной стороны этих методов. Для этого растворы предварительно разбавлялись до значительного объема водой, после чего производилось осаждение платиновых металлов. Результаты опыта показали возможность осаждения из растворов как платины, так и палладия.

Значительно позднее чем была закончена наша работа,* кратко описанная в настоящей статье, появилась статья Шнайдерхэна и Моритца по вопросу об извлечении платиновых металлов из руд и хвостов окисленной зоны Меренского рифа в Трансваале [2].

Авторы сообщают результаты опытов по извлечению платиновых металлов из хвостов флотации с содержанием Pt 3.5 г/т, Pd 1.14 г/т, Ir 0.26 г/т и Au 0.3 г/т.

Были испробованы различные методы извлечения металлов. Амальгамация дала 45% извлечения. Цианирование в течение 12 час. при конц. NaCN 0.6 и 1.0% не дало никаких результатов. Различные методы растворения в соляной кислоте и в царской водке без обжига и с предварительным обжигом в лучшем случае давали 65—67% извлечения. Применение хлорной воды при 20° в течение 16 час. дало 85% извлечения. Такое же извлечение было получено в результате предварительно последовательно проведенных окислительного обжига и хлорирующего обжига флотационных хвостов при $t \sim 700^\circ$ с последующей обработкой огарков и возгона смесью кислот HCl + H₂SO₄ 1:10 при $t 90^\circ$.

Максимальное извлечение платиновых металлов — 93% — было достигнуто после предварительного хлорирующего обжига при t° около 700° с последующим выщелачиванием обожженных хвостов смесью HCl + H₂SO₄ 1:10 при $t 90^\circ$ в продолжение 5 час.

Авторы признают, что метод хлорирующего обжига является многообещающим и заслуживающим подробного изучения, так как если бы этим путем оказалось возможным извлекать 85—95% благородных металлов, то это был бы самый дешевый и простой способ извлечения металлов из хвостовых материалов.

Выводы

Данные нашей работы показывают применимость хлорирующего обжига к такого рода случаям, когда имеются богатые по содержанию платины и палладия руды или концентраты, содержащие эти металлы в форме сульфидных, мышьяковистых или в случае палладия — окисленных (PdO) минералов.

Оптимальные результаты при хлорирующем обжиге были получены в случае смешивания окисленной и сульфидной руд в соотношении 1:1, при температуре обжига в пределах 500—550° и длительности его 4 часа. В некоторых случаях, повидимому, достаточен и 2-часовой обжиг. Измельчение руды до —28 меш оказывается вполне достаточным для достижения максимального извлечения.

Палладий во всех случаях извлекается легче, чем платина, и часто 100% извлечение палладия достигается в условиях, при которых платина либо почти не извлекается, либо извлекается только в ограниченном количестве (50—60—75%).

Это обстоятельство интересно в том отношении, что распространяет поле применения хлорирующего обжига в атмосфере хлора также и на обработку руд, содержащих палладий в виде минерала палладита (PdO).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. Вагнер. Месторождения платины и рудники в Ю. Африке (1932); Минер. сырье и цветн. металлы, 11—12 (1929); Donald. J. Soc. Chem. Ind., 50 (1931); Smith. Min. Mag., Nov., Dec. (1930); Jan. (1931); Горн. журн., № 9 (1931). — [2] Н. Schneiderhöhn и Н. Moritz. Metall-W. W. T., № 10, März (1939).

Поступило в Редакцию
11 марта 1941 г.

* Доложена Совету Московского института цветных металлов и золота 7 сентября 1937 г.

EXTRACTION DU PLATINE ET DU PALLADIUM PAR CHLORURATION

I. Plaksin et S. Šabarin

Des recherches effectuées avec deux échantillons de minerais sulfidique et oxydés, ont permis aux auteurs d'établir la possibilité d'appliquer la calcination chlorurante aux minerais riches en platine et palladium ou aux préparations concentrées renfermant ces métaux sous forme de minéraux sulfidiques, arsénieux ou, pour le palladium, oxydés (PdO).

Une extraction complète et simultanée du platine et du palladium a été atteinte en chlorant un mélange de minerais oxydés et sulfidique dans le rapport de 1:1 pendant une durée de 4 heures à des températures comprises entre 500—550°.

Le palladium est dans tous les cas plus facile à extraire que le platine, et souvent l'extraction complète du palladium s'obtient dans les conditions où le platine n'est presque pas extrait ou ne l'est que dans des proportions limitées (50—60—70%).

Ce fait est intéressant à signaler autant qu'il permet d'étendre l'application de la calcination chlorurante aussi bien au traitement des minerais contenant le palladium sous forme du minéral palladite (PdO).

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА ВЛАДИМИРА ВИКТОРОВИЧА ШКАТЕЛОВА
(7 V 1861—7 X 1940)

7 октября 1940 г. после тяжелой болезни скончался действительный член Академии наук БССР, заслуженный деятель науки БССР, доктор химических наук Владимир Викторович Шкателов. В его лице советская наука и лесохимическая промышленность потеряли одного из лучших и виднейших своих представителей. Научные труды Владимира Викторовича широко известны у нас в СССР и за границей. Владимир Викторович по праву считается создателем подсочной и канифольно-скипидарной промышленности в СССР. Он был крупным ученым, прекрасным лектором и руководителем научно-исследовательской работой, добросовестным, скромным и беззаветно преданным советской стране патриотом.

Владимир Викторович родился 7 мая 1861 г. в Петербурге. Уже в возрасте 9 лет он теряет своего отца и остается всецело на попечении своей матери.

По окончании 7 классов классической гимназии В. В. поступает в 1878 г. по особому экзамену в Московское техническое училище, которое оканчивает успешно по химическому отделению в 1884 г. со званием инженера-технолога и награждением особым нагрудным знаком.

После отбытия 3-месячной воинской повинности поступает в том же 1884 г. на службу на Московско-Брестскую жел. дор. в качестве лаборанта, где ведет разные работы по испытанию железнодорожных материалов.

9 ноября 1886 г. В. В. был избран ассистентом Петровско-Разумовской сельскохозяйственной академии к проф. В. М. Рудневу, где он занимался сельскохозяйственной и лесной технологией, продолжая оставаться на ж.-д. службе до конца 1893 г.

Работая одновременно ассистентом академии и лаборантом Московско-Брестской ж. д., В. В. начал научную работу по исследованию химического состава естественных смол, полученных из русской живицы и канифоли. Результатом этих исследований явилась напечатанная им диссертация „О химическом составе смол“, по защите которой 10 декабря 1889 г. педагогический совет технического училища присуждает В. В. редкое для того времени звание „ученого инженера-технолога“. Звание это в последующие годы отвечало примерно званию „адъюнкта института“ или даже ученой степени доктора.

Первая научная работа по исследованию состава естественной смолы имела большое значение, так как В. В. было доказано, что качество канифоли и скипидара, полученных из нашей сосны, нисколько не уступает качеству природных продуктов заграничного происхождения.

По рекомендации известного в то время профессора Петровской Академии Г. Г. Густавсона В. В. был избран адъюнкт-профессором в Ново-Александрийском институте сельского хозяйства и лесоводства (бывш. Люблинская губ.) по кафедре сельскохозяйственной и лесной технологии, на которую он и зачисляется 14 января 1894 г. В 1896 г. утверждается ординарным профессором Ново-Александрийского института по той же кафедре. В Ново-Александрии (бывш. Люблинская губ.) В. В. работал свыше 20 лет (1894—1914).

К этому периоду относится постановка первых опытов по подсочке сосны в разных районах и разными способами, что имеет большое значение для развития этой отрасли промышленности.

В 1898 г. В. В. устраивает оригинальный по конструкции нефтяно-газовый завод, который работал бесперебойно до самой эвакуации из Ново-Александррии (в 1914 г.). Затем им был устроен завод сухой перегонки дерева для практических занятий студентов. В. В. предсказывает большую будущность древесному газу для освещения с лампочками накаливания (ауэровские газовые горелки), что, как известно, впоследствии оправдалось в жизни.

На протяжении долголетнего пребывания в Ново-Александррии В. В. занимает самые разнообразные должности по научно-административной части; ему приходилось в течение некоторого времени брать на себя заведывание химической лабораторией, ему поручалось чтение курсов: органической, неорганической и агрономической химии.

После Великой Октябрьской социалистической революции В. В. продолжал работу в Харьковском с.-х. институте, в который был переименован эвакуированный туда в 1914 г. Ново-Александррийский институт. Одновременно В. В. работал в Харьковском химико-технологическом институте на кафедре технологии органических веществ.

В 1919 г. по представлению Совета Харьковского с.-х. института, в связи с 25-летием научно-педагогической деятельности, В. В. получает звание заслуженного профессора.

За время работы в Харькове (1914—1923 гг.) В. В. продолжает постановку опытов по подсочке в Чугуево-Бабчинском лесничестве, пишет статью „О подсочке на севере России“ (1917 г.); изучает химический состав золы одной из крымских водорослей *Cystoseria bordata*, о чем помещает статью в „Журнал физико-химического общества“ (1917 г.). В июле 1923 г. В. В. переводится в г. Минск на кафедру сельскохозяйственной и лесной технологии Белорусского Государственного института сельского и лесного хозяйства. В БССР был самый творческий и продуктивный период его деятельности.

В 1924 г. В. В. проектирует и строит уже третий газовый завод, до настоящего времени непрерывно работающий по снабжению газом Университетского городка г. Минска.

В 1925 г. В. В. ставит первые научные опыты подсочки в производственных условиях в больших масштабах в Осиповичском леспромхозе (Лапицкая и Цельская дачи).

На основании успешных опытов В. В. стала широко развиваться подсочная отрасль хозяйства.

Прошло 13—14 лет с момента получения В. В. трех тонн живицы, а добыча живицы выросла в несколько сотен раз. Вместо небольшой, выложенной В. В. печи с котлом в Осиповичском леспромхозе в настоящее время работают в СССР заводы, хорошо оборудованные, по переработке живицы в канифоль и скипидар.

Уже давно наша страна прекратила ввоз американской канифоли и французского скипидара, — и в этом деле немалую роль сыграл истинный патриот нашей родины покойный акад. В. В. Шкателов.

С 1925 г., вследствие слияния двух белорусских сельскохозяйственных институтов — Минского и Горы-Горького — и образования из них Белорусской Государственной сельскохозяйственной академии, В. В. переезжает к новому месту работы в Горы-Горки.

Одновременно с ростом лесохимической промышленности растет и научно-исследовательская работа. В 1926 г. В. В. организует научно-исследовательскую работу и возглавляет отдел химической технологии древесины в Центральной лесной опытной станции БССР.

В 1927 г. В. В. печатает в „Записках“ Белорусской с.-х. академии свою работу „О составе белорусской живицы и канифоли из *Pinus silvestris* и сравнении их со смоляными продуктами других хвойных и с иностранными, с которыми они идентичны“. В этой работе В. В. дальше исследует химическую природу установленных им трех изомеров сальвиновых кислот (из *Pinus silvestris*). В. В. была установлена номенклатура: α -сальвиновая кислота (пимаровая) кристаллизуется из спирта в бородавках, при быстрой кристаллизации в виде

восьмиугольных пластинок, β -сильвиновая (абиединовая), получаемая из α -сильвиновой путем воздействия кислот, кристаллизуется в треугольниках и γ -сильвиновая — пироабиединовая, получается путем перегонки первых двух и кристаллизуется в шестиугольных призмах.

Одновременно с лабораторным исследованием состава смоляных кислот живицы под руководством В. В. ставятся опыты на Велятичской опытной станции по подсочке сосны разных возрастов и исследование известных в то время способов и техники подсочки.

31 VII 1929 г. В. В. избирается действительным членом Академии наук БССР, а 9 I 1930 назначается директором вновь организованного Научно-исследовательского института химии Академии наук БССР в г. Минске. На этой работе В. В. остается недолго и осенью, в связи с переездом в г. Гомель Лесотехнического института и организации Научно-исследовательского института лесной промышленности, В. В. переезжает для работы в г. Гомель.

В 1934 г. В. В. организует и затем руководит лесохимической группой Института химии Академии наук БССР. В. В. работает над получением высших сортов канифоли (1934 г.), утилизацией отгонных вод канифольно-скипидарной промышленности для получения ароматических эссенций (1933 г.), по замене в спичечной промышленности осинового солома на сосновую (1933 г.). Под руководством В. В. работает крепкий коллектив научных работников-лесохимиков, он руководит первыми производственными опытами по подсочке лиственных пород — клена, березы и граба. Опытная работа по подсочке клена подтвердила прямую зависимость между количеством сока и содержанием сахаристых веществ. Сезон сокоистечения продолжается 40—45 дней с получением 18.5 л из одного отверстия, а с одного дерева получается 1 кг кленового сиропа с содержанием сахара 67%. Разработан способ получения винного спирта из сока березы и граба. В. В. выполняет работу по изучению причин кристаллизации канифоли и рекомендует способ предупреждения, руководит работами по гидролизу древесины, по разработке новых способов переработки живицы.

В 1938 г. (1 VIII) В. В. переезжает снова в г. Минск, где является руководителем лесохимической лаборатории Института химии Академии наук БССР, одновременно оставаясь руководителем лаборатории подсочки в Гомельском научно-исследовательском институте лесного хозяйства. Здесь В. В. заканчивает и печатает научно-исследовательскую работу по получению гликолевого эфира абиединовой кислоты и статью „Канифоль и абиединовая кислота“ (Труды Института химии АН БССР, т. IV, 1939 г.). В 1939 г. издается обширный труд В. В., где он подводит итог своим больше чем полувековым исследованиям по составу и свойству естественных смоляных кислот („О составе твердой части естественной смолы и канифоли“, изд. Академии наук БССР, г. Минск, 1939 г.).

Им поставлены и проведены работы по изучению пироабиединовой и пининовой кислот, по получению новых эфиров абиединовой кислоты, по изучению соотношения жирных и смоляных кислот в подсоченной и неподсоченной сосне, по изучению химического состава экстракционной канифоли; по всем этим работам В. В. оказывал помощь, консультировал до последнего дня своей жизни. В 1936 г., в связи с пятидесятилетием научной и педагогической деятельности, В. В. был награжден почетной грамотой ЦИК БССР, а в конце 1938 г. ему присвоено звание заслуженного деятеля науки БССР.

Кроме серьезной научно-исследовательской работы, В. В. вел широкую общественную работу. Он принимал участие в многочисленных съездах и совещаниях, читал лекции для красноармейцев и колхозников на разные научно-популярные темы. В. В. был активным участником менделеевских съездов и активным членом Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Неизменно В. В. избирался членом Гомельского Горсовета. Во время выборов в местные советы депутатов трудящихся г. Гомеля избрали В. В. депутатом Областного Совета депутатов трудящихся, а трудящиеся Ворошиловского района г. Минска избрали его депутатом Районного Совета депутатов трудящихся.

В лице В. В. сочетался крупный ученый и прекрасный педагог, его лекции отличались глубиной содержания, яркими иллюстрациями; он пользовался большим авторитетом как среди студенчества, так и товарищей по работе.

В. В. воспитал большой коллектив научных работников лесохимиков, представляющий его школу и могущий самостоятельно продолжать научную работу над проблемами, поставленными В. В.

В. В. являлся образцом ученого, заслуживающего величайшее уважение за методы своей работы, за особенное внимание к молодым работникам, которым он давал максимальную творческую свободу, за исключительную добросовестность и скромность.

А. И. Скриган

СПИСОК НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ ПЕЧАТНЫХ РАБОТ акад. В. В. ШКАТЕЛОВА

1. О составе русской смолы из *Pinus silvestris*. ЖРФХО (1888).
2. О химическом составе смол (диссертация). Москва (1889).
3. О нефтяно-газовой смоле и о применении ее для получения ароматических углеводов и анилиновых красок. Технич. сборн. и Вестн. промышл. (1893).
4. О подсочке русской сосны. Лесн. журн. (1895).
5. Нефть. Публичная лекция. Варшава (1896).
6. О тождестве абиетиновой кислоты с одним из изомеров сальвиновой кислоты. ЖРФХО (1897).
7. О живице различных хвойных, ее составе и свойствах и о новом способе получения скипидара и канифоли. Зап. Ново-Александрийского инст. (1897).
8. Каменный уголь. Варшава (1900).
9. Нефтяно-газовый завод Ново-Александрийского инст. Варшава (1898).
10. Коньяк. Варшава (1900).
11. Переработка меласной патоки на поташ. Техн. сборн. и Вестн. промышл. (1904).
12. О синтезе сахарных веществ. Там же.
13. О новом открытии Гольдшмидта (алюминотермия). Там же.
14. О приготовлении коньяка. Там же.
15. О получении соды по способу Сольвея. Там же.
16. О нахождении шавелевой кислоты на скалах южного берега Крыма. ЖРФХО (1906).
17. С родины подсочки. Леспром. вестн. № 31, 34 и 35 (1907).
18. Sur la composition des différents conifères de la gomme et colophane. Moniteur scientifique, Paris (1903).
19. Об искусственном охлаждении. „Хозяйство“, Киев (1911).
20. Опыты подсочки сосны по французскому способу в казенной лесной даче Руда, Люблинской губ. Тр. по лесн. опытно-делу (1912).
21. О новом способе получения сахара кустарным путем. Доклад. Харьков (1917).
22. О составе вола крымской водоросли *Cystoseria bordata* и о нахождении брома, иода и калиевых солей. ЖРФХО (1917).
23. О подсочке на севере России. Журн. сельск.-хоз. и лесов. (1917).
24. К вопросу о выпрямлении окружностей и приближенной величине. Зап. Белор. Гос. инст. сельск. и лесн. хоз. (1924).
25. Древесно-газовый завод. Зап. Белор. Гос. инст. сельск. и лесн. хоз. (1925).
26. Об окислительной способности русского скипидара из *Pinus silvestris*. Зап. Белор. Гос. инст. сельск. и лесн. хоз. (1926).
27. О подсочке сосны в Белоруссии. Зап. Белор. Гос. с.-х. акад. (1926).
28. О составе белорусской живицы и канифоли и сравнение их со смоляными продуктами других хвойных и с иностранными. Зап. Зап. Белор. с.-х. акад., т. IV (1927).
29. О техническом получении абиетиновой кислоты. Журн. лесохим. пром., № 4 (1924).
30. О минеральных составных частях сока белорусской сосны, березы и ели и получение из них поташа. Мат. по лесн. исслед. делу БССР, вып. 1 (1927).
31. Еще к устранению разногласий относительно состава естественных смол вообще и белорусской *Pinus silvestris* в частности. Там же, вып. 2 (1928).
32. О некоторых индивидуальных особенностях естественной смолы белорусской сосны (1928).
33. О некоторых особенных свойствах магнезия. Зап. Белор. Акад. наук (1931).
34. О получении серной кислоты и ее солей с помощью углекислого магнезия. Ж. Пр. Х., 1 (IV), № 1 (1931).
35. Замена в спичечной промышленности осинового соломки сосновой и получение нетлеющих спичек. Спич. пром. сб., № 2, 13.
36. Утилизация отгонных вод от перегонки живицы на канифоль и скипидар для получения ароматических эссенций. Лесохим. сб. Белор. научно-иссл. инст. лесн. хоз. за 1933 г.
37. Получение из живицы канифоли высших сортов. Там же, за 1934 г.
38. К исследованию сока остролистного клена. Лесохим. сб. Хим. инст. Акад. наук БССР, 3—9 (1937).

39. Получение яблочной кислоты из осадков кленового сиропа. Там же, 9—15 (1937).
40. Исследование продуктов подсочки клена. Там же, 15—19 (1927).
41. Об осветлении канифоли. Лесохим. сб. Научно-иссл. инст. лесн. хоз., 18—27 (1936).
42. Исследование продуктов подсочки граба. Минск (1936).
43. Канифоль и абиетиновая кислота. Сб. работ Инст. химии Акад. наук БССР, т. IV, Минск (1939).
44. О составе твердой части естественной смолы и канифоли. Изд. Акад. наук БССР, Минск (1939).
45. Гликолевый эфир абиетиновой кислоты. Тр. Акад. наук БССР, вып. IV, Минск (1939).

Кроме того, перу В. В. принадлежат все статьи по лесной технологии и многие по сельскохозяйственной технологии в „Полной энциклопедии русских сельскохозяйственных знаний“ (изд. Девриена, 1910).

СИНТЕЗ α -НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ—ВЕЩЕСТВА, ВЫЗЫВАЮЩЕГО ОБРАЗОВАНИЕ КОРНЕЙ У РАСТЕНИЙ

А. Шмук и А. Гусева

Среди ростовых веществ, оказывающих сильнейшее влияние на развитие растений, особо важное практическое значение имеет индолилуксусная кислота — природный гетероауксин, вызывающий обильное корнеобразование у черенков растений. Помимо этого специфического действия, некоторые корнеобразующие вещества обладают еще рядом интересных биологических свойств, как, например, предохранение завязи цветов от опадания, вызывание партенокарпического развития плодов (бессемянки), полиплоидогенное действие на клеточное деление у растений (нарушение процесса деления клеток с образованием кратно увеличенного набора хромосом).

Работами американских исследователей^[1] установлено, что сильным биологическим действием, особенно в отношении корнеобразования у растений, обладают α - и β -нафтилуксусные кислоты, а также их эфиры^[2]. В некоторых случаях действие α -нафтилуксусной кислоты оказалось даже более сильным, чем действие индолилуксусной кислоты.

Поэтому разработка простого и дешевого синтеза нафтилуксусной кислоты представляет большой практический интерес, так как позволит широко использовать в сельском хозяйстве, садоводстве и лесоводстве это корнеобразующее ростовое вещество.

Большинство из известных способов синтеза нафтилуксусных кислот является мало удобным и дорогим, что в значительной степени сказалось на малой доступности этого препарата.

Впервые α -нафтилуксусная кислота была приготовлена Boessneck в 1883 г.^[3], а β -нафтилуксусная кислота Blank^[4].

Согласно Boessneck α -нафтилуксусная кислота получалась из хлорангирида α -нафтойной кислоты через α -нафтоилцианид, α -нафтоилформамид, α -нафтоил муравьиную кислоту, которая при восстановлении давала α -нафтилуксусную кислоту.

Tiffeneau и Daudel^[5] получили α -нафтилуксусную кислоту окислением α -нафтилэтаноля гидратом окиси серебра.

Mayer и Oppenheimer^[6] описали в 1914 г. более удобный способ получения α -нафтилуксусной кислоты путем бромирования в боковую цепь α -метилнафталина, получения из бромпроизводного обработкой цианистым калием нитрила α -нафтилуксусной кислоты и далее омылением этого нитрила. Выход продукта при этом синтезе составлял не более 49%.

Wislicenus и Elvert^[7] получили непосредственно этиловый эфир нафтилуксусной кислоты из нитрила этой кислоты.

Mauthner^[8] в 1917 г. дал общий метод получения арильных производных жирных кислот, пригодный также для получения α -нафтилуксусной кислоты. Метод заключается в конденсации ароматического альдегида с гиппуровой кислотой. Продукт конденсации разлагается при гидролизе на аммиак, бензойную кислоту и соответственное производное кетокислоты, которое при действии перекиси водорода дает арильное производное жирной кислоты.

Оба изомера нафтилуксусной кислоты были приготовлены в 1929 г. Gilman и Kirby^[9]. Авторы из α -нафтилкарбинола готовили хлорметилнафталин, который затем по реакции Гриньяра с углекислотой превращался в α -нафтилуксусную кислоту. Непосредственное хлорирование метилнафталина давало значительно худшие результаты.

В 1933 г. Keach^[10] получил α -нафтилуксусную кислоту окислением α -аллилнафталина. Arndt и Eistert^[11], действуя diaзoметаном на хлорангириды кислот, получали diaзoкетоны. Последние при обработке водой в присутствии катализатора могли быть превращены в кислоты. Выход в этом синтезе составлял около 30%.

А. Wolfram [12] получил патент на непосредственный синтез нафтилуксусной кислоты при нагревании нафталина с монохлоруксусной кислотой. По указаниям Hugh Nicol [13] выходы при этом синтезе являются очень незначительными.

Roussel [14] получил нафтилглиоксиловую кислоту реакцией Фриделя и Крафта между нафталином и этиловым эфиром хлорглиоксиловой кислоты. Кетокислота затем могла быть восстановлена в нафтилуксусную кислоту. Этот метод был подробно изучен Wilsoxon [15], который нашел, что выход нафтилглиоксиловой кислоты составляет около 50%.

Zimmerman и Wilsoxon [16] в 1935 г. приготовили α - и β -нафтилуксусные кислоты путем бромирования соответственных метилнафталинов, получением из них нитрилов и омылением этих нитрилов по Mayer и Oppenheimer [6].

Все указанные методы получения нафтилуксусных кислот представляются малодоступными для получения их в значительном количестве, необходимом для широкого употребления в сельском хозяйстве. В 1939 г. появились две работы, в которых для получения α -нафтилуксусной кислоты в качестве исходного сырья применен нафталин и формалин, которые конденсируются в присутствии хлористого водорода в α -хлорметилнафталин по реакции Blanc [17]. Из хлорметилнафталина приготавливался нитрил, омылением которого получалась α -нафтилуксусная кислота.

Независимо от этих исследований нами разработан аналогичный путь получения α -нафтилуксусной кислоты, однако отличающийся от методов указанных авторов [18, 19] некоторыми особенностями, имеющими, по нашему мнению, преимущества.

Для конденсации нафталина, формалина и хлористого водорода в хлорметилнафталин по реакции Blanc существуют несколько вариантов, из которых канадские ученые применили конденсацию в растворе уксусной кислоты с триоксиметиленом по G. Darzens и A. Levy [20], внося в эту реакцию некоторые свои изменения.

Нами для этой же цели применена конденсация нафталина с 40% формалином в присутствии крепких соляной и серной кислот по H. Coles и M. Dodds [21].

Так как точное выполнение этой реакции по H. Coles и M. Dodds приводит к образованию весьма прочных и стойких эмульсий, крайне затрудняющих выделение хлорметилнафталина из реакционной смеси, то нам пришлось изменить как соотношение реагентов, так и условия выполнения этой реакции, при которых эмульсии совершенно не образуются.

В первый период течения реакции происходит преимущественное образование α -монохлорметилнафталина, а в дальнейшем образуются дихлорметилнафталины, трихлорметилнафталины и полимерные продукты. Образование указанных продуктов в сильной степени зависит от избытка формольной смеси и от времени нагревания.

При соотношениях реагентов, указанных H. Coles и M. Dodds (на 2 моля нафталина 250 мл 49% формалина, 424 мл крепкой соляной кислоты и 278 мл крепкой серной кислоты), образуется до 25% дихлорметилнафталина к общему выходу продуктов реакции.

В исследовании A. Anderson и W. Short [22] указано, что на ряду со смесью дихлорметилнафталинов, из которых был идентифицирован 1,5-дихлорметилнафталин, образуется также α -нафтилкарбинол. Этими авторами 1,5-дихлорметилнафталин (т. пл. 144°) мог быть восстановлен в 1,5-диметилнафталин, пикрат которого плавится при 138°.

Нами, при некотором избытке формольной смеси против указанных выше соотношений, было получено более 30% твердых продуктов, состоящих главным образом из дихлорметилнафталина.

Отделение этих продуктов от α -хлорметилнафталина не представляет затруднений, так как они мало растворимы в эфире, в то время как α -хлорметилнафталин в нем легко растворим.

Перекристаллизацией этих твердых продуктов из спирта удастся выделить трудно растворимый в спирте трихлорметилнафталин, имеющий т. пл. 153—156° (перекристаллизованный из бензола).

Омыление этого вещества титрованным спиртовым раствором едкой щелочи обнаружило расход щелочи, вполне соответствующий трихлорметилнафталину.

0.013 г вещ.: 3.5 мл 0.1 н. раствора едкого кали.
 $C_{10}H_5(CH_2Cl)_3$. Вычислено: KOH 3.48 мл.

Относительное образование трихлорметилнафталина является совершенно незначительным.

Дихлорметилнафталин, многократно перекристаллизованный из спирта, имел т. пл. 124° и резко отличался от температуры плавления, указанной А. Anderson и W. Short для 1,5-дихлорметилнафталина. Омыление дихлорметилнафталина спиртовой едкой щелочью обнаружило хорошее соответствие (99%).

0.1006 г. вещ.: 8.82 мл 0.1 н. раствора КОН.
 $C_{10}H_6(CH_2Cl)_2$. Вычислено: КОН 8.9.

Полученный нами дихлорметилнафталин восстанавливался цинковой пылью в диметилнафталин. Пикрат этого вещества имел т. пл. $135-136^\circ$, близкую к т. пл. пикрата 1,5-диметилнафталина (138°).

Из полученного дихлорметилнафталина конденсацией с цианистым калием и омылением нитрила была получена нафтилендиуксусная кислота, показавшая т. пл. 278° , близко приближающуюся к т. пл. 1,5-нафтилендиуксусной кислоты (280°). Таким образом в наших условиях, повидимому, также был образован 1,5-дихлорметилнафталин, точка плавления которого значительно отличается от указанной А. Anderson и W. Short.

Для того чтобы избежать образования значительных количеств дихлорметилнафталинов, затрудняющих в дальнейшем получение чистой α -нафтилуксусной кислоты, мы вносим меньшие количества формольной смеси, чем указано рецептурой. При этом образуется до 80% α -хлорметилнафталина, некоторая часть нафталина не входит в реакцию, и дихлорметилнафталин образуется в небольшом количестве.

Реакцию следует остановить тогда, когда образование хлорметилнафталина достигает 75—80%, что наступает через 22—25 час. нагревания при $50-60^\circ$, при постоянном, энергичном механическом перемешивании, как это видно по результатам омыления проб, взятых в различные сроки.

Время	Количество хлорметилнафталина, в %
Через 5 час.	24.6
" 12 "	46.2
" 18 "	60.0
" 20 "	65.0
" 22 "	72.4
" 26 "	78.1

Не вступивший в реакцию нафталин и другие примеси в дальнейшем совершенно не затрудняют получения α -нафтилуксусной кислоты, и продукт реакции может после промывки водой непосредственно поступать для получения нитрила, без какой-либо дополнительной очистки. Для получения нитрила хлорметилнафталин обрабатывается в водно-спиртовой среде цианистым калием или цианистым натрием. Выделенный нитрил, также без очистки, поступает на щелочное омыление, так как оно протекает спокойнее кислого и в то же время дает возможность легкой очистки продукта реакции от загрязнений некислотного характера.

Продукт реакции омыления очищается простым извлечением примесей органическим растворителем, а затем щелочная жидкость подкисляется серной кислотой, при этом α -нафтилуксусная кислота выделяется в форме нерастворимого осадка. Нафтилуксусная кислота очищается кристаллизацией или из горячей воды, или из водного спирта. Получаемый этим путем препарат отличается достаточной чистотой и большой биологической активностью в отношении его способности вызывать образование корней у черенков растений.

Приготовленная нами α -нафтилуксусная кислота была любезно испытана М. Чайлахяном на черенках различных растений, и укоренение было не менее сильным, чем при действии индолилуксусной кислоты (гетероауксина). Нафтилуксусная кислота применяется в виде 0.01% водных растворов, черенки растений выдерживаются в этих растворах различные сроки: травянистые — 4—6 час., кустарниковые — 10—12 час., древесные — 20—30 час. В виду различного отно-

шения разных растений к α -нафтилуксусной кислоте, ее токсичности для растений, необходимо в каждом случае устанавливать оптимум концентрации и времени воздействия кислоты для укоренения черенков данного вида растения.

Рис. 1, полученный нами от М. Чайлахяна, дает представление об укоренении черенков смородины под влиянием полученной нами указанным синтезом α -нафтилуксусной кислоты.

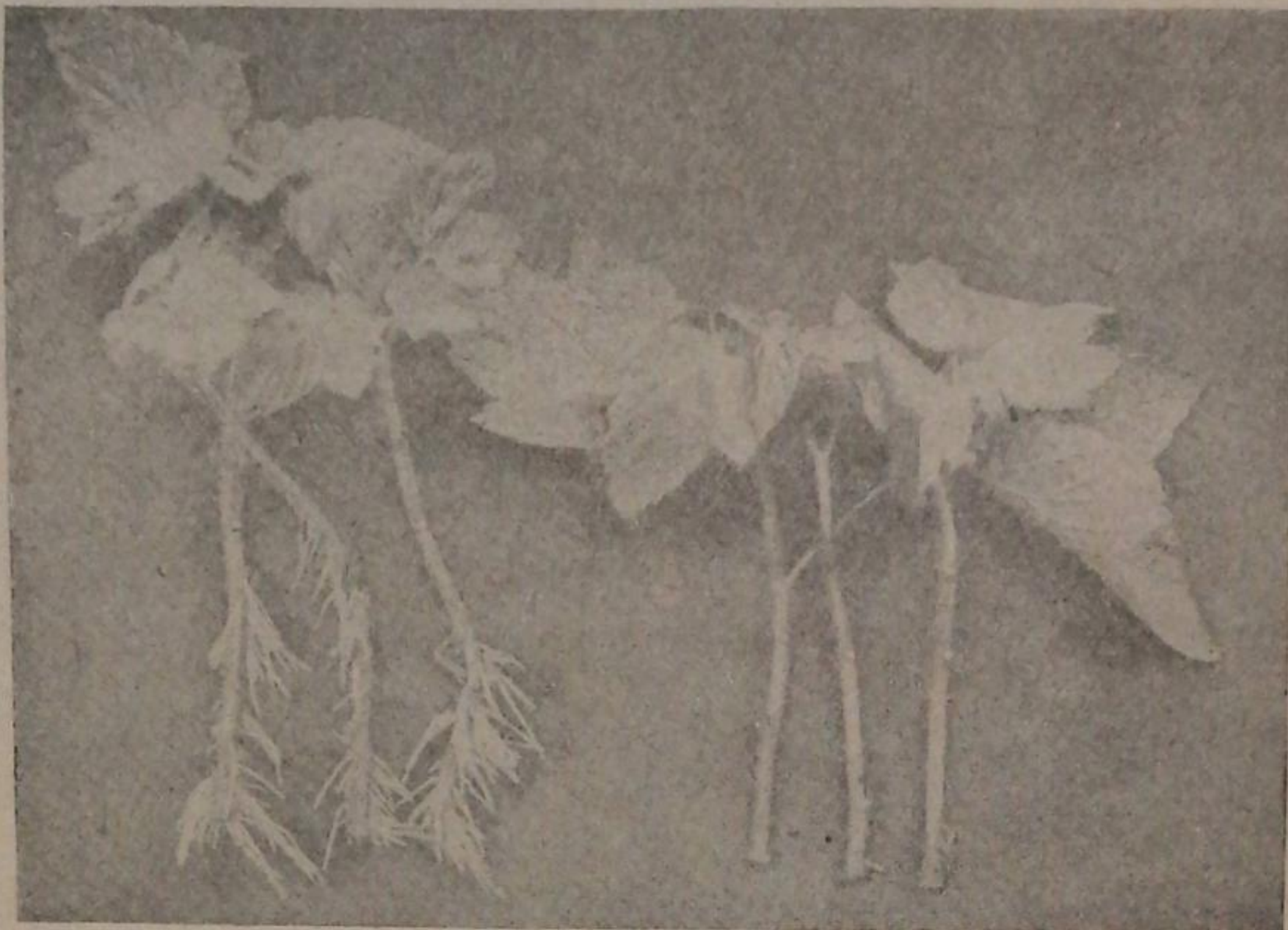


Рис. 1. Слева черенки смородины, обработанные α -нафтилуксусной кислотой. Справа — черенки контрольных растений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение α -хлорметилнафталина: на 100 г нафталина берется 75 мл 40% формалина (135% теории), 110 мл соляной кислоты ($d = 1.19$) и 85 мл крепкой серной кислоты уд. в. 1.84. Смесь из формалина, соляной кислоты и серной кислоты готовится отдельно, причем серная кислота вносится постепенно, малыми порциями при охлаждении. Нафталин помещается в сосуд, закрывающийся пробкой и снабженный хорошо действующей мешалкой; сосуд устанавливается в воду, нагретую до 55—60°. Формольная смесь вносится тремя равными частями в течение первых 7—10 час. нагрева и перемешивания. При таком способе отдельного приготовления формольной смеси и ее внесения можно полностью избежать образования эмульсий. После внесения последней порции смеси нагревание и перемешивание продолжается до тех пор, пока контрольная проба омылением не покажет 70—75% содержания хлорметилнафталина, что наступает через 20—25 час. общего течения реакции. Маслянистый продукт отделяют в делительной воронке от нижнего, кислого слоя и промывают несколько раз раствором соды и водой до нейтральной реакции. Выход неочищенного α -хлорметилнафталина из 100 г нафталина составляет 120 г.

2. Получение нитрила α -нафтилуксусной кислоты. 80 г неочищенного хлорметилнафталина с 73% содержанием хлорметилнафталина растворяются в 250 мл спирта. Нерастворимая часть отделяется, а к спиртовому раствору прибавляется раствор 27 г цианистого калия в 150 мл воды и 45 мл спирта.

Смесь кипятится непосредственно на сетке в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 3 час. При этом первоначальную стадию нагревания смеси необходимо производить весьма осторожно лишь до начала реакции, так как образование нитрила протекает весьма бурно и дальнейшее нагревание можно возобновить лишь после окончания бурной фазы течения реакции. После охлаждения раствор выливается в двойной объем воды и нитрил извлекается взбалтыванием с органическим растворителем.

3. Омыление нитрила α -нафтилуксусной кислоты. Весь полученный нитрил без какой-либо дополнительной очистки обрабатывается водным раствором едкого кали, содержащим 120 г едкого кали в 320 мл воды. Смесь кипятится непосредственно на сетке в колбе с обратным холодильником и с мешалкой в течение 6 час. После окончания этой реакции и охлаждения жидкости ее первоначально извлекают органическим растворителем, в который переходят загрязнения неокислотного характера, и осаждают α -нафтилуксусную кислоту 50% серной кислотой, которую следует прибавлять до кислой реакции на конго. Прибавление серной кислоты

следует производить при охлаждении жидкости, так как из горячих растворов нафтилуксусная кислота выделяется весьма осмоленной. Нафтилуксусная кислота отсасывается на воронке и промывается холодной водой. Из кислого фильтрата можно еще выделить небольшое количество α -нафтилуксусной кислоты при извлечении его эфиром или другим органическим растворителем. Из взятого нитрила было получено 40 г неочищенной α -нафтилуксусной кислоты с т. пл. 116° .

Выход α -нафтилуксусной кислоты составляет около 42%, считая на взятый нафталин.

4. Очистка нафтилуксусной кислоты. Очистка полученного вещества производится путем перекристаллизации его из горячей воды.

Для этой цели вещество растворяется в кипящей воде и раствор быстро отфильтровывается через воронку для горячего фильтрования от нерастворившейся части; при охлаждении этого раствора выделяются кристаллы совершенно бесцветной нафтилуксусной кислоты, имеющей т. пл. $126-128^\circ$, что несколько ниже указанной для нее температуры 131° . Перекристаллизацией не удается повысить температуру плавления полученного препарата, что, повидимому, зависит от незначительной примеси изомерной β -нафтилуксусной кислоты, имеющей т. пл. 142° . Титрование полученной нами нафтилуксусной кислоты обнаружило хорошее соответствие с теорией (100.18%).

0.1987 г вещ.: 10.7 мл 0.1 н. раствора КОН.

$C_{10}H_7CH_2COOH$. Вычислено: КОН 10.68 мл (0.1 н. раствора).

5. Получение 1.5-диметилнафталина из 1.5-дихлорметилнафталина. 5 г дихлорметилнафталина растворялись в 60 мл спирта и в раствор вносились 8 г цинковой пыли. Раствор охлаждался льдом, и при постоянном помешивании через него пропускали в течение 3 час. струю сухого хлористого водорода. Жидкость отфильтровывалась от нерастворимого осадка и спирт отгонялся, после чего диметилнафталин отгонялся с водяным паром и извлекался из дистиллята эфиром. Смешением спиртовых растворов полученного диметилнафталина и пикриновой кислоты был получен пикрат диметилнафталина, имевший т. пл. $135-136^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Zimmerman a. F. Wilcoxon. Contr. Boyce-Thompson Inst., 7, 209 (1935). — [2] P. Zimmerman, A. Hitscock a. F. Wilcoxon. Contr. Boyce-Thompson Inst., 8, 105 (1936). — [3] P. Boessneck. Ber., 16, 639 (1883). — [4] O. Blank. Ber., 29, 2373 (1896). — [5] Tiffeneau et Daudel. C. r., 147, 678 (1908). — [6] F. Mayer u. T. Oppenheimer. Ber., 49, 2137 (1914). — [7] W. Wislicenus u. H. Elvert. Ber., 49, 2820 (1914). — [8] F. Mauthner. Lieb. Ann., 370, 368 (1909). — [9] H. Gilman a. J. Kirby. J. Am. Soc., 51, 3475 (1929). — [10] D. Keach. J. Am. Soc., 55, 2974 (1933). — [11] F. Arndt a. B. Eistert. Ber., 68, 200 (1935). — [12] A. Wolfram, L. Schörning a. E. Hausdörfer. Amer. pat. 1951686 (1934). — [13] Hugh Nicol. Plant Growth Substances, London (1938). — [14] L. Rousset. Bull. Soc. chim. sér. (3), 17, 300 (1897). — [15] F. Wilcoxon. Contr. Boyce-Thompson Inst., 8, 467 (1936). — [16] P. Zimmerman a. F. Wilcoxon. Contr. Boyce-Thompson Inst., 7, 439 (1935). — [17] G. Blanc. Bull. Soc. chim., sér. (4), 33, 313 (1923). — [18] A. Cambon. Canad. Journ. Res., 17, 10 (1939). — [19] R. Manske a. A. Ledingham. Canad. Journ. Res., 17, 14 (1939). — [20] G. Darzens a. Levy. C. r., 202, 73 (1931). — [21] H. Coles a. M. Dodds. J. Am. Soc., 56, 853 (1938). — [22] A. Anderson a. W. Short. J. Chem. Soc., 485 (1933).

Поступило в Редакцию
7 февраля 1941 г.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE α -NAPHTYLACÉTIQUE

A. Schmuck et A. Guseva

Les auteurs donnent une description d'un procédé de préparation de l'acide α -naphtylacétique en employant pour la synthèse des matières premières faciles à se procurer: la naphthaline et la formoline, et en les condensant en présence d'acide chlorhydrique concentré et l'acide sulfurique. Pour éliminer les émulsions lourdes qui se forment dans cette réaction les auteurs proposent l'emploi des réactifs dans des proportions nouvelles et dans un nouvel ordre d'introduction. L' α -chlor-méthyl-naphthaline obtenue est ensuite traitée par le cyanure de potasse à l'effet de la formation du nitrile de l'acide α -naphtylacétique, tandis que le dégagement de l'acide même est obtenu par saponification du nitrile.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

И К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ИХ КРИСТАЛЛОВ *

И. Рискин

Научно-исследовательский институт лаков и красок

В первом сообщении [1] были приведены кристаллооптические константы десяти красителей, относящихся преимущественно к группе нерастворимых азокрасителей. В настоящем сообщении мы приводим константы двадцати восьми новых красителей и, сопоставляя полученные результаты, пытаемся установить некоторые закономерности по вопросу о связи между химическим строением красителей и оптическими свойствами их кристаллов.

Помимо того, в настоящей работе изучался вопрос о влиянии органических растворителей, применяемых для перекристаллизации красителей, на их кристаллооптические свойства. Если бы такое влияние имело место, оптические константы кристаллов не могли бы с достаточной точностью характеризовать индивидуальность красителя. Выяснение этого последнего вопроса тем более необходимо, что в литературе имеются указания, что некоторые растворители, как, например, пиридин, влияют разрушающим образом на органические красители [2].

Следует отметить, что вопрос о связи между составом и кристаллическим строением минеральных, а также и некоторых органических веществ, изучался многими исследователями весьма подробно, — например, Фрицманом и Аншелесом [3] для комплексных соединений палладия с органическими селенидами, Доливо-Добровольским [4], Курнаковым и Кузнецовым [5] для гидратов сернистого магния и рядом др. Для органических же красителей исследования подобного рода почти не встречаются.

Объекты исследования

Для исследования был взят ряд красителей, преимущественно пигментных и лаковых, производства заводов Анилкраски и немецких фирм И. Г. Фарбениндустри, Байера и Баденской анилиновой и содовой фабрики. Красители взяты из коллекционных образцов и перед применением проверены на содержание золы и водорастворимых примесей (солей). Список красителей приводится в табл. I. В таблице дается название красителя, название фирмы, выпускающей данный краситель, и химический состав, а также принадлежность красителя к той или иной химической группе. Группы названы римскими цифрами и обозначают следующее.

I. Группа нерастворимых азокрасителей с ацетоуксусным анилидом или фенилметилпирозолоном в качестве азокомпонента.

II. Алголевые красители.

III. Нерастворимые азокрасители с β -нафтолом в качестве азокомпонента.

IV. Нерастворимые азокрасители с амином нафталинового ряда в качестве азосоставляющей.

V. Сульфированные моноазокрасители, применяемые для производства лаков, так наз. лаковые красители.

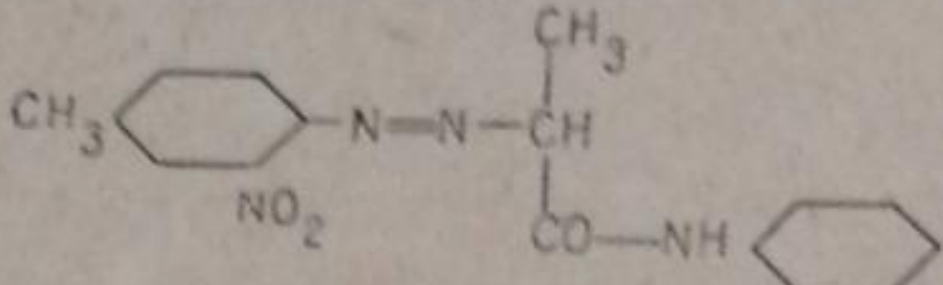
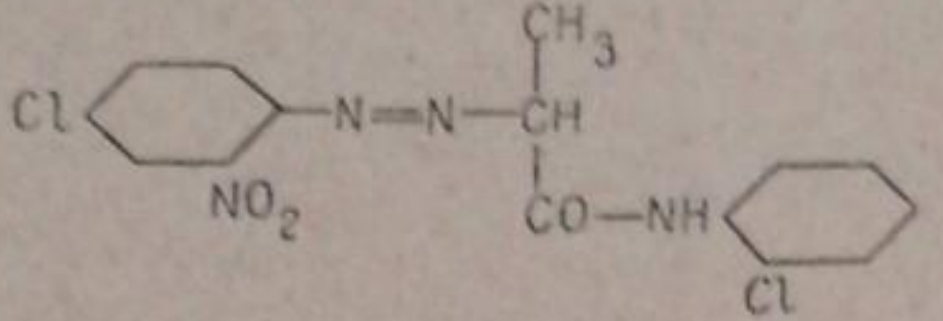
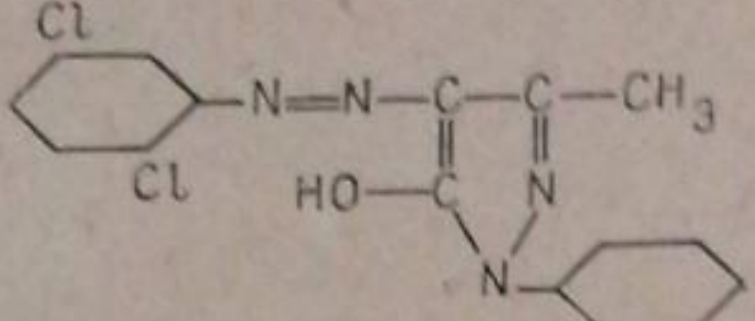
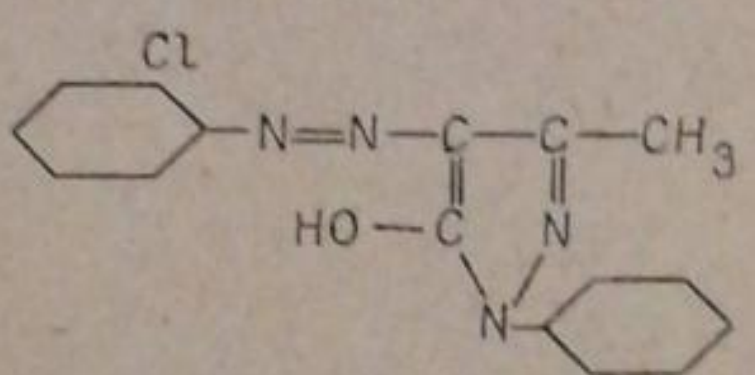
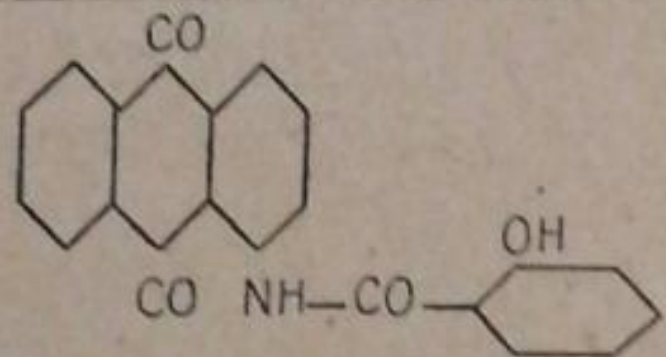
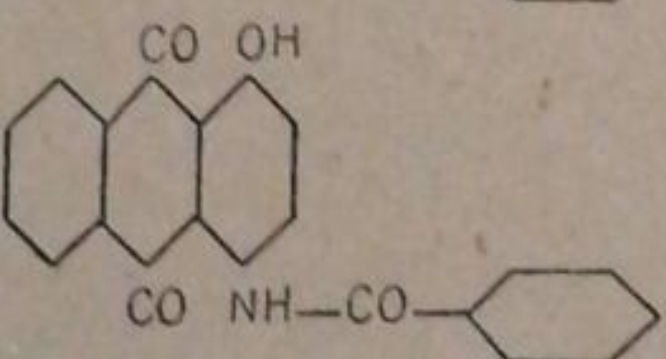
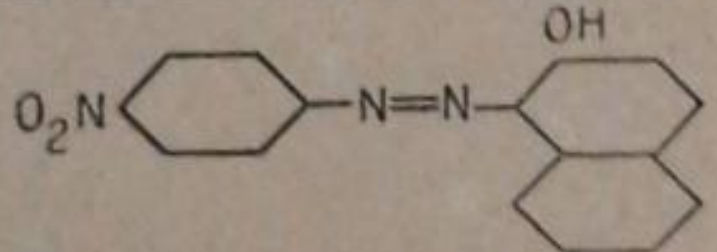
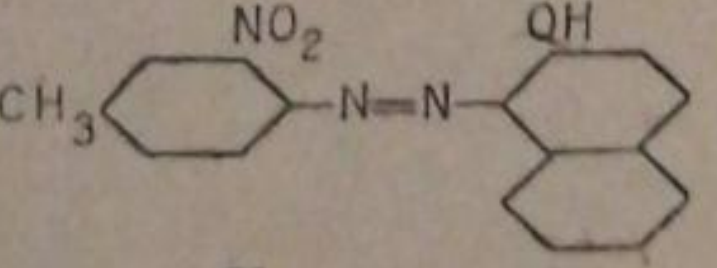
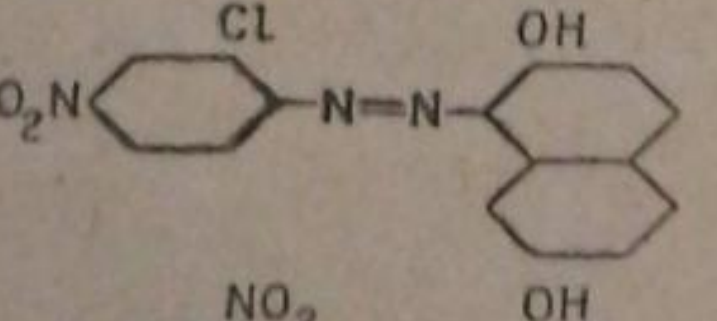
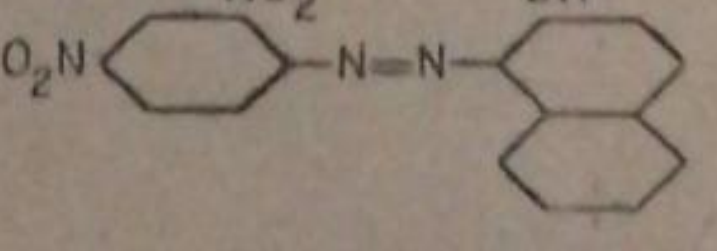
VI. Кислотные моноазокрасители.

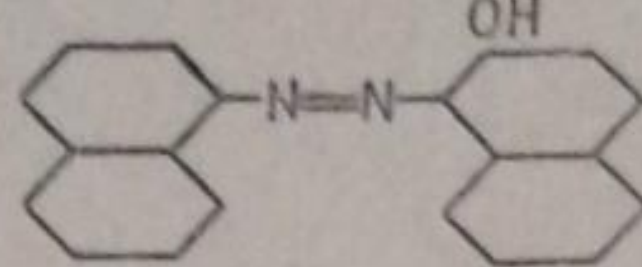
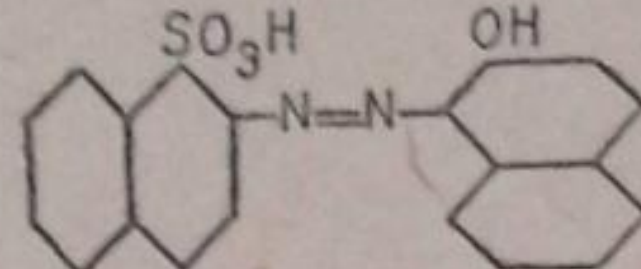
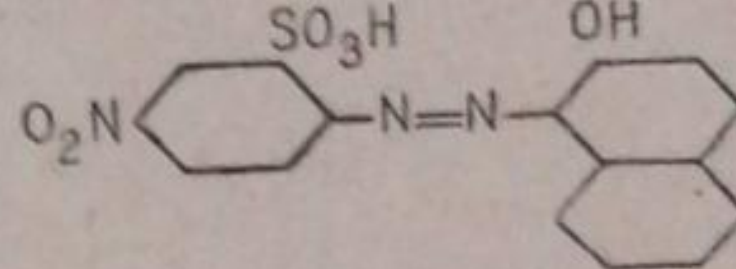
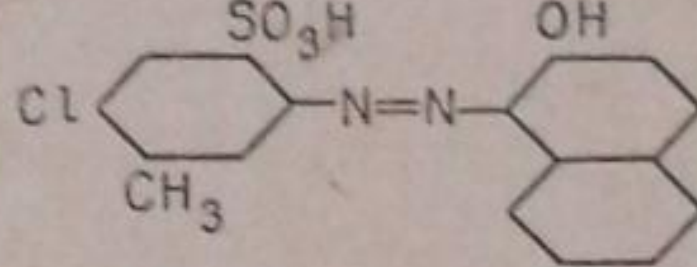
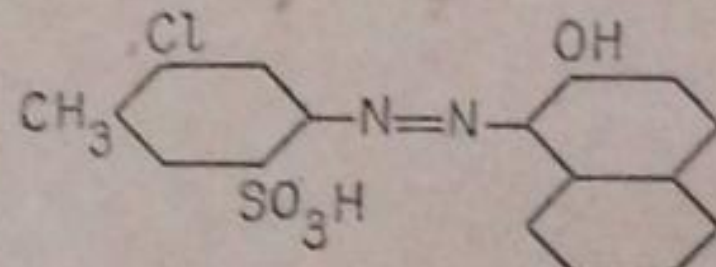
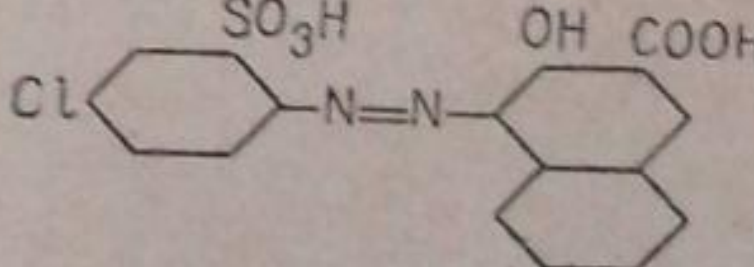
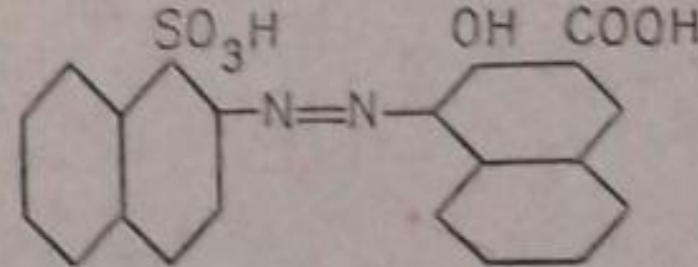
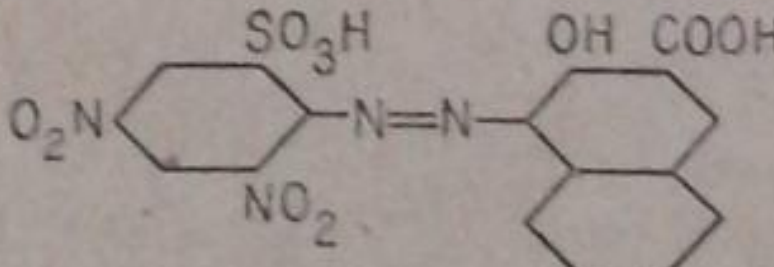
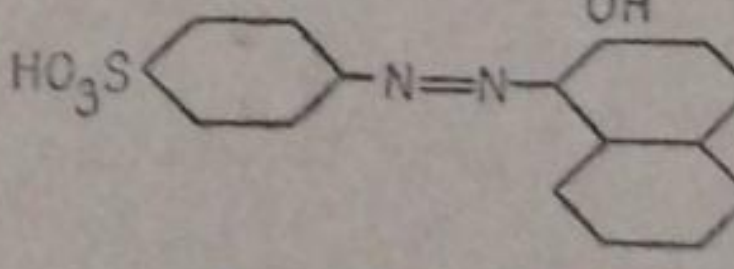
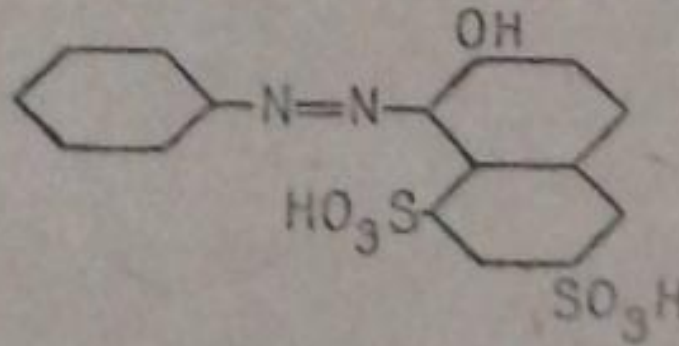
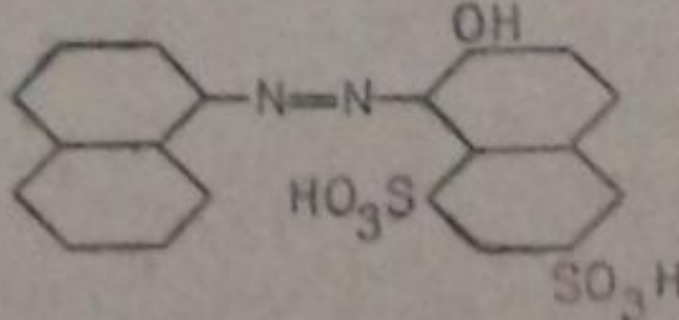
Сульфированные моноазокрасители как лаковые, так и кислотные взяты в виде натриевых солей.

Состав большинства исследованных нами красителей известен и приведен в табл. I. Но на ряду с известными мы выявили несколько красителей, состав которых не указан ни в таблицах Шульца [6] и Colour-Index [7], ни в книгах Curtis [8] и Вагнера [9]. К этим красителям относятся

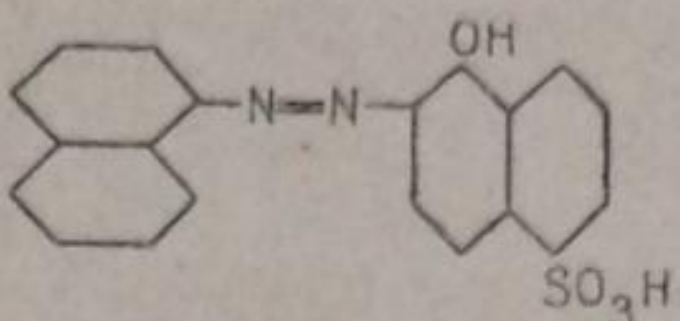
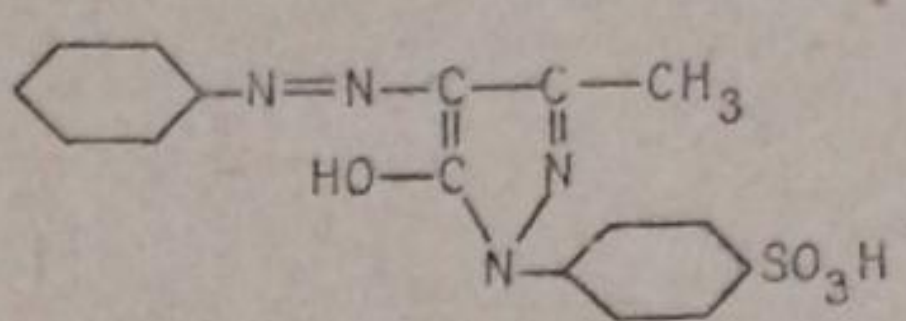
* Экспериментальная часть проведена при участии М. А. Меделянской.

ТАБЛИЦА 1
Название и состав красителей

№ п/п.	Группа, к которой принадлежит краситель	Название красителей	Химический состав	Фирма, выпускающая краситель
1	I группа	Ганза желтый Г		Анилкраска
2		Ганза желтый Г прозрачный	—	И. Г. Фарбен-индустри
3		Ганза желтый 10Г		Анилкраска и И. Г. Фарбен-индустри
4		Ганза желтый Р		И. Г. Фарбен-индустри
5		Ганза желтый ГР	—	То же
6		Ганза желтый ЗР	—	"
7		Ганза желтый ГСА	—	"
8		Перманент желтый 4Р		"
9	II группа	Гелио прочно желтый 6ГЛ		Байер
10		Гелио прочно розовый РЛ		"
11	III группа	Пигмент красный Б		И. Г. Фарбен-индустри
12		Литоль шарлах РН	—	Баденская
13		Литоль шарлах Б	—	Байер
14		Гелио прочно красный РЛ		"
15		Гелио прочно красный РБА		Анилкраска и И. Г. Фарбен-индустри
16	Перманент красный Р		То же	
17	Литоль прочный оранжевый РН	—	То же	

№ п/п	Группа, к которой принадлежит краситель	Название красителя	Химический состав	Фирма, выпускающая краситель
18 19	IV группа	Автол красный РЛП Нафтиламин бордо		Агфа Анилкраска
20		Перманент рубин ФБ-АШ	—	И. Г. Фарбен-индустри
21	V группа	Литоль красный Р		Анилкраска
22		Лак красный П		"
23		Лак красный Ц		"
24		Литоль красный 2Г		И. Г. Фарбен-индустри
25		Литоль рубин ГК		Анилкраска
26		Лак бордо БН		И. Г. Фарбен-индустри
27		Ганза рубин Г		То же
28	VI группа	Оранже 2Б		Анилкраска
29		Светопрочный оранжевый 2Г		"
30		Кристаллический пунцовый 6Р		"

(Продолжение)

№ п/п.	Группа, к которой принадлежит краситель	Название красителя	Химический состав	Фирма, выпускающая краситель
31	VI группа	Лак бордо БК		И. Г. Фарбен- индустри
32		Желтый кислотный светопрочный		Анилкраска

Ганза желтый ЗР, ГР, ГСА, а также перманент рубин ФБ-АШ и литоль шарлах Б. По поводу последнего в Colour-Index^[10] указано лишь, что он является нерастворимым азокрасителем, применяемым для получения лаков. Включение этих красителей сделано с целью попытки путем изучения кристаллооптических свойств установить их принадлежность к той или иной химической группе.

Некоторые красители одного и того же состава взяты различных фирм, как, например, литоль шарлах РН Баденской фабрики и гелио прочно красный РЛ и РБЛ — Байера; автол красный РЛП — Агфа и нефтиламин бордо — Анилкраски и целый ряд других. Это сделано для выяснения, с одной стороны, идентичности красителей, выпускаемых различными фирмами, а с другой — с целью дальнейшего выяснения пригодности метода определения кристаллооптических констант для идентификации органических красителей.

Методы исследования

Все исследованные нами красители представляют собою мелкие порошки и получение их в виде кристаллов достигалось перекристаллизацией из среды различных растворителей. В качестве таковых для нерастворимых азо- и алголевых красителей применялись преимущественно пиридин и толуол, а иногда нитробензол, хинолин и ледяная уксусная кислота.

Метод работы при этом был следующий: 0.1—0.2 г красителя растворяли в 20 мл растворителя при слабом нагревании (70—90°) до полного или почти полного растворения. Затем раствор фильтровали и оставляли для кристаллизации, которая обычно начиналась сразу же по остыванию раствора. Через короткое время кристаллы фильтровали и промывали петролейным или серным эфиром и сушили на воздухе. Содержание летучих веществ в сухих кристаллах (определялось высушиванием при 80—90°) не превышало 0.2—0.4%, что, по всей вероятности, объясняется наличием влаги.

Кристаллы из пиридина иногда промывались слабой кислотой и водой. Лаковые и кислотные красители кристаллизовались из водно-спиртового раствора. Кислотные красители хорошо растворимы в воде, и их кристаллизация производилась следующим образом: 1—2 г красителя растворяли в 40 мл воды, добавляли 40 мл спирта и оставляли стоять 1—2 дня. Лаковые красители (большинство) в воде растворяются плохо, и полного растворения удалось достичь лишь при следующем методе работы: 0.1—0.2 г красителя нагревают с 40 мл воды и добавляют 20 мл спирта. При этом краситель полностью переходит в раствор и оставляется для кристаллизации. После фильтрации кристаллы высушивались на воздухе в течение нескольких дней. Микрофотографии кристаллов см. рис. 1—16.

Определение кристаллооптических констант производилось иммерсионным способом. Для части красителей удалось произвести не только ортоскопические, но и коноскопические измерения. Для некоторых красителей, выпадающих из растворов в виде мелких кристаллов, не удавалось наблюдать коноскопической картины.

1	2	3	4	5			8	9
				5	6	7		
	I группа	Ганза желтый Г	П, Т и Ук	2.13	1.45	0.68	} $\angle cN_p - 18^\circ$	Отрица- тельный
		Ганза желтый Г прозрачный	П	2.13	1.45	0.68		То же
		Ганза желтый 10Г	П и Т	1.90	1.46	0.44	Прямое и сим- метричное	"
		Ганза желтый Р	Т	2.065	1.46	0.605	$\angle cN_p - 41^\circ$	"
		Ганза желтый ГСА	П и Т	2.20	1.455	0.745	Ромбы с $\angle cN_p 25^\circ$	"
		Ганза желтый ГР	П и Т	2.20	1.46	0.74	столбчатые — прямое $\angle cN_p 43^\circ$	"
		Ганза желтый ЗР	Т	2.07	1.465	0.605	$\angle cN_p 5^\circ$	"
		Перманент желтый 4Р	Т	2.07	1.465	0.605	$\angle cN_p 43^\circ$	"
		II группа	Гелио прочно жел- тый 6ГА	П и Т	1.915	1.704	0.211	Прямое
	Гелио прочно розо- вый РА		П и Т	2.135	1.915	0.22	"	То же

ЛИЦА 2

константы красителей

10	11	12	13	14
Схема абсорбции	Плеохроизм	Форма кристаллов	Дополнительные данные	Примечание
$N_g > N_p$	От светло- до темножелтого	Призматические, встречаются ромбы	Двуосный, знак кристалла отрицательный	Измерялись образцы Анилкараски и И. Г. Фарбен-индустри
	Незначительный: от лимонно- до светложелтого	Ромбические выколки, реже столбчатые		
	Отчетливый, от желтого до оранжевого	Ромбические выколки и призматические удлиненные кристаллы	Двуосный. Разрезы с N_p встречаются редко. Большая часть зерен имеет $N_p' = 1.526$. В разрезе с N_p сильная абсорбция; в положении N_g кристалл почти черный	
	Слабый, от лимонного до желтого	Основная масса ромбы, встречаются столбчатые	Двуосный	
	Значительный, от лимонного до темножелтого	Ромбические выколки, реже столбчатые	Двуосный. $2V$ значительный; знак кристалла — отрицательный. Разрезы с выходом N_p чаще всего представляют собою одновременно гаснущие столбчатые кристаллы, сдвойникованные следующим образом X. Встречаются зерна с формой ромбов с $N_p > 1.46$. Сильная абсорбция в направлении N_g .	
Сильный, от лимонного до оранжево-красного	Столбчатые, редко ромбические	Двуосный, знак кристалла отрицательный. $2V$ большой; кристаллы лежат на разных гранях. Столбчатые имеют разрез $\perp N_m$. Встречается незначительное количество кристаллов с $N_g = 2.23$ и $N_p = 1.465$. В этих зернах слабый плеохроизм, $\angle = -43^\circ$. Вероятно примесь.		
Сильный, от лимонного до оранжево-красного	Призматические со скошенными краями. В редких зернах с максимальным плеохроизмом двойники X	Двуосный. Встречаются зерна с плеохроизмом от желтого (более темного, чем у N_p) до оранжевого. В этих зернах $N_p' = 1.49$.		
$N_g \geq N_p$	Незначительный, в светложелтых тонах		Двуосный, знак кристалла отрицательный, сильная дисперсия осей	
	Незначительный, в красных тонах	Табличатые, бочкообразные	—	

1	Группа, к которой принадлежит краситель	3	4	Коэффициенты преломления			8	9	
				5	6	7			
	III группа	Пигмент красный Б	П и Т	2.5	1.455	1.045	$\angle 8-10^\circ$	Отрицательный	
		Литоль шарлах РН	П и Т	2.45	1.52	0.93	Прямое, есть зерна с $\angle 10^\circ$	То же	
		Литоль шарлах Б	П	2.45	1.52	0.93	То же	"	
		Гелио прочно красный РЛ	П	2.45	1.52	0.93	Прямое, есть зерна с $\angle 8-10^\circ$	"	
		Гелио прочно красный РБЛ	П	2.45	1.52	0.93	То же	"	
		Перманент красный Р	П	2.37	1.505	0.865	Прямое	"	
		Литоль прочный оранжевый РН	П	2.33	1.49	0.84	"	"	
		Перманент рубин ФБ-АШ	Т	2.26	1.47	0.79	$\angle 4-5^\circ$	Отрицательный	
	IV группа	Автол красный РЛП	П, Т, Ук	2.53	2.0	0.53	Прямое	Положительный	
		Нафтиламин бордо	Т	2.55	2.0	0.55	"	То же	
	V группа	Литоль красный Р	В-С	2.14	1.9	0.24	Прямое встречается с косым $\angle 18^\circ$	Отрицательный	
		Лак красный П	В-С	2.67	2.06	0.61		Положительный	
		Лак красный Ц	В-С	N=2.06		0.03-0.05	Главным образом изотропное, имеются слегка двупреломляющие кристаллы с симметричным погасанием	То же	
		Литоль красный 2Г	В-С	2.23	2.06	0.17		Прямое	"
		Литоль рубин ГК Лак бордо БН	В-С В-С	2.23 2.35	2.06 2.06	0.17 0.29		" "	" "

Схема абсорбции	Плеохроизм	Форма кристаллов	Дополнительные данные	Примечание
10	11	12	13	14
} $N_g > N_p$	Очень сильный, от светложелтого до темнокрасного	Главным образом столбчатые	Двуосный, сечение с выходом N_p встречается редко. В большинстве зерен $N_p' = 1.485$	
	Небольшой, от оранжево-красного до темнокрасного	Столбчатые удлиненные	Двуосный. Знак кристалла отрицательный, ось N_m почти \perp наиболее развитой грани	
	То же	То же	То же	
	"	"	—	
	"	"	—	
} $N_g > N_p$	От желто-оранжевого до оранжево-красного	Длинные иглы	—	
	От желтого до темнооранжевого	"	—	
} $N_g > N_p$	Очень сильный, от лимонно-желтого до темнокрасного	Мелкие столбчатые кристаллы	—	
	Небольшой, от красного к более темнокрасному	Табличатые	—	
} $N_g > N_p$	То же самое	"	—	
	Почти отсутствует	Иглообразные	Двуосный, знак кристалла отрицательный	
	Незначительный	Прямоугольные изометрические	Двуосный, знак кристалла положительный. Ориентировка кристаллов разная	
	Незначительный	Изометрические красные пластинки	Одноосный, знак кристалла отрицательный. Наиболее развитая грань \perp оптической оси. Удаётся определить лишь один N в виду слабого двупреломления. Встречается примесь до 10% с сильным плеохроизмом, от желтого до красного (цвет основных кристаллов), и с $N_g > 2.14$ и $N_p < 1.783$. Зерна приближаются к прямоугольнику, погасание сильно косое	
	Незначительный	Прямоугольная пластинка	—	
} $N_g > N_p$	"	Мелкие иглы	—	
	"	"	—	

1	Группа, к которой принадлежит краситель	3	4	Кoeffициенты преломления			8	9
				5	6	7		
	V группа	Ганза рубин Г	В-С	2.32	1.745 и 1.92	0.575 и 9.40	Прямое	Положительный
	VI группа	Оранжевый 2Б	В-С	1.750	1.580	0.17	Прямое	Положительный
		Кристаллический пунцовый 6Р	В-С	2.0	1.73	0.27	"	Отрицательный
		Светопрочный оранжевый 2Г	В-С	2.29	1.495	0.895	$\angle 19^\circ$	Положительный
		Лак бордо БК	В-С	2.26	1.56	0.7	Близок к прямому	То же
		Желтый кислотно светопрочный	В-С	1.87	1.465	0.205	"	Отрицательный

Примечание. Константы красителей ганза Г, гелио прочно розовый РЛ и перманент крас вновь изучаемых красителей. Необходимо отметить, что константы оранжевый 2Г, приведенные в сообщении изменения кристаллов при нагревании их до сравнительно высокой температуры (150°), которое в данном случае является 2Г).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Кристаллооптические константы всех испытанных нами красителей приведены в табл. 2. В таблице указывается группа, к которой относится краситель, из какой среды получены кристаллы: из пиридина (П), из толуола (Т), из уксусной кислоты (Ук) или из водного спирта (В-С), а также все измеренные нами константы. В первых графах таблицы даются результаты ортоскопических, а в последней графе — коноскопических измерений. В последней же графе приводится описание дополнительных отличительных черт кристаллов, как то: значение N'_p , если оно существует для большого количества зерен, наличие двойников, примесей и др.

Как видно из табл. 2, большинство красителей перекристаллизовывалось нами как из пиридина, так и из толуола, а иногда и из ледяной уксусной кислоты. Вообще влияние растворителей на кристаллооптические константы изучалось весьма подробно, поскольку для растворения применялся такой активный растворитель, как пиридин. В качестве менее активных растворителей служили толуол и ледяная уксусная кислота.

Результаты опытов показывают, что, как правило, органические растворители, примененные нами для перекристаллизации красителей, не оказывают влияния на кристаллооптические константы красителей.* Во всех случаях опти-

* Из этого правила в наших опытах имеется одно исключение, касающееся красителя ганза желтый 3Р. Кристаллы этого красителя, полученные из пиридина, обладают другими оптическими константами, чем кристаллы, полученные из толуола. Более подробно поведение красителя ганза 3Р будет освещено в следующем сообщении.

(Продолжение)

Схема абсорбции	Плеохроизм	Форма кристаллов	Дополнительные данные	Примечание
10	11	12	13	14
$N_g > N_p$	Очень сильный, от светложелтого до темнокрасного	Столбчатые вытянутые	Кристаллы получают двух типов: 1) с сильным плеохроизмом с N_g 2.32 и N_p 1.745; 2) с слабым плеохроизмом от светло- до темнокрасного; в этих кристаллах N_g 2.32 и N_p 1.92	
$N_g > N_p$	Небольшой в светложелтых тонах От яркокрасного до темнокрасного	Столбчатые	—	Измерены образцы Анил-краски и Байера
	Сильный, от светло-желтого до темно-красного От светлооранжевого до темно-красного Незначительный	Табличатые, крупные Мелкие иглы "	Двуосный. Знак кристалла положительный. Кристаллы имеют разнообразный вид, но все дают разрез $\perp N_m$	

ный Р приводятся здесь вторично (см. сообщение I) с целью сравнения их свойств со свойствами нии I, не дают точной характеристики красителя, так как раньше нами не учитывалась возможность случае как раз имело место. Точные результаты приведены в настоящей таблице (светопрочный ори-

ческие константы одних и тех же красителей, полученных из различных растворителей, совершенно одинаковы.

Также в определенных пределах не оказывают влияния и условия обработки красителя растворителями, т. е. длительность и температура нагрева.

Результаты опытов показывают также, что кристаллооптические константы достаточно точно характеризуют индивидуальность красителя, и в виду этого метод определения оптических констант кристаллов может служить для идентификации органических красителей.

Это уже было видно из сообщения I, но там приведено лишь несколько опытов. В настоящем сообщении это подтверждается на основании большего количества данных. Так, красители различных фирм — литоль шарлах РН, гелио прочно красный РЛ и гелио прочно красный РБЛ — одинакового строения и соответственно совершенно идентичны их кристаллооптические константы. Такие же результаты получаются при сравнении между собой констант идентичных красителей: автол красного РЛП и нафтиламин бордо, ганза Г, 10 Г, перманент красного Р, литоль желтого 2Г производства Анилкраски и И. Г. Фарбен-индустри и целого ряда других красителей. Интересно отметить, что автол-красный РЛП обладает значительно более чистым и ярким цветом, чем нафтиламин бордо, так что можно было бы предположить, что мы имеем дело с двумя различными красителями. Кристаллооптические же константы показывают, что оба красителя одного и того же строения.

Применимость метода определения оптических свойств кристаллов для идентификации красителей разрешает нам сделать вывод, что краситель литоль

шарлах Б, состав которого не приводится справочниками, совершенно аналогичен красителям литоль шарлах РН и гелио прочно красному РА и РБА, т. е. он состоит из *m*-нитротолуидина и β -нафтола.*

Кристаллооптические константы показывают также, что ганза желтый Г прозрачный совершенно аналогичен по составу ганза желтому Г обычному.

Из табл. 2 также видно, что кристаллооптические константы характеризуют не только индивидуальность отдельного красителя, но в определенной степени и целые группы красителей. Так, на основании наших опытов можно установить следующие, более или менее общие закономерности:

1. Нерастворимые моноазокрасители, получаемые сочетанием аминов бензольного ряда с ацетоуксусным анилидом или фенилметилпиразолоном (I группа), характеризуются следующими константами:

- а) среднее значение N_g — 1.9—2.2;
- б) очень низкое значение N_p — 1.45—1.46;
- в) среднее значение двупреломления 0.4—0.7;
- г) погасание сильно косое, реже симметричное и прямое;
- д) форма кристаллов: призматические и ромбические выколки редко столбчатые;

е) знак удлинения отрицательный.

2. Алголевые красители (II группа). Их константы следующие:

- а) среднее значение N_g — 1.9—2.1;
- б) высокое значение N_p — 1.7—1.9;
- в) низкое значение двупреломления 0.2;
- г) знак удлинения положительный.

3. Нерастворимые моноазокрасители, получаемые сочетанием аминов бензольного ряда с β -нафтолом (III группа):

- а) высокое значение N_g — в пределах 2.3—2.5;
- б) низкое значение N_p — в пределах 1.45—1.55;
- в) очень высокое двупреломление 0.8—1.05;
- г) погасание прямое или близкое к прямому;
- д) знак удлинения отрицательный;
- е) форма кристаллов столбчатая.

4. Красители того же типа, что и в п. 3, но азосоставляющая состоит из амина нафталинового ряда — α -нафтиламина (VI группа). В этих красителях значение N_p возрастает до 2 и соответственно уменьшается двупреломление до 0.5. Знак удлинения положительный, форма кристаллов табличатая.

5. Лаковые моноазокрасители — натриевые соли (V группа) характеризуются следующими константами:

- а) от среднего до высокого значения N_g — 2.2—2.6;
- б) очень высокое значение N_p — 1.7—2.06;
- в) большей частью очень низкое двупреломление;
- г) " " знак удлинения положительный;
- д) " " плеохроизм незначительный.

В виду того, что кристаллооптические константы характеризуют целые группы красителей, представляется возможность на основании этих констант определить принадлежность какого-либо испытуемого красителя неизвестного строения к той или иной химической группе. Так, например, краситель перманент рубин ФБ-АШ не описан в справочниках и в виду этого его состав нами не мог быть приведен. Кристаллооптические константы разрешают считать, что этот краситель относится к нерастворимым моноазокрасителям.

Также нам неизвестен состав ганза желтого ГСА, ЗР и ГР. Кристаллооптические константы показывают, что эти красители относятся к нерастворимым моноазокрасителям, азосоставляющей которых являются ацетоуксусный анилид

* Литоль шарлах РН и Б, а также гелио прочно красный РА и РБА отличаются, очевидно, оттенками — желтоватым в случае литоль шарлах РН и гелио прочно красного РА и синеватым в случае литоль шарлах Б и гелио РБА.

или фенилметилпирозолин. При этом, вероятно, ганза желтый ГСА является производным ацетоуксусного анилида, а ЗР — фенилметилпирозолона.

Таким образом, можно считать вполне установленным тот факт, что существует определенная связь между химическим строением органических красителей и оптическими свойствами их кристаллов. При этом связь заключается не только в том, что красители одинакового или близкого строения обладают одинаковыми или близкими константами, но и в том, что каждое изменение структуры или введение заместителей оказывает определенное, характерное для данного изменения, влияние на кристаллооптические свойства.

В пределах нашего исследования можно отметить влияние следующих изменений структуры, а также введения заместителей:

1. Замена β -нафтола в нерастворимых моноазокрасителях другим азокомпонентом — ацетоуксусным анилидом или фенилметилпирозолоном оказывает весьма сильное влияние на кристаллооптические константы. Характер происходящих при этом изменений оптических констант виден при сравнении отличительных особенностей I и III групп красителей (см. выше).

2. Замена амина бензольного ряда в нерастворимых моноазокрасителях амином нафталинового ряда также способствует весьма сильному изменению кристаллооптических констант. При этом довольно сильно возрастает значение N_p , меняется знак удлинения и уменьшается двупреломление. Это видно из сравнения констант III и IV групп красителей (см. выше) и подтверждается данными по кислотным красителям. Так, водорастворимые красители: светопрочный оранжевый 2Г и кристаллический пунцовый 6Р содержат одинаковый азокомпонент Ж-кислоту и различаются лишь азосоставляющей, которая у светопрочного оранжевого является анилином, а у кристаллического пунцового — нафтиламином.

В соответствии с этим значение N_p у светопрочного оранжевого — 1.495, а у кристаллического пунцового — 1.72, т. е. здесь также переход от амина бензольного ряда к амину нафталинового ряда связан с увеличением N_p . Интересно отметить, что здесь также происходит изменение знака удлинения.

3. Введение заместителей — Cl, NO₂ и CH₃ или замена одного из этих радикалов другим не оказывает существенного влияния на оптические константы кристаллов. Это видно, например, при сравнении между собой констант красителей — литоль шарлах, перманент красного Р и литоль оранжевого РН. Эти красители различаются лишь тем, что первый содержит в своем составе группу CH₃, второй Cl, а третий NO₂. В соответствии с этим их кристаллооптические константы довольно близки, лишь значение N_g колеблется в небольших пределах. То же самое видно при сравнении между собой констант красителей ганза желтого Р и перманент желтого 4Р.

4. Введение группы COOH также не оказывает существенного влияния на оптические константы кристаллов красителей. Так, например, литоль рубин ГК отличается по составу от литоль красного 2Г в основном лишь наличием группы COOH.* Соответственно этому кристаллооптические константы этих красителей весьма близки. То же самое видно при сравнении между собой состава и констант красителей литоль красного Р и лак бордо БН.

5. Введение сульфогруппы (SO₃H), как правило, оказывает очень сильное влияние, причем имеет существенное значение положение сульфогруппы. В пределах нашего исследования можно отметить, что сульфогруппа, введенная в азосоставляющую и находящаяся в *o*-положении к азогруппе, способствует сильному увеличению значения N_p . Это видно из сравнения состава и кристаллооптических констант, с одной стороны, лаковых красителей, а с другой — нерастворимых моноазокрасителей с β -нафтолом в качестве азокомпонента. Так, например, лак красный П отличается от пигмента красного Б лишь наличием группы SO₃H. Соответственно, значение N_p в лаке красном П возрастает до

* Они различаются еще наличием группы CH₃ и различным положением Cl, но, как указывалось выше, эти группы не оказывают существенного влияния на оптические свойства.

2.06, вместо 1.455 в пигмент красном Б. То же самое следует из сравнения констант лака красного Ц и литоль красного 2Г с перманент красным Р и литоль оранж РН.

Сульфогруппа, находящаяся в ином положении, оказывает иное влияние. Так, например, лак бордо Б отличается от автола красного РЛП в основном лишь наличием сульфогруппы, причем эта сульфогруппа находится в положении 6 к азогруппе. Значение N_p в лаке бордо Б не повышается, а, наоборот, понижается.

Проведенные исследования (сообщения I и II) позволяют установить наличие определенной связи между строением органических красителей и оптическими свойствами их кристаллов.

Дальнейшие исследования в этой области должны, несомненно, расширить и углубить изложенные выше положения. Но как уже показывают полученные данные, метод изучения оптических свойств кристаллов красителей имеет все основания занять определенное место среди методов идентификации и изучения строения органических красителей.

З а к л ю ч е н и е

1. Исследованы кристаллооптические свойства 28 красителей различного строения, преимущественно азокрасителей.

2. Показано, что органические растворители (пиридин, толуол), применяемые для кристаллизации красителей, не оказывают, как правило, влияния на оптические свойства полученных кристаллов.

3. Подтвержден вывод сообщения I о полной применимости метода определения кристаллооптических констант для идентификации органических красителей.

4. Показано, что кристаллооптические константы характеризуют не только индивидуальность отдельных красителей, но и целые группы красителей.

Приводятся характеристики 5 групп красителей.

5. Показано, что каждое изменение структуры красителя или введение заместителей оказывает определенное, характерное для данного изменения, влияние на оптические свойства кристаллов этих красителей. Приведено влияние различных изменений структуры, а также целого ряда заместителей.

6. Показано, что существует определенная связь между строением красителей и оптическими свойствами их кристаллов. Таким образом метод определения кристаллооптических констант является одним из важных методов идентификации и изучения строения органических красителей.

Выражаю благодарность В. Б. Татарскому за ряд ценных указаний по кристаллооптическим методам измерения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Рискин И. и Т. Зимацкая. Ж. Пр. Х., 13, 1596 (1940). — [2] S. M. Neale. J. Soc. Dyers a. Col. 53, 252 (1936). — [3] Фрицман и Аншелес. Изв. Инст. по изуч. плат., 4 (1926). — [4] Доливо-Добровольский. Зап. Росс. Минер. общ., 63, № 1 (1929). — Курнаков и Кузнецов. Изв. Инст. физ.-хим. анал., 7 (1935). — [6] Schultz, Farbstofftabellen. 7-е изд. Leipzig. — [7] Rowe. Colour-Index (1924). — [8] Curtis. Künstliche organische Pigmentefarben. Berlin (1929). — [9] Г. Вагнер. Красочные пигменты, ОНТИ (1935). — [10] Rowe. Colour-Index, 357 (1924).

Поступило в Редакцию
6 января 1941 г.



Рис. 1. Ганза желтый 10Г



Рис. 2. Ганза желтый Р

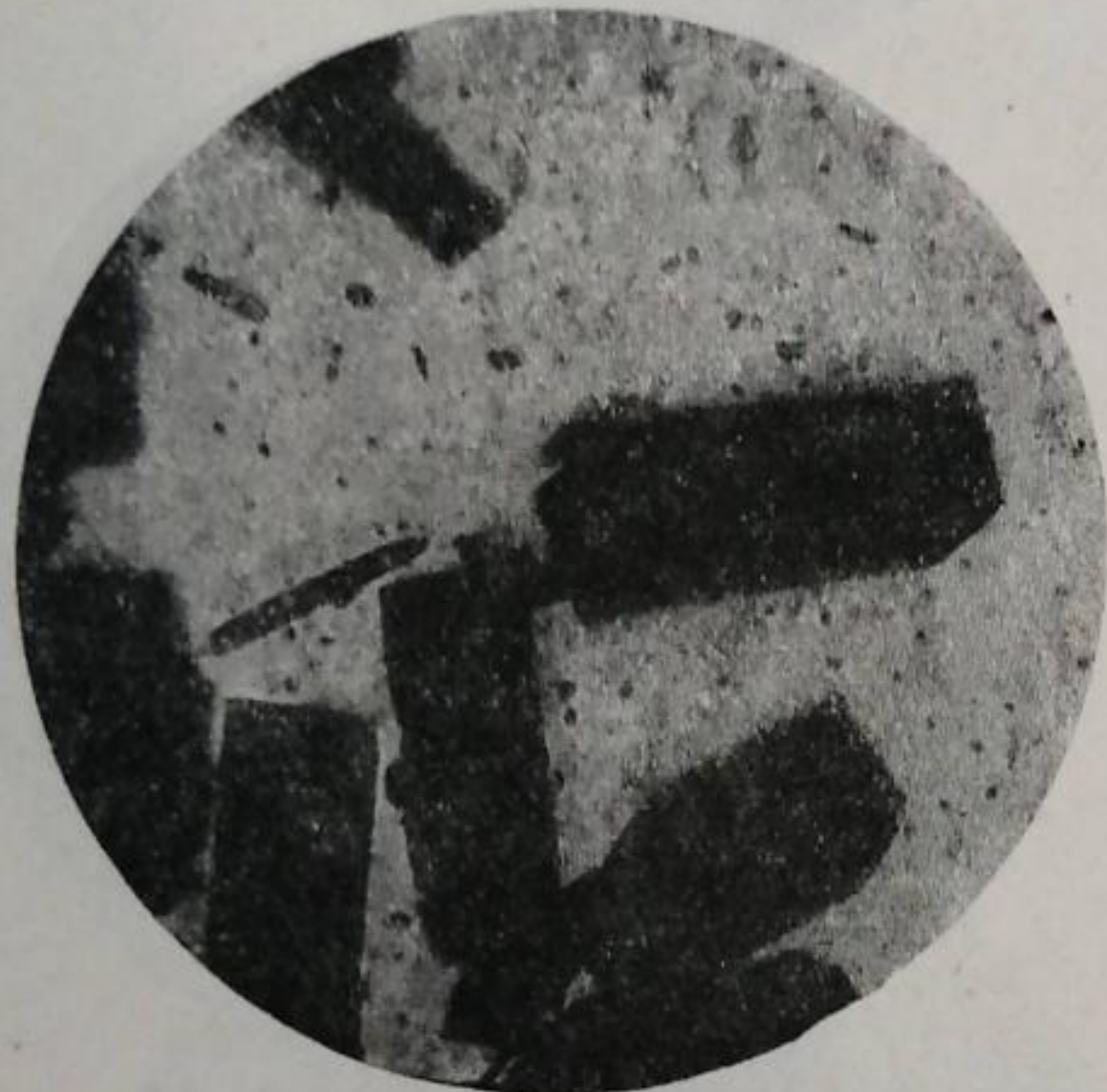


Рис. 3. Ганза желтый 3Р



Рис. 4. Ганза желтый ГР

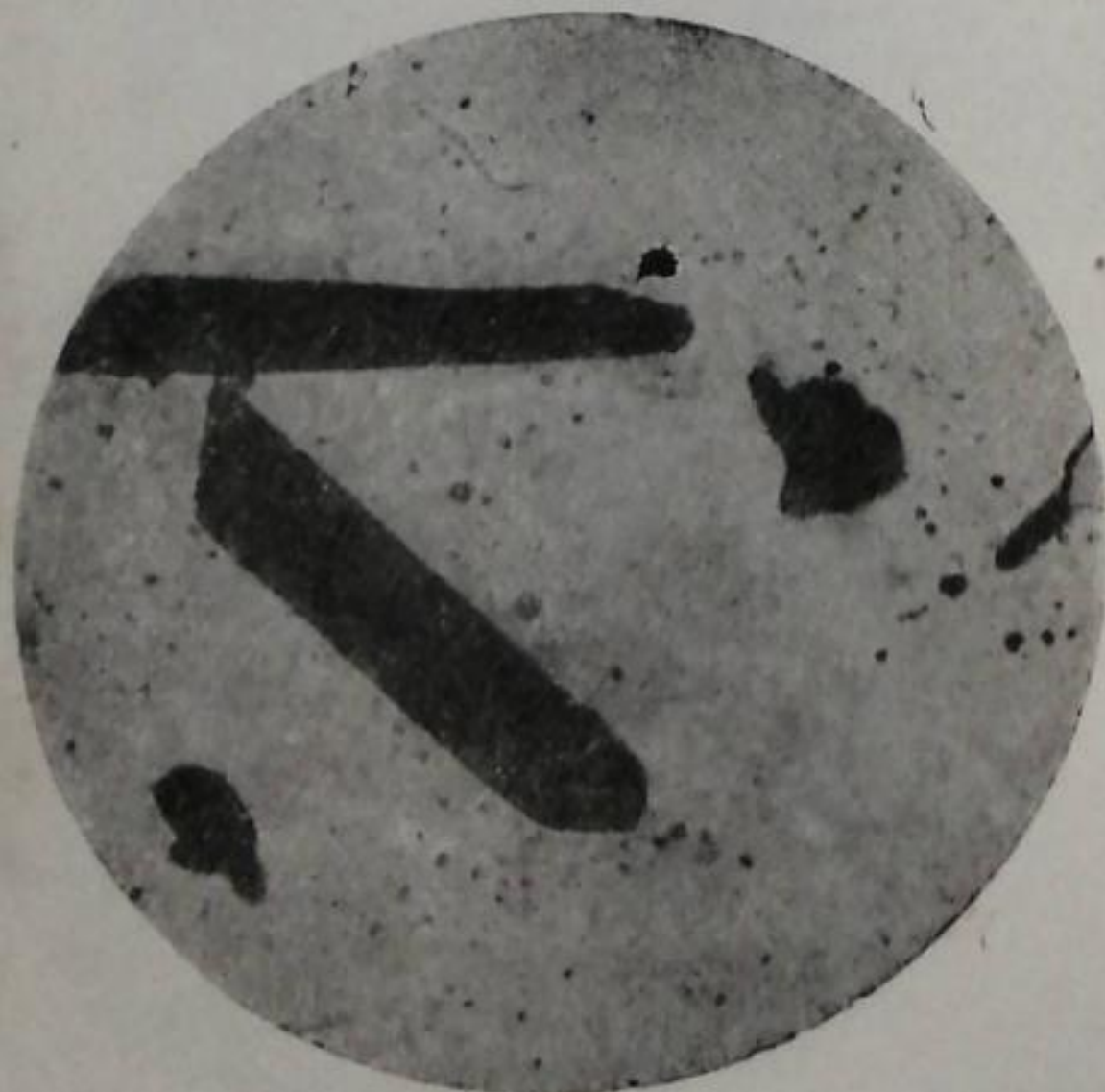


Рис. 5. Перманент желтый 4Р

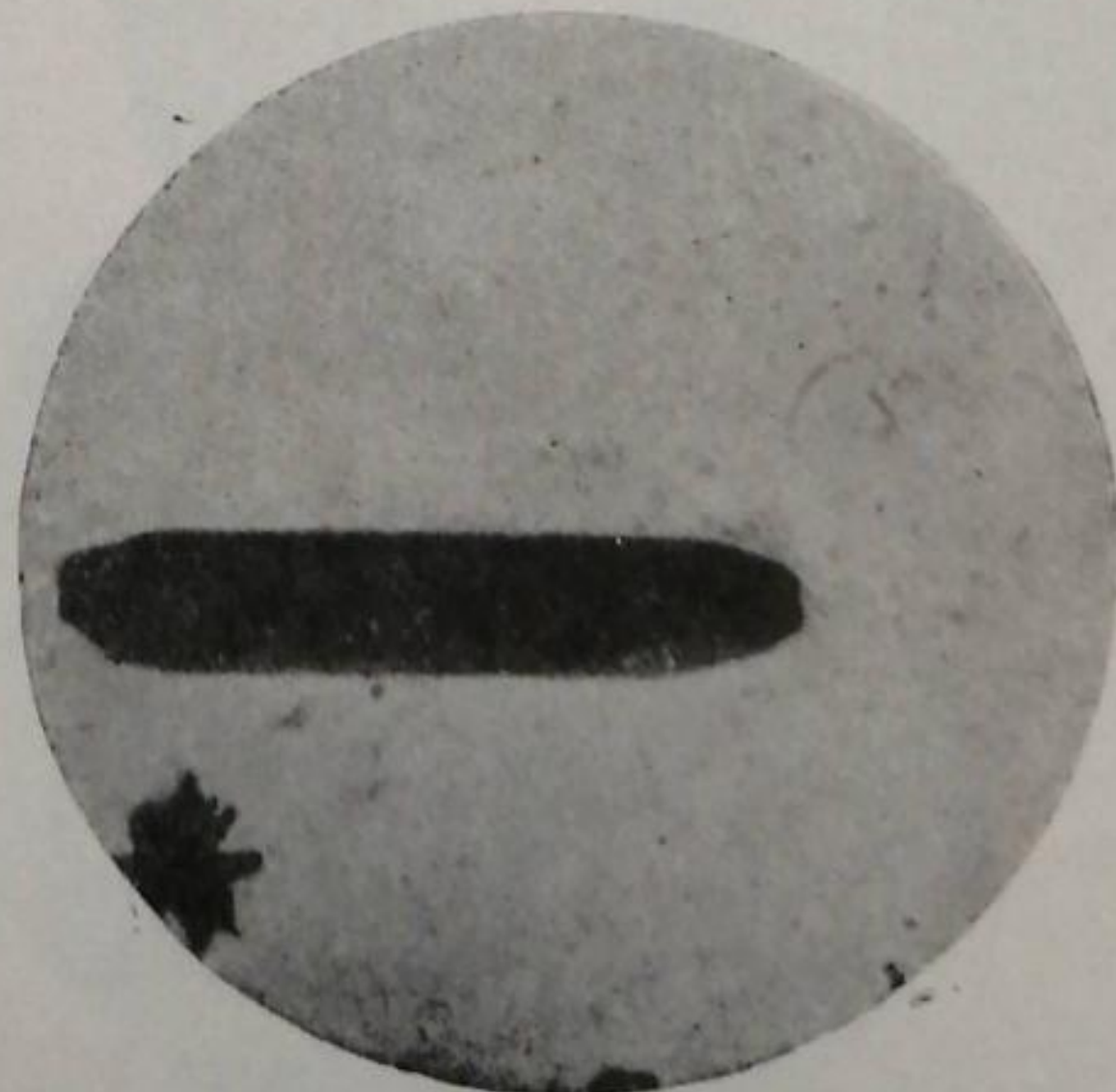


Рис. 6. Гелио прочно желтый 6ГЛ



Рис. 7. Гелио прочно красный РА



Рис. 8. Гелио прочно красный РБА



Рис. 9. Литмоль шарлак Б



Рис. 10. Литмоль шарлак РН

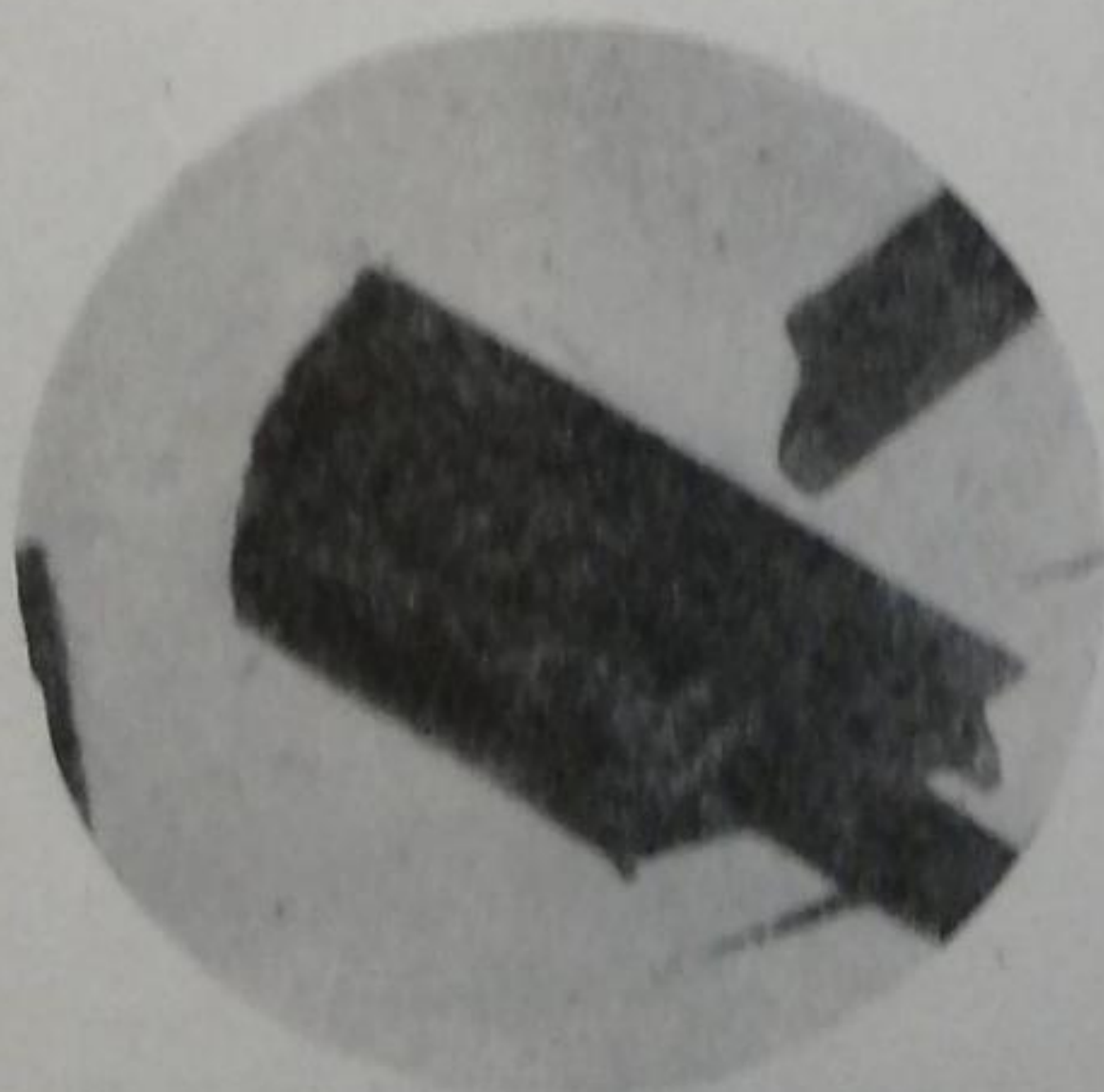


Рис. 11. Литмоль красный РАИ



Рис. 12. Литмоль красный Р

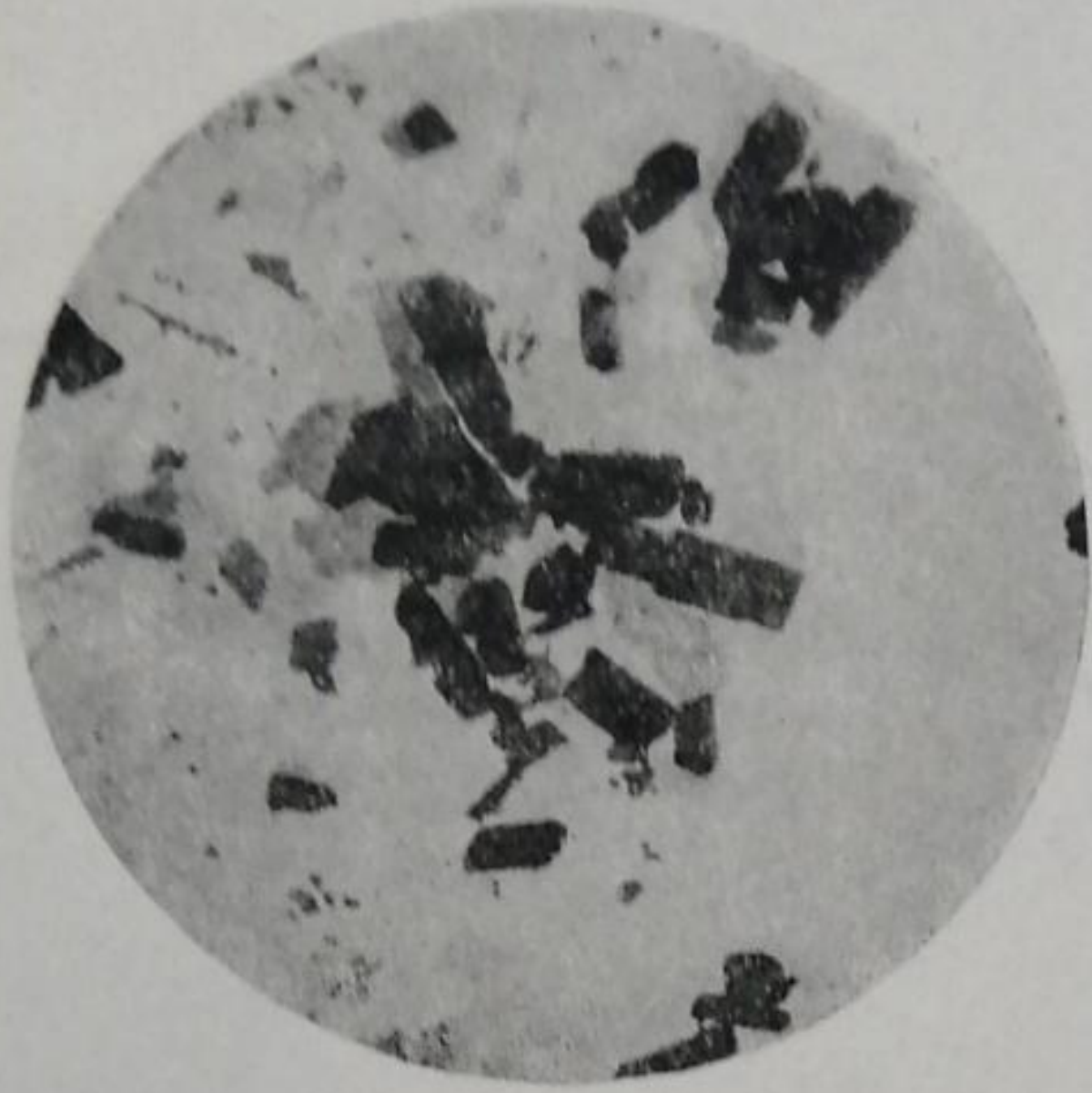


Рис. 13. Лак красный П

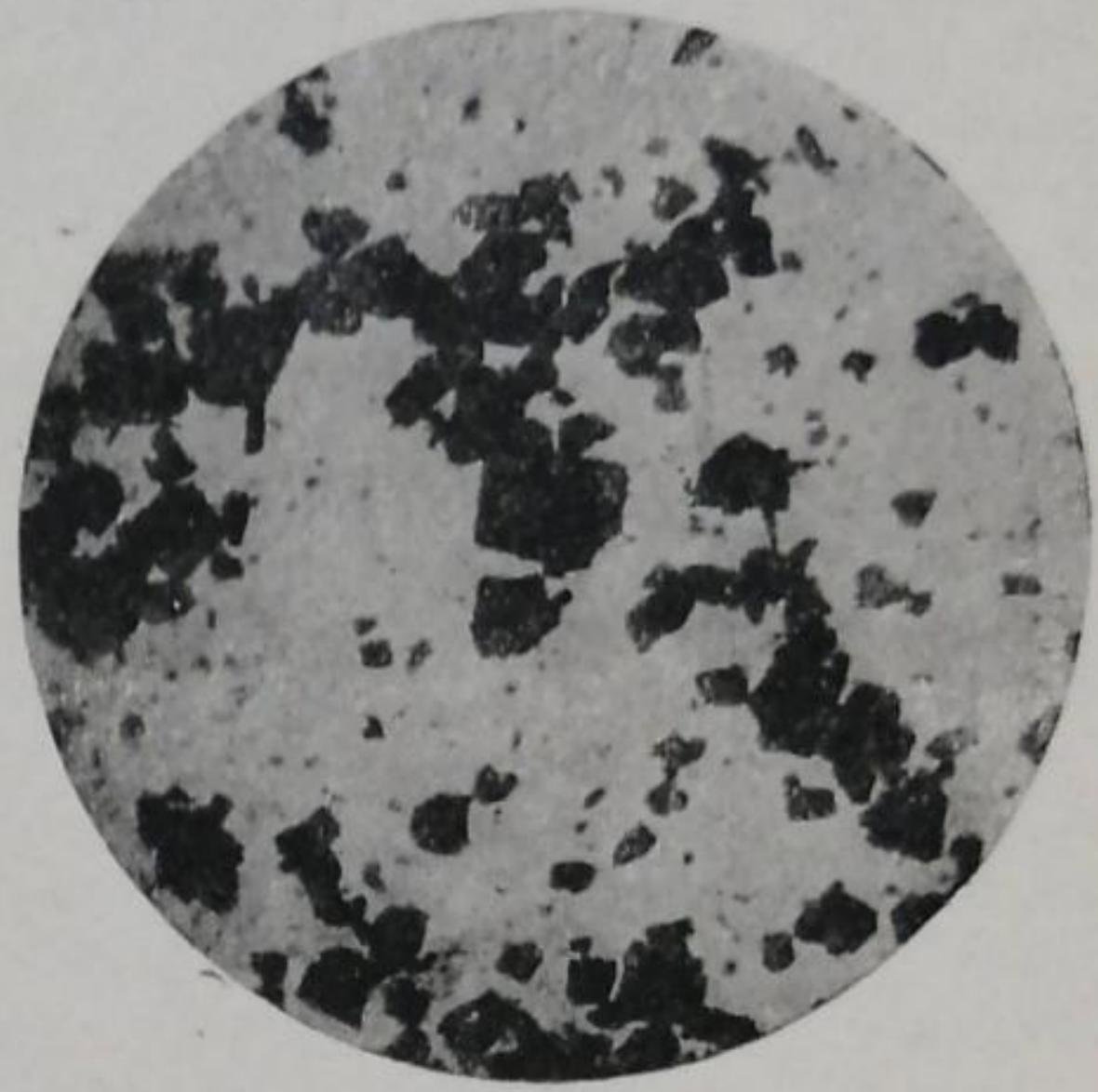


Рис. 14. Лак красный Ц

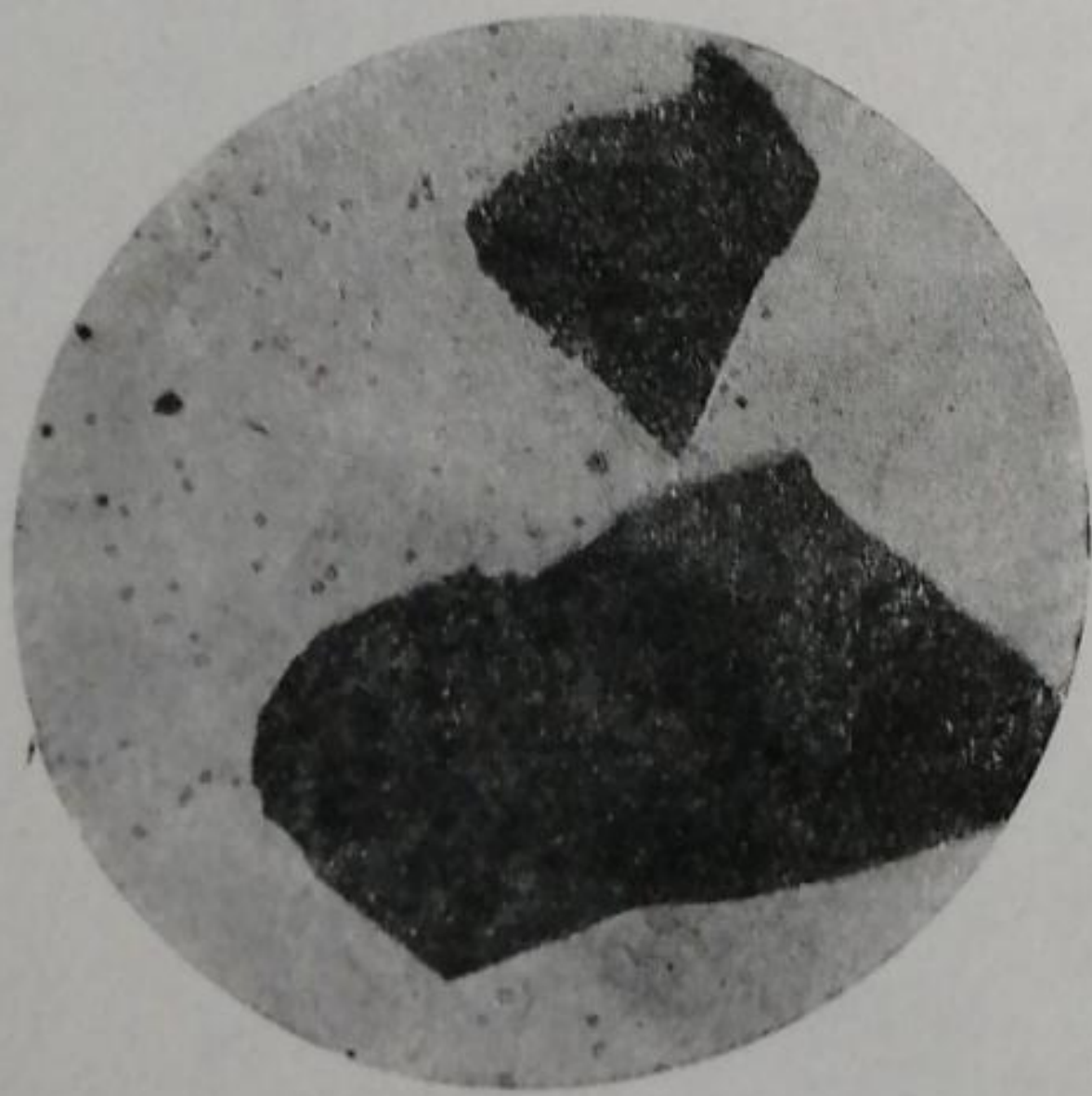


Рис. 15. Светопроочный оранж. 2Г



Рис. 16. Оранж. 2Б

ÉTUDE DES CONSTANTES D'OPTIQUE DES CRISTAUX PROPRES AUX COLORANTS ORGANIQUES

I. Riskin

On a étudié les propriétés optiques des cristaux de 28 colorants de différente structure, pour la plupart de colorants azoïques. Les dissolvants organiques (pyridine, toluène), employés à la cristallisation des colorants, n'exercent pas d'influence sur les propriétés optiques des cristaux obtenus. Les procédés en cours de détermination des constantes d'optique des cristaux sont entièrement applicables à l'identification des colorants organiques tant insolubles dans l'eau (pigments) que donnant des solutions aqueuses.

Les constantes optiques des cristaux sont bonnes à caractériser non seulement des colorants séparés en particulier, mais aussi bien des groupes entiers de colorants. On donne les caractéristiques pour cinq groupes de colorants. Toute modification de structure du colorant ou introduction de substituants opère une action déterminée sur les propriétés optiques des cristaux de ces colorants, action caractéristique pour la modification donnée.

Les résultats obtenus font voir qu'il existe un rapport déterminé entre la structure des colorants organiques et les propriétés optiques de leurs cristaux. De la sorte, la méthode de détermination des constantes d'optique des cristaux est un des moyens importants d'identification des colorants organiques et l'un des principaux auxiliaires dans l'étude de leur structure.

КРИТИКА и БИБЛИОГРАФИЯ

Производство соды и сульфата аммония из мирабилита. Сб. работ, проведенных под руководством проф. А. П. Белопольского, под ред. проф. С. И. Вольфовича. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, М.-Л., 1940 г., 223 стр.

Рецензируемый труд представляет сводку многолетних работ НИУИФ по переработке мирабилита на соду и сульфат аммония. Эти исследования, изданные по инициативе проф. С. И. Вольфовича, все время протекали под руководством проф. А. П. Белопольского.

Изучение политермы четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ с освещением некоторых областей изотермы пятерной системы, определение общей и парциальных упругостей NH_3 , CO_2 и H_2O , скорость абсорбции углекислоты при карбонизации — идут наряду с полувзводскими и заводскими испытаниями, обосновывающими схемы переработки.

Другими словами, мы здесь имеем пример комплексного или, точнее, полного разрешения большой технической задачи. Успеху дела, помимо умелого руководства проф. А. П. Белопольского, способствовало также привлечение к работе самых разнообразных специалистов.

Хочется пожелать этому большому коллективу в ближайшее же время принять участие в пуске крупного предприятия, работающего по его схеме.

Помимо организационного успеха, книга свидетельствует также и о росте наших научно-технических возможностей. Разработка самостоятельной ветви индустрии по Сольве, включая и заводские испытания, — это безусловно большой успех, свидетельствующий, что физико-химические основы нового процесса изучены в достаточной мере. Но ведь задача поставлена значительно шире: речь идет не только о соде, но и об одновременном получении сульфата аммония. Это одно вызвало необходимость изучить политерму взаимной системы и ряд других вопросов. Но, конечно, основная задача — это выяснение отличия процесса Сольве с поваренной солью и сульфатом.

Отметим здесь главнейшее:

1. Выход по азоту для сульфата несколько ниже, чем для хлорида, но по NH_4 — тот же.
2. Растворимость Na_2SO_4 в аммиачных растворах значительно ниже, чем для NaCl .
3. Меньшая скорость абсорбции углекислого газа при сульфатном процессе.
4. Труднее получить хорошо окристаллизованный бикарбонат. Каких-либо технических преимуществ при переработке Na_2SO_4 по сравнению с NaCl нет, можно даже сказать, что имеются определенные затруднения. Особенно серьезные осложнения вытекают из малой растворимости мирабилита. Необходимо избежать резкого снижения использования аппаратуры и малой концентрации сернокислого аммония в маточнике. Переход на пульпу в карбонизационной колонне нежелателен по многим соображениям, и выход был найден в предварительной карбонизации раствора; растворимость Na_2SO_4 резко возрастает, — вероятно, в связи с текущими в растворе реакциями. Столь же удачно устранены и другие трудности.

Особо следует отметить утверждение авторов, что при замене NaCl на Na_2SO_4 не требуется больших изменений в основной аппаратуре завода Сольве и она будет работать почти с той же производительностью.

Вместе с тем метод НИУИФа дает возможность:

- 1) удачного комбинирования азотного и содового производств;
- 2) избежать траты обычного сернокислого сырья при получении сульфата аммония;
- 3) избежать обезвоживания мирабилита;
- 4) полного использования сульфата натрия (аниона и катиона).

Очень важным дополнением к этой книге является обещанное во введении экономическое освещение данного производства. Тогда возможно будет решать вопросы, связанные с территориальным размещением.

Укажем также, что книга представит определенный интерес и для работников обычных содовых заводов (особенно главы — абсорбция и парциальные упругости). Отметим некоторые недостатки этой в общем очень хорошей книги. В статье А. П. Белопольского «Взаимная водная система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при обсуждении возможного положения точки P_3 все сведено автором к построению диаграммы при 15° . Между тем было проще и для читателя удобнее, если бы этот вопрос излагался с более общей точки зрения и безотносительно к изотерме 15° , кстати ничем не выделяющейся среди других изотерм.

Авторы и редактор отказались от общепринятого термина «луч испарения» и заменили его по моему не очень удачно «лучем упарки».

Прибор для термического анализа (стр. 18) ничем не отличается от обычно употребляющихся, запись же температуры ведется ныне самопишущим пиrometerом. Поэтому рисунка прибора и кривой, к нему относящейся, можно было не приводить.

Имеются некоторые неправильные формулировки. Так, на стр. 84 читаем:

1. „Изучена система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 32.4° . Между тем авторы получили лишь ряд изоконцентрант в поле Na_2SO_4 изотермы этой системы.

Можно пожалеть, что при описании заводских опытов получения бикарбоната (стр. 146) не дано сравнения с ходом того же процесса при обычном содовом процессе.

Авторы не произвели также сравнения диаграмм обеих ветвей процесса Сольве (NaCl и Na_2SO_4), например, в координатах Енеке и др. Но, конечно, эти в общем небольшие недочеты не делают книгу менее важной и нужной.

Поступило в Редакцию
20 марта 1941 г.

А. Николаев

Труды второй конференции по коррозии металлов. Том I.

Под вышеупомянутым названием в конце 1940 г. под редакцией А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича и Б. Н. Кабанова в печати появилась книга, содержащая часть работ, которые их авторами были доложены на Второй конференции по коррозии металлов 15—19 января 1941 г. в Москве. Остальные доклады появятся во II томе Трудов.

Первая статья „Электродные потенциалы“ принадлежит акад. А. Н. Фрумкину. В очень ясной форме здесь излагаются основные электрохимические понятия, играющие весьма важную роль в теории коррозии металлов, как, например, равновесный потенциал, формула которого выводится на основании взглядов Фольмера. Далее рассматривается „ток обмена“, сдвиг потенциала и доказывается, что скорость электродной реакции пропорциональна отклонению от равновесного потенциала. Затем автор переходит к перенапряжению и подробно останавливается на вопросе об электрическом двойном слое, явлениях адсорбции и поляризации.

Анализируя неравновесные случаи, автор дает простую формулу скачка потенциала:

$$F_1 = F_2 + F_3,$$

где функция F_1 выражает скорость образования ионов, F_2 — скорость разряда этих ионов и F_3 — скорость разряда водородных ионов. По мнению автора, в большинстве случаев можно пренебречь величиной F_3 по сравнению с F_1 и F_2 , так что потенциал, установившийся на электроде, не будет зависеть от растворения металла, а только от концентрации ионов металла по обычным равновесным формулам. В некоторых же случаях, быть может в случае Ni, можно пренебречь величиной F_2 по сравнению с F_3 , тогда установившийся потенциал должен быть очень чувствительным к изменению скорости растворения металла. Статья заканчивается критикой формулы Пальмаера (что, однако, было сделано и гораздо раньше) и обзором роли локальных элементов при растворении металлов.

При чтении статьи акад. Фрумкина читатель мало-помалу начинает понимать, что делаются попытки создать новую теорию коррозии металлов, однако ни в одном месте с достаточной ясностью не излагаются основы этой новой теории, что весьма затрудняет понимание всей статьи в целом. Основная мысль, очевидно, заключается в том, что скорость выделения водорода трактуется как функция от потенциала поверхности (стр. 19, взгляд всё-таки не совсем новый): если металл делается более положительным, то скорость выделения водорода должна обязательно понизиться. Последнее, однако, находится в явном противоречии с экспериментальными фактами, ибо известно, что растворение цинка, алюминия в начале процесса при более неблагоприятном потенциале идет медленно, затем скорость весьма сильно увеличивается, причем металл принимает более положительный потенциал. Автор статьи, конечно, заметит, что здесь играют роль локальные элементы, между тем как теория выведена для однородной поверхности. Но почему в этом случае теория применяется к объяснению дифференц-эффекта, который наблюдается на неоднородной поверхности растворяющегося металла? Кроме того, при выводе величины $\varphi_1 - \eta$ (стр. 20) допускаются некоторые неточности, ибо $v_1 - v_2$ нельзя рассматривать как пренебрегаемую величину, потому что на основании этой величины как раз и рассчитывается перенапряжение работающего локального катода (η). Далее, на первой половине 20-й страницы имеются и две опечатки (знак в формуле для η и 38 вместо 33 на 29-й строке снизу). Последнее обстоятельство, очевидно, содействовало тому, что при экстраполяции для $\varphi_1 - \eta$ было получено в согласии с теорией 50 mV, между тем как в действительности получается только 35 mV. Все это ясно доказывает несостоятельность новой теории объяснить дифференц-эффект, который, однако, теорией локальных элементов излагается без противоречий. Новая теория в теперешнем состоянии находится поэтому под знаком вопроса.

В иностранной литературе неоднократно был обсужден вопрос: что вообще дает теория для решения практических вопросов по коррозии металлов? И на конференции в Москве ставились подобные вопросы. Если предлагается новая теория взамен хорошей старой, то новая должна уже не только объяснить все факты лучше и проще, чем старая, но она должна и предвидеть новые, экспериментально проверяемые факты и, главное, должна предвидеть новые возможности защиты металлов против коррозии. Только в этом случае новая теория будет иметь практическое значение для вопроса коррозии металлов.

Во второй статье Г. В. Акимов ясно и коротко излагает теорию микроэлементов в учении о коррозии металлов, становясь впопыхах на точку зрения электрохимической теории коррозии. В отдельных параграфах работы рассматривается следующее: 1. Различие между растворением соли и металла. 2. Теория микроэлемента и структурная коррозия. 3. Критика формулы Пальмаера. 4. Работающий микроэлемент в водородной и кислородной атмосфере. 5. Условия возникновения коррозионных процессов. 6. Микроэлемент и модель гальванического элемента, основные типы микроэлементов, взгляды Вагнера и Труда. 7. Три направления в изучении работы микроэлементов. 8. Задачи, решаемые теорией коррозии. 9. Изменение потенциалов в зависимости от силы тока микроэлемента, схема Эванса. 10. Внутреннее сопротивление микроэлемента. 11. Начальная разность потенциалов. 12. Роль катодной и анодной площадей. 13. Промеси и химическая стойкость металлов. 14. Дальнейшее развитие теории микроэлемента. В конце имеется список важнейших работ.

Статья интересна тем, что она позволяет легко ориентироваться в сложных вопросах по теории коррозии, в экспериментальных приемах и в предстоящих задачах.

Н. А. Изгарышев в следующей статье пишет о гальванических металлопокрытиях и новейших этапах теории электродных процессов. Металлопокрытия как весьма эффективное средство в борьбе с коррозией имеют большое значение. В этом отношении вышеупомянутая статья имеет исключительный интерес. В работе дается обзор явлений поляризации (включая и перенапряжение водорода), влияния различных катионов и анионов на электродные процессы, форму осадков, влияния добавок и т. д.

В. В. Скорчеллетти работу „Измерение емкости, переходного сопротивления и потенциала как метод изучения пассивного состояния металлов“ начинает кратким изложением современных взглядов в вопросе о пассивности металлов и переходит к изучению явления пассивности определением трех величин, которые зависят от сплошности пленки: емкости конденсатора (C), переходного сопротивления на границе металл | электролит (R) и собственно потенциала металла (E). Для измерения первых двух величин на поверхности какого-нибудь металла вводится второй электрод, поверхность которого имеет известную емкость и переходное сопротивление. E измеряется обычным способом. Употребляя формулу В. Г. Мюллера (для E) и формулы для C и R , автор выводит соотношения между этими тремя величинами для случаев роста пассивирующей пленки в ширину и толщину (*Flächenbedeckung* и *Tiefenbedeckung* по Мюллеру). Измеряя C , R и E , автор изучает поведение пассивирующих пленок сплавов железа с хромом в концентрированной азотной кислоте, алюминия в той же кислоте и в растворе хлористого натрия в зависимости от времени. Удалось доказать, что в некоторых случаях сплавов Fe — Cr и Cu — Ni характер пассивности их подчиняется законности Таммана $\left(\frac{n}{8}\right)$.

Для всестороннего изучения коррозии и пассивности металлов необходимо подойти к вопросу с различных, по возможности, сторон и различных точек зрения. В этом отношении работа Скорчеллетти весьма важна, хотя некоторым недостатком ее является сложность метода с целым рядом трудно определяемых величин, как это бывает и в теории Мюллера.

Н. В. Агеев излагает закономерности строения металлических сплавов, исходя из положения, что должна быть найдена общая теория, позволяющая решить проблему о составе стойких в химическом отношении металлических сплавов. В статье автор пишет вкратце об элементарной теории металлов, твердых растворах и интерметаллических фазах.

Е. Н. Гурович в своей статье „Коррозия сплавов и связь ее с диаграммой состояния“ касается того весьма важного вопроса, который был затронут уже работой Агеева. Автор сперва останавливается на свойствах сплавов гомогенных и гетерогенных, затем переходит к эвтектикам и целым диаграммам состояния, более подробно рассматривая систему Zn — Mg. Даются общие соображения, относящиеся к подобного рода исследованиям. Так как вопросам методического исследования сплавов в связи с их коррозионными свойствами уделено до сих пор еще слишком мало внимания, то работа Гуровича, хотя она является только началом подобных исследований, имеет принципиальное значение.

Об интеркристаллитной коррозии аустенитных хромо-никелевых сталей пишет В. И. Смирнов. После описания явлений интеркристаллитной коррозии рассматривается влияние содержания углерода, ферритной составляющей в аустенитных сталях, холодной пластической деформации и величины зерна на химическую стойкость сплавов; влияние интеркристаллитного распада на механические свойства и на строение хромо-никелевых аустенитных сталей. Затем перечисляются меры борьбы с интеркристаллитной коррозией, описывается способ установления склонности к упомянутому роду коррозии, физико-химическая природа последней и влияние стабилизаторов. В конце рассматриваются работы Ленинградского завода им. Сталина.

В работе И. В. Кротова „К вопросу о теории процессов коррозии стали и железа в почве“ находятся следующие главы: общая характеристика процесса коррозии стали и железа в почве, вероятная теоретическая схема процесса коррозии стали в почве, методика экспериментирования, влияние различных факторов почвы, соотношение между площадью, подвергнувшейся коррозии, и площадью, не затронутой коррозией, потенциал корродирующего металла в почве и влияние степени дисперсности почвы на интенсивность коррозии находящегося в ней металла.

Хотя в выводах сказано, что результаты работы подтверждают в значительной степени схему почвенной коррозии металлов, все-таки существующие эмпирические формулы следует рассматривать только как первое начало теоретического исследования почвенной коррозии.

Работа А. Г. Самарцева „Явления пассивирования при электролитической кристаллизации металлов“ только в том смысле связана с антикоррозионной борьбой, поскольку она рас-

смачивает структуру осадков и их механические свойства. В работе автор останавливается на причинах торможения при образовании кристаллических зародышей на катоде и на влиянии торможения при росте кристаллов (например, рост нитеобразных кристаллов серебра). Имеется связь между величиной активной поверхности растущего кристалла и силой тока; дается схематическая картина образования поликристаллического осадка на катоде.

То, что сказано о практическом значении предыдущей работы, относится и к исследованию А. Т. Ваграмяна „К вопросу об электроосаждении металлов“. Подобные работы, хотя и не имеют прямого отношения к коррозии металлов, все-таки имеют значение в том отношении, что дают ценные теоретические сведения о процессах разрушения металлов, исходя из обратного явления — электрокристаллизации металлов.

Э. С. Саркисов в статье „Защитные покрытия металлами, полученными в парообразной фазе“, описывает вкратце различные способы покрытия железа и других металлов хромом, алюминием, вольфрамом, ванадием, танталом, кремнием и т. д. при высокой температуре, в парах солей этих металлов.

Подобное содержание имеет и работа И. Д. Юдина „Получение пленок из паров кремнеорганических соединений“, где железные изделия нагреваются в парах соединений типа $\text{Si}(\text{OR})_4$ при температуре не выше 500° в течение 15—20 мин. Необходима дополнительная обработка в вазелиновом масле. Образцы сохраняют свой внешний вид и имеют хорошую коррозионную стойкость. Исследование различных методов нанесения защитных пленок на металлические изделия имеет конечно большое значение.

С. Г. Введенкин, Е. С. Фармаковская и Е. А. Давыдовская реферировать результаты исследований защитных покрытий в атмосфере промышленного района. Работа распадается на две части:

1) исследование красок и олиф и

2) исследование металлических покрытий, нанесенных способом распыления. Щиты, изготовленные из кровельного железа, покрывались красками и выставлялись на крышу Института железнодорожного транспорта на 1000 суток. Оказалось, что для окраски мостов целесообразно брать лучшие материалы, как, напр., льняную олифу, свинцовые или цинковые белила, алюминиевый порошок, свинцовый сурик. Заменители олифы экономии не дают. Из металлических покрытий, получаемых методом распыления, лучшими оказались комбинированные покрытия из цинка и алюминия, затем идут цинковые и наконец свинцовые.

А. С. Афанасьев в статье „Усовершенствованные конструкции камер для испытаний на атмосферную коррозию“ описывает две герметизованные камеры: таух-аппарат и тумано-дождевую карусельную камеру. Для испытательных целей важно, чтобы действие и конструкция таких камер были по возможности просты и надежны.

А. И. Шултин в работе „О составе химически стойкого сплава“ снова затрагивает важный вопрос о принципах построения химически стойкого сплава. Автор на основании закона

Таммана $\left(\frac{n}{8}\right)$ дает формулу для расчета стойких сплавов $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$, $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$ и др.,

принимая в расчет в первом случае то количество хрома, которое идет на образование карбидов хрома. По формуле приготовленные сплавы при растворении их в азотной кислоте действительно в пределах ожидания оказались стойкими. Состав технических сплавов близок к составам, рассчитанным по формуле автора. Делается успешная попытка применить закон Таммана и к тройным сплавам (с двумя легирующими компонентами).

К статье можно заметить, что из теории местных элементов вытекают еще и другие положения, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость металла, вместо двух, приведенных автором на стр. 201. Несколько удивительно, с какой определенностью автор проводит прямые угловые прямые на рисунках (фиг. 2, 3, 5, 6, 7, 8), хотя через экспериментальные точки очень хорошо можно было проложить и кривые; наконец удивляет та легкость, с какой автор находит оправдывающие объяснения для тех точек, которые падают совершенно вне прямых. Тем не менее можно считать, что закон Таммана, против которого имеется и много возражений, в общем подтверждается опытами автора.

Х. А. Цейтлин рассматривает вопрос коррозии металлов при амидировании ароматических хлоропроизводных и приходит к заключению, что в качестве материалов для изготовления рабочей поверхности автоклавов можно рекомендовать котельное железо или хромо-никелевую сталь (18/8, желательна с присадкой молибдена).

Н. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков пишут о коррозии алюминия в азотной кислоте. При помощи таблиц и кривых характеризуется поведение технического алюминия в азотной кислоте в зависимости от температуры, концентрации и скорости перемешивания кислоты. Наибольшая скорость растворения металла наблюдается в первые часы испытания. Затем скорость уменьшается и через 5—7 час. от начала испытания становится практически постоянной. Высокий температурный коэффициент и малая зависимость скорости реакции от перемешивания указывают на второстепенную роль диффузионных явлений. Коррозионная стойкость алюминия сильно снижается по мере уменьшения чистоты металла.

Последнее явление, конечно, трудно объяснить, потому что авторы, очевидно, не признают действия локальных элементов. Вообще работу можно рассматривать только как начало более обширного исследования, и потому незнание многих факторов может только повредить выдвинутой теории. Что, например, авторы думают о составе азотной кислоты в начале и во время растворения? Действительно ли они полагают, что состав кислоты вследствие восстановительного действия водорода не меняется? Не могут ли продукты восстановления, хотя бы азотистая кислота, совершенно иначе подействовать на металл? Какую роль играют примеси?

И. Я. Клинов рассматривает влияние некоторых факторов на свойства покрытий, нанесенных легированными сталями методом металлизации. После краткого описания теории процесса металлизации автор переходит к структуре и окисляемости покрытий (из легированной стали марок ЭЯ-1-Ti, ЭЖ-1 и др), к зависимости удельного веса покрытия от режима металлизации, к твердости и пористости покрытий и к испытанию последних в азотной кислоте и морской воде. Самые лучшие, очень устойчивые покрытия получаются, если применить инертные газы взамен сжатого воздуха.

В последней статье „Трудов“ В. Е. Володин реферировывает работы „Металлохимзащиты“ в области борьбы с коррозией металлов в следующих главах: научно-исследовательские работы, защита химической аппаратуры от коррозии неметаллическими материалами.

М. Страуманис

Кафедра неорганической химии
Латвийского Государственного
университета
Рига.

Научные сообщения Воронежского Гос. университета. Воронеж, 1941,
134 стр. Ц. 6 р.

В сборнике помещены следующие статьи по химии: А. П. Палкин, В. А. Хитров, А. Н. Белавин и К. К. Гальцев. Взаимная растворимость в тройных системах: 1) $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{KCl} - \text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре от 30° и до полного затвердевания. — А. П. Палкин, К. Г. Петрова, П. В. Ильин. Взаимная растворимость в системах: 1) $\text{KCl} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. — Н. И. Глистенко. Взаимодействие фосфатов с растворами щелочных солей. — Н. А. Анохин. Определение малых количеств свинца при помощи окиссоединений. — А. В. Павлинова. О вытеснении кадмия алюминием. — В. К. Золотухин. Об определении титана в солях четырехвалентного титана при помощи окиссоединений. — В. Н. Цеханович. Объемное определение никеля посредством окиссоединений. — А. Ф. Архангельская. Методика объективной калориметрии при помощи купрозакисного компенсационного фотоэлектрического абсорбиметра Ямпольского. — Ф. А. Санталов и М. М. Гудимов. Зависимость пористости медных мембран от толщины исходной латуни. — И. Я. Федосеев. Зависимость пористости медных мембран от толщины и процентного состава исходной латуни. — В. Н. Алферова и Т. В. Мироненко. Получение пентабората аммония. — Н. Н. Хитрова. Физико-химические свойства спирто-водных растворов пентабората аммония. — В. Н. Алферова и Н. Н. Хитрова. Физико-химические свойства водно-глицериновых растворов пентабората аммония.

SOMMAIRE

	Page
1. A la mémoire de V. E. Tiščenko, M. A. Belopolskij	879
2. V. Tiščenko et M. Grechnev. Déshydrogénation de l'isobornéol avec catalyseur de cuivre	889
3. K. Brodovič. Cinétique de la réaction d'oxydation du gaz sulfureux sur catalyseurs vanadiques	899
4. L. Raduškevič. Sur la résistance au courant de gaz de couches de matériaux granulés. I.	905
5. M. Dubinin. Sur la résistance au courant de gaz de couches de matériaux granulés. II.	913
6. E. Aleksejevskij et N. Klemušinskaja. Activation du charbon au sulfocyanate de potassium	926
7. K. Kolobova. Diagramme d'équilibre du système CaO — SiO ₂	938
8. J. Silberman et P. Ivanov. Obtention de sulfite de soude et de chlorure d'ammonium à partir du sel de cuisine, du gaz sulfureux et de l'ammoniac	946
9. N. Aleksandrov. Le système réciproque KCl — NH ₄ NO ₃ — H ₂ O en présence d'ammoniac. I.	959
10. I. Kornilov, M. Lipeč, G. Lebedev. Enrichissement expérimental des minerais chromiques	970
11. I. Kornilov et I. Sidoršin. Stabilité à la corrosion des solutions solides ternaires fer — chrome — aluminium dans l'acide nitrique	976
12. A. Semionov et A. Turkovskaja. Recherches sur la stabilité à la corrosion des alliages du système plomb — antimoine — arsenic riches en plomb	982
13. S. Dubrovo. Stabilité chimique des couvertes des isolants de haut voltage	991
14. I. Beljaev. Revêtements décoratifs de métaux par des composés de molybdène	996
15. L. Lipkovič, V. Stender et A. Šultin. Anodes d'alliages du fer avec le silicium	1005
16. V. Poljakov, M. Šaškin et S. Berul. Séparation des sels de potassium du rubidium par électrolyse	1010
17. M. Tartakovskij et V. Matvejev. Régénération du bain précipitant par voie d'électrolyse	1020
18. I. Plaksin et S. Šabarin. Extraction du platine et du palladium par chloruration	1025
19. A la mémoire de V. V. Škatelov. A. Skričan	1026
20. A. Schmuck et A. Guseva. Synthèse de l'acide α -naphylacétique	1035
21. I. Riskin. Étude des constantes d'optique des cristaux propres aux colorants organiques	1049
22. Analyses critiques et bibliographie	1050

Цена 16 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ

II7-I
кая ул. 5
ск. лесной
ТУТУ БИС.

НАХОДЯТСЯ В ПЕЧАТИ

- Гидрохимические материалы.** Т. XII. Сборник состоит из двух отделов: 1) Оригинальные работы и результаты анализа гидрохимических материалов, включая работы по методике и оценке результатов исследования вод. 2) Рефераты и библиография печатных работ по гидрохимии. Авт. лист. 22. Ц. ориент. 20 руб.
- Известия Сектора Физико-химического анализа.** Том XIV. (Институт общей и неорганической химии). Авт. лист. 30. Ц. ориент. 30 руб.
- Менделеев, Д. И. Полное собрание трудов (сочинений).** Т. V. Печ. л. 19. Ц. ориент. 15 руб.
- Успехи биохимии.** Сборник. Вып. 1. Авт. лист. 27. Ц. ориент. 25 руб.
- Ферменты.** Сборник. Под редакц. акад. А. Н. Бах (Учебное пособие). Печ. л. 17. Ц. ориент. 10 руб.

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ:

- Звягинцев, О. Е. Геохимия золота.** Монография содержит значительное количество нового экспериментального материала, собранного автором и его сотрудниками. Изд. 1941. Стр. 144. Ц. 6 руб.
- Здановский, А. В. Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов.** (Труды Соляной лаборатории, в. 1). Изд. 1936. Стр. 70, фиг. 6. Ц. 3 руб.
- Зелинский, Н. Д., акад. Избранные труды.** Т. I. Изд. 1941. Стр. 664. Ц. в пер. 36 руб.
- Зелинский, Н. Д., акад. Избранные труды.** Т. II. Изд. 1941. Стр. 680. Ц. в пер. 36 руб.
- Известия Сектора платины и других благородных металлов.** Вып. 17. Изд. 1940. Стр. 164, фиг. 59. Ц. 11 р. 50 к.
- Известия Сектора физико-химического анализа.** Т. XIII. Изд. 1940. Стр. 408. Ц. в пер. 32 р. 50 к.
- Ильинский, В. П., Клебанов, Г. С. Проблема получения соды и серы из мирабилита с применением газовых восстановителей.** Изд. 1932. Стр. 35, фиг. 10. Ц. 1 руб.
- Курнаков, Н. С., акад. Введение в физико-химический анализ.** Учебное пособие. Четвертое дополненное изд. 1940. Стр. 562. Ц. в пер. 23 руб.
- Микробиологический сборник.** Труды Соляной Лаборатории. Изд. 1937. Стр. 119. Ц. 4 р. 50 к.
- Роде, Е. Я. и Роде, В. Т. Физико-химическое изучение марганцовых минералов и руд.** Изд. 1937. Стр. 77, фиг. 14. Ц. 3 руб.
- Струве, Э. А. Сборник анализов изверженных и метаморфических горных пород.** Изд. 1940. Стр. IV + 592. Ц. в пер. 47 руб.
- Труды Радиевого института.** Т. V, в. 1. Циклотрон института. Изд. 1940. Стр. 76. Ц. в пер. 8 руб.
- Шемякин, Ф. М. и Михлеев, П. Ф. Физико-химические периодические процессы.** Изд. 1938. Стр. 183. Ц. 7 руб.

ВЫСЫЛАЮТСЯ НАЛОЖЕННЫМ ПЛАТЕЖОМ

Книги, имеющиеся в наличии, высылаются по требованию немедленно. Печатающиеся — по мере выхода из печати.

Адрес для заказов: Москва, 12, Б. Черкасский пер., д. 2.
Конторе „АКАДЕМКНИГА“.