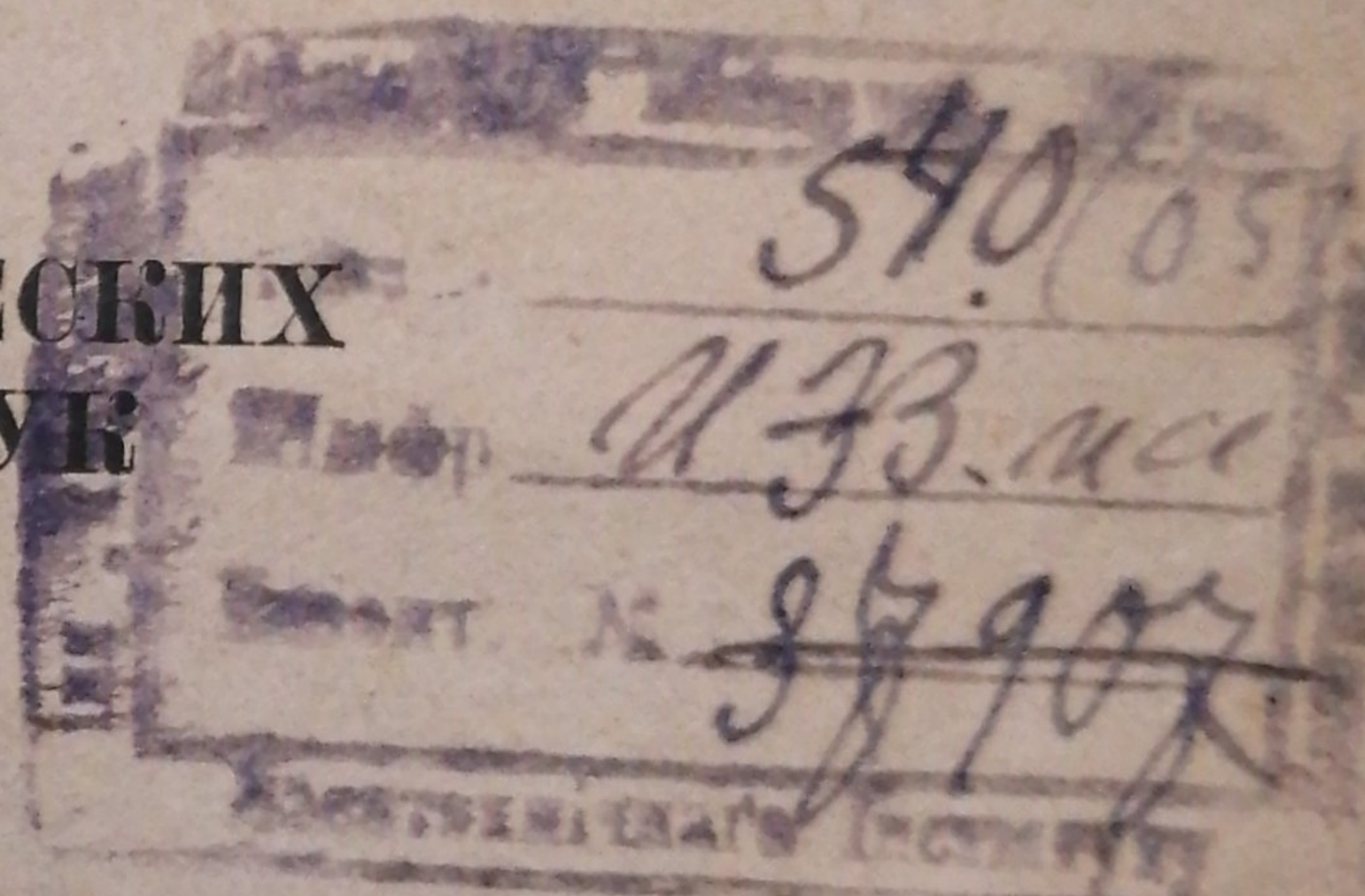


ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ
И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ



~~38907~~
3254

ПРОВЕРЕНО 1933 г.

BULETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE
CASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET N
SÉRIE CHIMIQUE

ярном весе
содержит не-
зкого молекулярного
парафин состоит пре-
на нормального строения со-
стью изопарафинов того же состава;

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
Непременный секретарь академик Н. Горбунов.

ответственный редактор — и. о. академика-секретаря
математических и естественных наук

академик С. И. Вавилов

Президиум химической группы ОМАН:
Зелинский, Н. Н. Семенов и А. Н. Фрумкин
Д. И. Кузнецов

изд. 1

С. С. НАМЕТКИН и С. С. НИФОНТОВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПАРАФИНА и ЦЕРЕЗИНА

Нитрование слабой азотной кислотой, по М. И. Коновалову, позволяет установить содержание третичного водорода в углеводородах. Применение этой реакции к углеводородам парафина и церезина дает, таким образом, ключ к разрешению экспериментальным путем вопроса об их строении. Опытные данные приводят к следующим основным результатам: 1) германский буроугольный парафин при среднем молекулярном весе углеводородов ряда метана нормального строения $C_{28}H_{54}$ содержит небольшую примесь изопарафинов несколько более низкого молекулярного веса, примерно $C_{22}H_{46}$; 2) грозненский нефтяной парафин состоит преимущественно из углеводородов ряда метана нормального строения состава $C_{24}H_{50}$ со значительной примесью изопарафинов того же состава; 3) сураханский церезин состоит почти исключительно из углеводородов ряда метана изостроения высокого веса, в среднем около $C_{45}H_{92}$, к которым примешаны более низкоплавкие углеводороды того же ряда (т. е. изопарафины) со средним молекулярным весом $C_{22}H_{46}$.

За последние 10 лет вопрос о химической природе углеводородов парафина и церезина вновь привлекает внимание исследователей. Вновь обсуждается старый вопрос о соотношении между углеводородами парафина и церезина, причем для его выяснения применяются достаточно разнообразные, преимущественно физико-химические, а также и рентгенологические методы исследования. При последующем изложении мы будем различать три вида исходного материала, подлежащего нашему рассмотрению, соответственно трем существенно различным способам его получения, а именно:

1. *Парафины пирогенетического происхождения*, куда должны быть отнесены парафины, получаемые сухой перегонкой бурого угля, сланцев и тому подобного материала. Сюда относится первый из рассматриваемых ниже объектов нашего исследования, германский буроугольный парафин.

2. *Парафины дистиллатные*, к которым относятся все нефтяные парафины, получаемые специальной обработкой так называемого па-

рафинового нефтяного дистиллата (кристаллизация, фильтрпрессование, очистка серной кислотой, потение); объектами нашего исследования послужили два образца нефтяного парафина—грозненский и американский.

3. *Парафины остаточные и церезины*, получаемые без перегонки, специальной очисткой либо горного воска (озокерита), либо тех отложений, которые образуются при перекачке некоторых нефтей, например, нашей сураханской и других (пробки), или отлагаются на дне резервуаров при хранении этих нефтей (амбарная грязь). Оба этих объекта, а именно церезин из сураханской нефти и из челекенского озокерита также были включены в круг наших исследований.

Как было указано выше, методы исследования углеводородов парафина и церезина, применяемые в новейших работах в этой области, имеют преимущественно физико-химический характер. Что касается чисто химических методов, то почти все они либо вовсе не применимы в данных случаях, либо дают лишь предварительные результаты характера качественных реакций. Так, например, методы окисления в применении к высокомолекулярным углеводородам парафина и церезина приводят лишь к мало характерным продуктам более или менее глубокого распада исходных углеводородов; методы хлорирования дают сложную смесь хлоридов, разделение которой при современном состоянии методики исследования органических соединений неосуществимо. Имеется лишь одна реакция, не применявшаяся до сих пор к углеводородам парафина и церезина, при помощи которой можно подвергнуть экспериментальному испытанию вопрос о строении этих углеводородов и получить частичное его разъяснение. Мы имеем в виду нитрование по способу М. И. Коновалова.

На обширном опытном материале М. И. Коновалов показал (1), что при действии азотной кислоты уд. веса 1.075—1.10 на углеводороды ряда метана нормального строения получают лишь вторичные нитросоединения, т. е. действие азотной кислоты направляется по месту одной из групп CH_2 . В тех же случаях, когда углеводород содержит третичный водород, т. е. имеет изостроение, главным продуктом реакции является третичное нитро, вторичного же нитросоединения получается не больше 20—25% от общего количества образовавшегося нитро. Так как третичные нитросоединения резко отличаются от вторичных своей нерастворимостью в щелочи, а также рядом других реакций, то совершенно очевидно, что с помощью нитрования по М. И. Коновалову можно подойти к экспериментальной проработке по крайней мере одного весьма существенного вопроса в проблеме строения углеводородов парафина и церезина, а именно: содержится в этих углеводородах третичный водород или нет.

Таковы теоретические предпосылки настоящего исследования. Его экспериментальная часть заключается в нитровании по способу М. И.

Коновалова следующих, упомянутых выше, объектов, тщательно очищенных и обезмасленных путем повторной перекристаллизации:

- 1) буроугольного парафина (германского);
- 2) нефтяного парафина, грозненского и американского;
- 3) церезина, сураханского и челекенского.

Так как результаты, полученные по этим объектам, оказались существенно различными, то они будут изложены ниже в отдельных главах, причем изложению экспериментального материала будут посланы краткие очерки положения соответствующего вопроса на основе литературных данных. Заключительная, IV глава будет посвящена сопоставлению результатов, полученных по отдельным объектам, и выводам.

I. Буроугольный парафин

Краффт, которому принадлежат основные работы по вопросу о строении углеводородов буроугольного парафина (2), в результате пятикратной разгонки саксонского буроугольного парафина в глубоком (катодном) вакууме и сопоставления полученных узких фракций с синтетическими углеводородами ряда метана нормального строения пришел к выводу об их тождестве, другими словами, о нормальном строении углеводородов буроугольного парафина. Так как каких-либо иных опытных данных по этому вопросу в литературе не имеется, то для более глубокого его освещения мы обратились к вопросу о строении углеводородов парафина из шотландских сланцев, получение которого, как известно, по существу лишь в малой степени отличается от получения буроугольного парафина.

Френсис с сотрудниками (3) подверг шотландский парафин с температурой плавления 55—56°C тщательной фракционировке в высоком вакууме. Перегонка была повторена 21 раз и дала ряд фракций (A—H), из которых семь (B—H) кипели в очень узких пределах и по свойствам своим хорошо подходили к соответствующим углеводородам Краффта. Лишь наиболее низкокипящая фракция сланцевого парафина (A) как по своей температуре кипения, так и по другим своим свойствам не укладывалась в ряд нормальных парафинов и стояла как бы особняком. К такому же результату привело этого автора изучение продуктов окисления указанных фракций шотландского парафина кислородом воздуха (4).

Те же семь фракций (B—H) шотландского парафина позднее были подвергнуты исследованию при помощи X-лучей (5). Их дифракционные спектры, как оказалось, полностью совпали со спектрами нормальных парафинов, что еще раз подтвердило тождество этих углеводородов. Наиболее легкая фракция (A), как явно неоднородная, не исследовалась; ее средний молекулярный вес оказался отвечающим формуле $C_{21}H_{44}$.

Итак, мы видим, что на основании совокупности физико-химических и рентгенографических данных буроугольные и сланцевые парафины по крайней мере в главной своей части должны состоять из углеводородов ряда метана нормального строения. С этим выводом интересно сопоставить теперь результаты наших опытов нитрования буроугольного парафина по способу М. И. Коновалова.

Подготовка материала. Исходным материалом исследования служил нам буроугольный парафин, полученный нами через посредство проф. Г. Л. Стадникова из Германии от проф. Graefe.¹ По внешнему виду это было бесцветное, довольно прозрачное вещество; жирных пятен на бумаге парафин не оставлял; при ударе давал звонкий звук. Его физические свойства:

Уд. вес. $d_4^{20} = 0.9021$; $d_4^{60} = 0.7779$;

коэффициент рефракции $n_{D,20} = 1.4350$.

Температура плавления $48.5-52^\circ \text{C}$ (в капилляре).

Температура застывания 51.5°C (по Жукову).

Для освобождения от следов масла парафин был подвергнут сначала четырехкратной перекристаллизации из смеси спирта с эфиром (1:2). При охлаждении такого спирто-эфирного раствора до $10-15^\circ \text{C}$ ниже 0° парафин выпадал в виде кристаллической массы, которая легко отфильтровывалась на воронке Бюхнера. Последняя, пятая, перекристаллизация была проведена из дихлорэтилена, причем парафин выделялся в виде пластинок, плохо отделявшихся на фильтре. Ввиду этого отделение маточного раствора было произведено на этот раз с помощью ручного пресса при хорошем охлаждении, последние же следы растворителя удалялись в вакууме. Очищенный таким образом парафин имел следующие свойства.

Температура плавления $49-53.6^\circ \text{C}$ (в капилляре).

Температура застывания 52.7°C (по Жукову).

Молекулярный вес криоскопически в бензоле ($K=51.2$).

I. Навеска 0.3048 г; вес растворителя 23.22 г; депрессия $\Delta T^\circ = 0.180$

II. Навеска 0.3278 г; вес растворителя 24.23 г; депрессия $\Delta T^\circ = 0.185$.

III. Навеска 0.3228 г; вес растворителя 23.60 г; депрессия $\Delta T^\circ = 0.190$.

IV. Навеска 0.3142 г; вес растворителя 23.70 г; депрессия $\Delta T^\circ = 0.185$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$. Вычислено: $M = 366.4$.

Найдено: I.—373.7; II.—374.4; III.—367.7; IV.—375.5.

¹ Пользуемся случаем выразить Г. Л. Стадникову и проф. Graefe нашу глубокую благодарность за предоставленную нам возможность использовать этот материал для нашего исследования.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1300 г; 0.4048 г CO_2 и 0.1740 г H_2O .

II. Навеска 0.1180 г; 0.3690 г CO_2 и 0.1543 г H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$. Вычислено %: C—85.15; H—14.85.

Найдено %: I. C—84.92; H—14.98;

II. C—85.28; H—14.63.

Таким образом, судя по анализу, наш парафин, после перекристаллизации, состоял, главным образом, из углеводорода состава $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$; судя же по его температуре плавления, он, как было указано в общей части, должен содержать также некоторое количество низших парафинов.

Нитрование буроугольного парафина. Описанный выше очищенный буроугольный парафин в количестве 170 г был распределен на 21 трубку. В каждую трубку было добавлено по 30 см³ азотной кислоты уд. веса 1.075, затем трубки были запаяны и нагреты до 125—130°C. Время нагревания—12 час. с перерывом через 6 час. для выпуска газов. При вскрытии трубок давление сильное; углеводородный слой в результате реакции представлял собой кристаллическую массу, пропитанную маслом, окрашенную в более или менее интенсивный желтый цвет.

По разделении слоев верхний слой промывался водой и обрабатывался водно-спиртовым раствором едкого натра при нагревании в течение нескольких минут до 50—60°C. К полученному, таким образом, однородному раствору прибавлялась затем крепкая водная щелочь во избежание гидролитического распада соли вторичного нитро; тотчас же наблюдалось разделение слоев, которые исследовались затем отдельно: верхний слой содержал не вошедший в реакцию парафин в смеси с третичным нитро; нижний, щелочной слой содержал продукты реакции растворимые в водно-спиртовой щелочи.

Третичный нитропарафин (буроугольный) $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Продукт реакции, не растворимый в щелочи, был извлечен из водно-спиртовой смеси эфиром и высушен хлористым кальцием. После отгонки растворителя получалось твердое, желтоватое вещество в количестве 82 г. Качественная реакция на азот с этим веществом дала положительный результат, реакция же на псевдонитрол оказалась отрицательной. Для отделения не вошедшего в реакцию с азотной кислотой парафина вещество было подвергнуто перекристаллизации из горячего спирта: при охлаждении горячего спиртового раствора парафин выпадал, тогда как нитросоединение оставалось в маточном растворе. Оно было еще раз обработано водно-спиртовым раствором щелочи, в результате чего было получено 10 г третичного нитро. Это вещество представляло собой полутвердый продукт желтого цвета со следующими физическими свойствами:

Температура плавления $24-28^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0.8435$; $d_4^{25} = 0.8452$; $n_D^{20} = 1.4420$.

Молекулярная рефракция:

Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2$: $MR = 109.34$.

Найдено для $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2$: $MR = 111.49$.

Молекулярный вес криоскопически в бензоле ($K = 51.2$).

I. Навеска 0.2631 г; вес растворителя 23.10 г; депрессия $\Delta T = 0.170^{\circ}$.

II. Навеска 0.2712 г; вес растворителя 23.65 г; депрессия $\Delta T = 0.175^{\circ}$.

III. Навеска 0.2576 г; вес растворителя 22.64 г; депрессия $\Delta T = 0.170^{\circ}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Вычислено: $M = 355.4$.

Найдено: I.—343.1; II.—335.9; III.—342.7.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1160 г; 0.3300 г CO_2 и 0.1320 г H_2O .

II. Навеска 0.1261 г; 0.3585 г CO_2 и 0.1477 г H_2O .

III. Навеска 0.2554 г; 8.4 cm^3 N при 12° и 754 мм.

IV. Навеска 0.2540 г; 9.4 cm^3 N при 18° и 754 мм.

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Вычислено %: C—74.29; H—12.76; N—3.94.

I и III. Найдено %: C—77.58; H—12.73; N—3.86.

II и IV. Найдено %: C—77.53; H—13.11; N—4.22.

Как показывает анализ, полученное третичное нитро недостаточно чисто; повидимому, оно содержало примесь исходного парафина, чем, надо думать, и объясняется несколько избыточное содержание в нем углерода.

Нитросоединение совершенно не растворяется в водной щелочи; из раствора в спиртовой щелочи нацело выделяется при разбавлении водой и крепкой водной щелочью. Совершенно не дает реакции на псевдонитрол.

Обращает на себя внимание эмпирическая формула третичного нитро; хотя средний состав исходного парафина соответствовал формуле $\text{C}_{26}\text{H}_{51}$, тем не менее полученное из этого парафина третичное нитросоединение имело приблизительный состав $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Такое несоответствие показывает, что это нитросоединение образовалось за счет не главного, а побочного компонента исходного парафина; за это же говорит ничтожный выход на третичное нитро, около 5% на взятый в реакцию углеводород.

Вторичный нитропарафин (буроугольный) $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{NO}_2$. Для получения вторичного нитросоединения в водно-щелочной раствор после выделения третичного нитро пропускалась продолжительное время углекислота. Выделившаяся в количестве 45 г пропитанная маслом парафинообразная масса была перекристаллизована из горячего спирта, в результате чего было получено 22 г желтоватого вещества с температурой плавления $41-44^{\circ}\text{C}$. Определение молекулярного веса и анализ этого вещества дали следующие результаты:

Молекулярный вес вещества криоскопически в бензоле ($K = 51.2$).

I. Навеска 0.3432 г; вес растворителя 23.95 г;
депрессия $\Delta T = 0.175^\circ$.

II. Навеска 0.2844 г; вес растворителя 23.57 г;
депрессия $\Delta T = 0.150^\circ$.

III. Навеска 0.3025 г; вес растворителя 23.92 г;
депрессия $\Delta T = 0.155^\circ$.

IV. Навеска 0.3063 г; вес растворителя 23.74 г;
депрессия $\Delta T = 0.160^\circ$.

$C_{26}H_{53}NO_2$. Вычислено: $M = 411.4$.

Найдено: I.—419.2; II.—411.8;

III.—417.7; IV.—412.9.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1303 г; 0.3602 г CO_2 и 0.1545 г H_2O .

II. Навеска 0.1343 г; 0.3701 г CO_2 и 0.1530 г H_2O .

III. Навеска 0.2477 г; 8.5 мл N (20° , 739.8 мм).

IV. Навеска 0.2586 г; 8.3 мл N (18° , 721 мм).

$C_{26}H_{53}NO_2$. Вычислено %: C — 75.84; H — 12.98; N — 3.41.

Найдено %: I и III. C — 75.39; H — 13.27; N — 3.80;

II и IV. C — 75.16; H — 12.75; N — 3.50.

Как явствует из анализа, выделенное из щелочного раствора и очищенное кристаллизацией нитросоединение достаточно чисто. По своему составу и молекулярному весу оно отвечает главной составной части исходного парафина, т. е. углеводороду $C_{26}H_{54}$.

Вторичный нитропарафин нацело растворяется при нагревании в крепкой спиртовой щелочи с интенсивным окрашиванием раствора в темножелтый цвет; при охлаждении этого раствора он застывает в сплошную светложелтую массу. При разбавлении того же раствора водой выделяется аморфный осадок, легко растворимый в эфире; очевидно, происходит гидролиз соли с образованием свободного изонитросоединения, быстро изомеризующегося в соответствующий нитропарафин.

Реакция на псевдонитрол ввиду легко протекающего гидролиза щелочных солей нитропарафина требует некоторых специальных условий. Лучше всего она удается, если к смеси 10%-ных растворов нитрита и серной кислоты с небольшим количеством эфира быстро прибавить несколько капель раствора вторичного нитро в спиртовой щелочи и энергично взбалтывать смесь. При последующем отстаивании эфирного слоя последний окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Проведенный в аналогичных условиях опыт с описанным выше третичным нитропарафином дал лишь слабожелтое окрашивание эфирного слоя соответственно цвету исходного нитросоединения.

Динитросоединение (буроугольное) $C_{22}H_{44}(NO_2)_2$. Это вещество было получено в количестве 11 г отгонкой растворителя от маточного раствора после перекристаллизации сырого нитро, выделенного из щелочного раствора углекислотой. Вещество представляло собой густое, темножелтое масло, разлагавшееся при попытке перегнать его в хорошем вакууме (2 мм). Ввиду этого константы и состав были определены для сырого продукта.

$$d_4^{60} = 0.9132; d_2^{60} = 0.9146; n_{60} = 1.4483.$$

Молекулярная рефракция:

$C_{22}H_{44}(NO_2)_2$. Вычислено: $MR = 115.04$.
Найдено: $MR = 117.45$.

Молекулярный вес криоскопически в бензоле ($K = 51.2$).

I. Навеска 0.2946 г; вес растворителя 23.80 г;
депрессия $\Delta T = 0.145^\circ$.

II. Навеска 0.3083 г; вес растворителя 23.36 г;
депрессия $\Delta T = 0.155^\circ$.

III. Навеска 0.3104 г; вес растворителя 23.75 г;
депрессия $\Delta T = 0.155^\circ$.

$C_{22}H_{44}(NO_2)_2$. Вычислено: $M = 400.4$.

Найдено: I. — 437.2; II. — 435.6; III. — 431.7.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1429 г; 0.3624 г CO_2 и 0.1416 г H_2O .

II. Навеска 0.1392 г; 0.3521 г CO_2 и 0.1433 г H_2O .

III. Навеска 0.2438 г; 14.6 мл N (16.5° , 769 мм).

IV. Навеска 0.2493 г; 15.3 мл N (16° , 756 мм).

$C_{22}H_{44}(NO_2)_2$. Вычислено % : C — 65.93; H — 11.08; N — 7.00.

Найдено % : I и III. C — 69.17; H — 11.09; N — 7.00.

II и IV. C — 68.99; H — 11.52; N — 7.09.

Как видно из данных анализа, вещество представляет собой динитросоединение состава $C_{22}H_{44}(NO_2)_2$, несколько загрязненное, однако, примесью других продуктов реакции и прежде всего вторичного монитросоединения. Оно имеет ясно выраженный вторичный характер: нацело растворяется в водно-спиртовой щелочи и дает ярко выраженную псевдонитроловую реакцию.

Подводя итоги, мы видим, что главным продуктом взаимодействия азотной кислоты (по М. И. Коновалову) с углеводородами очищенного и обезмасленного буроугольного парафина является нитросоединение вторичного характера состава $C_{26}H_{53}NO_2$, который соответствует среднему составу исходного парафина $C_{26}H_{54}$. Другим продуктом той же реакции оказалось третичное нитросоединение, что с полной

несомненностью указывает на присутствие в буроугольном парафине углеводородов, содержащих третичный водород, т. е. изопарафинов. Крайне характерно, однако, что состав третичного нитро отвечал не среднему молекулярному весу исходного парафина (т. е. не $C_{26}H_{54}$), а значительно менее тяжелой молекуле $C_{22}H_{46}$. Так как выход на это третичное нитросоединение был крайне незначительный (около 5%, считая не взятый в реакцию парафин), то, очевидно, образование его следует отнести не за счет основной массы исходного материала, а за счет небольшой примеси к последнему более легких (низкоплавких) парафинов. Углеводородам главной массы буроугольного парафина следует приписать поэтому нормальное строение, и этот вывод находится в полном соответствии не только со старыми данными Краффта, но, очевидно, также и с новейшими данными Фрэнсиса и его сотрудников особенно в части нахождения в сланцевом парафине низшей фракции (A), по своим свойствам выпадающей из ряда нормальных парафинов.

II. Нефтяной парафин

Нефтяные парафины представляют собой главную массу парафинов, получаемых в настоящее время техническим путем. Исследованию их химической природы посвящены многочисленные работы различных авторов.

Методика, обычно применяемая за последнее время к исследованию вопроса о строении углеводородов нефтяного парафина, заключается в следующем. Выделенный из той или иной нефти парафин, после тщательной перекристаллизации для освобождения от масел, фракционируют в глубоком вакууме на возможно узкие фракции и снова перекристаллизовывают из подходящих растворителей (хлористый этилен и др.). У полученных таким образом отдельных нефтяных парафинов, правильнее, возможно суженных парафиновых фракций, определяют затем различные константы и, нанеся их на графики, изучают, насколько ход изменения этих констант с температурой плавления или молекулярным весом соответствует аналогичным кривым для ряда синтетических парафинов нормального строения. Особенно интересные результаты дает изучение рентгенограмм нефтяных парафинов и сопоставление их с рентгенограммами синтетических парафинов нормального строения. Результаты, опубликованные до настоящего времени в этом направлении, в основном сводятся к следующему.

Парафин из нефти Bigmah по данным Карпентера (6) содержит, повидимому, все 14 нормальных углеводородов от $C_{21}H_{44}$ до $C_{34}H_{70}$. Восемь из них были выделены в достаточно чистом виде. Однако некоторые из фракций имели аномальные температуры плавления; особенно аномальной оказалась фракция состава $C_{33}H_{68}$ с температурой плавления $66.5^{\circ}C$, тогда как из синтетических парафинов нор-

мального строения такую температуру плавления должен был бы иметь триаконтан $C_{30}H_{62}$.

Парафин из нефти месторождения Salt Creek (Уайоминг), по Бухлеру и Грэвсу (7), при разгонке на большое число узких фракций показал лишь небольшие отклонения от констант синтетических парафинов нормального строения.

Грозненские парафины были также разогнаны недавно (8) на ряд фракций, оказавшихся довольно близкими по своим физическим свойствам соответствующим фракциям парафинов из других нефтей и источников (буроугольные и сланцевые дегти). Так как, однако, разгонка ограничилась в данном случае широкими пределами, а именно: от 35 до $50^{\circ}C$, а для высокоплавких парафинов от 60 до $90^{\circ}C$, то было бы неправильно делать из этой работы какие-либо заключения о строении входящих в эти фракции углеводородов.

Особенно тщательному и разностороннему исследованию был подвергнут за последнее время мид-континентский парафин (9). Изучение физических свойств ряда тщательно выделенных из этого парафина фракций привело в основном к заключению, что нефтяной парафин в главной массе состоит из углеводородов нормального строения с примесью небольшого количества изопарафинов. Особый интерес представляло применение к тем же фракциям мид-континентского парафина метода диффракции рентгеновских лучей (10). Оказалось, что, если построить кривую изменения периода идентичности (identity-period) в зависимости от молекулярного веса для нормальных парафинов, то на этой кривой укладывается лишь часть фракций, выделенных из нефтяного парафина. Такой результат не мог быть связан недостаточной чистотой некоторых исследованных фракций нефтяного парафина, так как опыт показывает (11), что примесь углеводородов того же ряда и строения почти не изменяет положения характерных линий фотограммы чистых высокомолекулярных парафинов. Таким образом указанное несоответствие свидетельствует о примеси особого рода, в данном случае, очевидно, о примеси изомерных углеводородов-изопарафинов. Окончательный вывод работы сводится к тому, что содержание нормальных парафинов в исследованных фракциях не должно превышать 65% , содержание же изопарафинов составляет по крайней мере 20% .

После этого краткого литературного обзора вопроса, переходим к изложению результатов наших собственных исследований углеводородов нефтяного парафина.

Подготовка материала. Исходные материалы работы — хорошо очищенные, совершенно бесцветные парафины, грозненский (с грозненского парафинового завода) и американский (Vacuum Oil Co) в количестве 350 г каждый; нефтяные парафины имели следующие свойства (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Свойства нефтяных парафинов	Грозненск. парафин	Американск. парафин
Температура застывания по Жу- кову	51.3°C	49.1°C
Температура плавления (в капил- ляре)	50—52.5°C	49—50.5°C
Уд. вес d_{15}^{60}	0.7802	0.7773
Содержание масла	1.5%	0.61%

Оба парафина были подвергнуты сначала четырехкратной перекристаллизации из смеси спирта с эфиром. Парафин растворяли при подогревании в сухом эфире, затем при помешивании прибавляли к раствору равный объем винного спирта. Получалась кашеобразная масса, которую охлаждали смесью снега с солью до 15—18°C ниже 0°, быстро отфильтровывали на воронке Бюхнера и, обернув в полотно, отжимали на ручном прессе. Чтобы по возможности избежать потери легкоплавких парафинов, воронка, фильтровальное полотно и пресс предварительно хорошо охлаждались. Очистка парафина заканчивалась однократной перекристаллизацией из хлористого этилена.

После каждой перекристаллизации часть вещества откладывали для ближайшего исследования, остальное шло в дальнейшую очистку. Потери после каждой перекристаллизации не превышали 4—5%. В результате было получено по четыре образца каждого парафина, свойства которых — температура застывания и средние молекулярные веса — сведены в табл. 2. Молекулярные веса определялись криоскопически в растворе бензола при концентрации около 1%.

Т а б л и ц а 2

Степень очистки	Грозненский парафин		Американский парафин	
	Темпер. застыван. ° C	Молеку- лярный вес	Темпер. застыван. ° C	Молеку- лярный вес
До перекристаллизации	51.3	334	49.1	310
После I перекристаллизации	51.6	330	49.2	316
„ II	51.9	336	49.4	315
„ III	52.1	334	49.5	318
„ IV и V	52.5	335	50.1	322

Как видно из данных табл. 2, после пяти перекристаллизаций температура застывания обоих парафинов повысилась примерно лишь на 1°. Средний молекулярный вес для грозненского парафина почти не изме-

нился и соответствовал формуле $C_{24}H_{50}$ ($=338$); для американского же парафина несколько повысился, а именно от $C_{22}H_{46}$ ($=310$) до $C_{23}H_{48}$ ($=324$). Для синтетических и буроугольных парафинов нормального строения согласно литературным данным [Крафт (2), Френсис (3)] наблюдаются следующие соотношения между температурой плавления и молекулярным весом:

Для $C_{22}H_{46}$ температура плавления	47—48° С,
• $C_{24}H_{50}$ •	51—52.5° С.

Нитрование нефтяного парафина. Чтобы установить отношение к слабой азотной кислоте парафина различной степени очистки, 16 г каждого образца нагревались в запаянных трубках по 8 г парафина и 30 мл азотной кислоты уд. веса 1.075 в каждой. Температура нагревания 125—130° С, время нагревания — 12 час., с перерывом через 6 час. для выпуска газов. При вскрытии трубок давление оказывалось довольно сильным. Нижний (кислотный) слой окрашивался слабо, тогда как верхний (полутвердый) слой приобретал интенсивную желтую окраску. По разделении слоев верхний слой от каждой пары трубок нагревался со спиртовым раствором алкоголята до 50—60° С в течение 10—15 мин., причем получался вполне однородный раствор. Затем к этому раствору прибавляли крепкой водной щелочи, выделившийся маслянистый слой не вошедшего в реакцию парафина и предполагаемого третичного нитро экстрагировали эфиром, сушили хлористым кальцием и тщательно отгоняли растворитель сначала на водяной бане, под конец же в вакууме. В остатке получалось парафинообразное вещество желтоватого цвета с довольно приятным запахом. Качественная реакция на азот давала с ним положительный результат, псевдонитроловая же реакция на вторичное нитро—отрицательный. Во всех 10 образцах, полученных таким образом, был определен азот по Дюма; результаты этих определений сведены в табл. 3, здесь же помещены выхода на продукт, не растворимый в щелочи и состоящий, очевидно, из не вошедшего в реакцию парафина и третичного нитросоединения.

Как видно из данных табл. 3, анализированное вещество содержало от 1.7 до 2.9% азота. Так как средний состав нитросоединений, которые могли образоваться при наших опытах нитрования, для грозненского продукта выражается формулой $C_{21}H_{42}NO_2$, для американского же — $C_{22}H_{44}NO_2$ или $C_{22}H_{46}NO_2$, соответственно чему содержание азота должно колебаться в них от 3.65 до 3.94%, то очевидно анализированное вещество содержало примерно лишь от 45 до 77% нитросоединений; остальное должно приходиться на долю не вошедшего в реакцию парафина. Характерно, однако, что никакой зависимости между степенью очистки исходного парафина и содержанием азота в освобожденном от вторичного нитросоединения продукте его нитро-

Таблица 3

Степень очистки	Грозненский парафин			Американский парафин		
	Выход в %	% N (анализ)	% N в средн.	Выход в %	% N (анализ)	% N в средн.
До перекристаллизации	28.7	{ 2.59 2.37	2.48	28.3	{ 2.90 2.93	2.94
После I перекристаллизации	30.0	{ 1.86 1.62	1.74	33.2	{ 1.70 1.78	1.74
" II "	28.5	{ 2.79 2.84	2.82	35.0	{ 1.64 1.80	1.72
" III "	30.0	{ 2.94 2.96	2.95	26.6	{ 2.88 —	2.88
" IV "	29.0	{ 2.07 2.02	2.04	29.5	{ 1.81 2.08	1.94

вания не наблюдается. Отсюда следует, что содержание изопарафинов, за счет которых только и можно представить себе образование третичного нитро, при перекристаллизации парафина не изменяется. Что касается, наконец, отмеченных выше колебаний в выходах на третичное нитро, то причина их становится вполне понятной, если принять во внимание общие условия реакции нитрования по М. И. Коновалову и всегда возможные колебания их в известных пределах для различных опытов.

Как только что было отмечено, степень очистки парафина не оказывает существенного влияния на результаты его нитрования. Ввиду этого нитрование грозненского очищенного парафина было повторено в большем масштабе с тем лишь отличием, что исходный парафин перекристаллизовывался только два раза из смеси спирта и эфира. Всего на этот раз было пронитровано 232 г парафина в 29 трубках. Свойства исходного парафина после перекристаллизации: температура застывания 52.8°C , температура плавления $50.5—53.5^{\circ}\text{C}$, уд. вес $d_{4}^{20} = 0.8106$.

Третичный нитропарафин (нефтяной) $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_2$. После нитрования в описанных выше условиях и соответствующей переработки получено нерастворимого в алкогольной щелочи продукта 68.6 г. Это вещество было еще раз обработано горячим спиртовым раствором алкоголята, после чего получено обратно 64.8 г вещества, не растворимого в щелочи, но в значительной своей части состоящего из не вошедшего в реакцию нитрования парафина. Для отделения последнего вещество было подвергнуто перекристаллизации из горячего спирта. При охлаждении спиртового раствора парафин выделялся в кристаллическом виде и отфильтровывался, тогда как нитросоединение оставалось в спиртовом фильтрате. После отгонки спирта сначала при обыкновенном давлении, а под конец в вакууме, нитросоедине-

ния было получено 17 г. Так как оно еще содержало заметное количество парафина, то только что описанная обработка спиртом была повторена, после чего было получено 13,5 г третичного нитропарафина.

Третичный нитропарафин представляет собой полутвердое вещество, слегка окрашенное в желтый цвет. При 29°C вещество нацело расплавляется в маслообразную жидкость. Его другие физические свойства:

Уд. вес $d_4^{20} = 0.8612$; $d_4^{25} = 0.8386$; $d_4^{30} = 0.8539$.

Коэффициент рефракции $n = 1.4535$ (при 30°C).

Молекулярная рефракция:

$C_{24}H_{49}NO_2$. Вычислено: $MR = 118.57$.

Найдено: $MR = 121.55$.

Анализ третичного нитропарафина:

I. Навеска 0.1267 г; 0.3659 г CO_2 и 0.1457 г H_2O .

II. Навеска 0.1287 г; 0.3718 г CO_2 и 0.1462 г H_2O .

III. Навеска 0.2844 г; 9.1 мл N (13.5°, 738 мм).

IV. Навеска 0.3221 г; 10 мл N (13°, 746.6 мм).

$C_{24}H_{49}NO_2$. Вычислено %: C—75.12; H—12.88; N—3.65.

Найдено %: I и III. C—78.76; H—12.87; N—3.65;

II и IV. C—78.79; H—12.71; N—3.59.

Как видно, нитросоединение еще содержало небольшую примесь не вошедшего в реакцию парафина, чем, надо думать, и объясняется некоторый избыток углерода, полученный при анализе. Некоторое несоответствие найденной и вычисленной молекулярной рефракции также, конечно, зависит главным образом от этой примеси.

Третичный нитропарафин совершенно не растворяется в водной щелочи и нацело выделяется при разбавлении водой его раствора в спиртовой щелочи или спиртовом растворе алкоголята; совсем не дает псевдонитроловой реакции. Для ближайшей его характеристики третичный нитропарафин был восстановлен в соответствующий амин.

Восстановление третичного нитропарафина протекает довольно медленно и трудно. Из 6 г взятого в реакцию нитро после шестичасового нагревания на кипящей водяной бане с ледяной уксусной кислотой и цинковой пылью получено обратно 5.2 г не вошедшего в реакцию нитропарафина и только следы вещества с запахом амина и щелочной реакцией. Тогда восстановление было повторено на этот раз оловом и соляной кислотой сначала на холоду, затем при нагревании на кипящей водяной бане (4 часа). Получено из 5.4 г нитропарафина: 2.8 г не вошедшего в реакцию нитро и около 1.25 г амина.

Амин из третичного нитропарафина представляет собой парафинообразное вещество с сильно щелочной реакцией и характерным запа-

хом жирных аминов. Его температура плавления $27-29.5^{\circ}\text{C}$. С хлороформом и алкогольной щелочью дает, как первичный амин, изонитрильную реакцию. При обработке хлористым бензоилом в присутствии щелочи получилось бензоильное производное амина, которое плавилось при $43-44^{\circ}\text{C}$. Ввиду явной неоднородности амин ближе не был охарактеризован, но уже самый факт его образования свидетельствует, что вещество, послужившее материалом для его получения, действительно представляет собой нитросоединение, а именно, как ясно из вышеприведенной его характеристики, нитропарафин третичного характера.

Вторичный нитропарафин (нефтяной) $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_2$. Для характеристики нитрующего действия слабой азотной кислоты на нефтяной парафин кроме третичного нитросоединения были изучены также те продукты реакции, которые при выделении описанного выше третичного нитро остались в водно-спиртовом щелочном растворе. При насыщении этого раствора углекислотой выделилось 120 г парафинообразного вещества, пропитанного маслом; оно было дважды перекристаллизовано из горячего спирта. Таким образом было получено 47 г желтоватого вещества, которое плавилось несколько неясно при $45-48^{\circ}\text{C}$; при продолжительном стоянии на его поверхности выпотевало масло, так что вещество даже после перекристаллизации осталось не вполне однородным. Тем не менее по своему составу оно хорошо подходило к формуле $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_2$.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1210 г; 0.3351 г CO_2 и 0.1353 г H_2O .	
II. Навеска 0.1228 г; 0.3403 г CO_2 и 0.1383 г H_2O .	
III. Навеска 0.2301 г; 7.6 мл N (12° , 754.4 мм).	
IV. Навеска 0.2953 г; 10.2 мл N (12° , 732.7 мм).	
$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_2$. Вычислено %:	C—75.12; H—12.88; N—3.65.
Найдено %: I и III.	C—75.53; H—12.51; N—3.87;
II и IV.	C—75.58; H—12.60; N—3.93.

Вторичный нефтяной нитропарафин представляет собой парафинообразное вещество светложелтого цвета, нацело растворимое при нагревании в крепкой спиртовой щелочи с окрашиванием раствора в интенсивный желтый цвет. Отношение этого раствора к разбавлению, а также к азотистой кислоте (псевдонитроловая реакция) таково же, как у вторичного нитросоединения из буроугольного парафина (см. выше).

Динитросоединение $\text{C}_{24}\text{H}_{48}(\text{NO}_2)_2$. От маточного спиртового раствора после перекристаллизации вторичного нитро был тщательно отогнан растворитель (под конец в вакууме). В остатке получилось 35 г густого, красновато-желтого масла, не застывшего при охлаждении до $+10^{\circ}\text{C}$; однако уже при $+4^{\circ}\text{C}$ вещество сплошь застыло в

парафинообразную массу. Попытка перегнать его при 2 мм давления успехом не увенчалась; происходило сильное разложение и осмоление. Ввиду этого пришлось ограничиться анализом и характеристикой сырого продукта.

Уд. вес $d_4^{20}=0.9249$; коэффициент рефракции $n=1.4630$ (при 20°C). Молекулярный вес вещества был определен криоскопическим методом в бензоле ($K=51.2$).

I. Навеска 0.2902 г; вес растворителя 20.92 г; депрессия $\Delta T=0.17^\circ$.

II. Навеска 0.2300 г; вес растворителя 20.35 г; депрессия $\Delta T=0.14^\circ$.

Вычислено: $M=428.4$. Найдено: I. — 417.8; II. — 413.3.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1159 г; 0.3024 г CO_2 и 0.1262 г H_2O .

II. Навеска 0.1287 г; 0.3343 г CO_2 и 0.1387 г H_2O .

III. Навеска 0.3104 г; 16.4 мл N (14° , 753 мм).

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено % : C—67.23; H—11.29. N—6.54.

Найдено % I. C—71.16; H—12.19. N— —

II и III. C—70.84; H—12.06; N—6.13.

Анализ и определение молекулярного веса вещества показывают, что оно представляет собой, повидимому, динитросоединение парафина состава $\text{C}_{24}\text{H}_{48}(\text{NO}_2)_2$, загрязненное, однако, значительной примесью вторичного моонитропродукта. Вещество нацело растворялось в спиртовой щелочи с интенсивным желтым окрашиванием раствора и, подобно описанному выше вторичному нитропарафину, давало ярко выраженную псевдонитроловую реакцию.

Итак, нитрование по М. И. Коновалову нефтяного парафина, грозненского и американского приводит к смеси нитросоединений, среди которых обнаруживается несомненное присутствие третичного нитропарафина и при том состава, в полной мере отвечающего среднему составу исходного парафина, например, для грозненского парафина $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_2$. Тем самым вопрос о нахождении в нефтяном парафине высших гомологов метана с третичным водородом, т. е. изопарафинов, получает окончательное разрешение в положительном смысле.

Большой интерес представляло бы подойти с методикой нитрования к вопросу о количественном содержании в нефтяном парафине углеводородов изопарафинового типа. В первом приближении такой подсчет может быть сделан из опытов, сведенных выше, в табл. 3, если в основу расчета положить проверенную на разнообразных примерах крайнюю устойчивость третичных нитро к окисляющему действию азотной кислоты (I). Пренебрегая поэтому в первом приближении этим последним направлением реакции, и принимая во внимание, что выход на третичное нитро обычно составляет 75—80% от общего количества образовавшихся нитросоединений, из приведен-

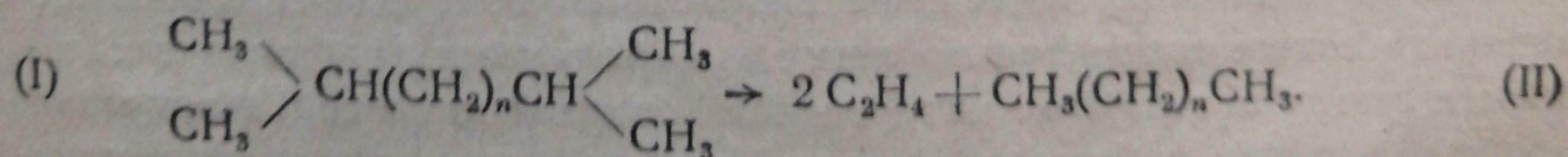
ных выше опытов легко подсчитать (табл. 3), что содержание в нефтяном парафине углеводородов изопарафинового типа с третичным водородом достигает по крайней мере 25—35%, т. е. представляет примерно величину того же порядка, к какой привело исследование нефтяного парафина на основе дифракции рентгеновых лучей.

III. Церезин

В этом разделе будут приведены литературные и опытные данные по вопросу о природе углеводородов церезина, давно уже привлекающему внимание исследователей.

Бейльштейн и Виганд (12) нашли, что главной составной частью челекенского озокерита является углеводород предельного состава, „лекен“, с температурой плавления 79°C, стойкий к хамелеону и хромовой кислоте даже при 100°C и лишь в ничтожной степени окисляющийся при длительном нагревании с разбавленной азотной кислотой. На основании этих данных авторы пришли к заключению, что „лекен“ имеет нормальное строение.

Залозецкий, которому принадлежит первое обстоятельное исследование химической природы озокерита (галицийского), пришел к другому заключению по этому вопросу (13). По мнению этого автора, необходимо различать два вида парафина: аморфный протопарафин и кристаллический пиропарафин. Последний легко выделяется из озокерита и парафинистых нефтей, например, при перегонке или путем обработки исходных материалов амиловым спиртом. После удаления этого растворителя в остатке получается не кристаллизующаяся, мазеобразная масса аморфного парафина. Углеводороды аморфного парафина, по Залозецкому, имеют изостроение (I); при перегонке они претерпевают частичное разложение, превращаясь в углеводороды нормального строения (II) кристаллического парафина, по схеме:



Дальнейшие исследования внесли в эти представления о физико-химической природе углеводородов церезина весьма существенные поправки. Так, Гурвич (14) показал, что отмеченная выше аморфная на вид масса, получаемая после осаждения парафина спиртом, под микроскопом обнаруживает явно мелкокристаллическое строение. Далее было показано, что в отношении к различным растворителям между парафином и церезином не наблюдается никакой принципиальной разницы (15), и, наконец, работами Саханова, Жердевой и Васильева было установлено (16), что такой типичный представитель „аморфного“

парафина, как сураханский церезин перегоняется в катодном вакууме без всякого разложения, совершенно не изменяя при этом своих свойств, и лишь при давлениях свыше 1—2 мм претерпевает от перегонки более или менее значительное разложение с образованием кристаллического парафина. Этими исследованиями было окончательно ликвидировано представление о церезине, как об амфорной модификации парафина; вместе с тем была установлена еще одна в высшей степени важная особенность его физико-химической природы: относительно более высокая температура кипения углеводородов церезина и, соответственно, их более высокий молекулярный вес по сравнению с углеводородами парафина из того же сырья. Так, например, углеводороды церезина из сураханской нефти, по Саханову и Жердевой, имеют молекулярный вес от $C_{37}H_{76}$ до $C_{53}H_{108}$, тогда как состав двух углеводородов парафина, выделенных теми же авторами из того же сырья, оказался $C_{26}H_{54}$ и $C_{31}H_{64}$. Аналогичным образом, по Саханову и Васильеву, углеводороды грозненского парафина имеют молекулярный состав от $C_{19}H_{40}$ до $C_{35}H_{72}$, тогда как грозненский церезин образован из углеводородов состава от $C_{36}H_{74}$ до $C_{50}H_{102}$.

Если вопрос о положении церезина среди других высокомолекулярных углеводородов ряда метана благодаря рассмотренным выше работам может считаться таким образом более или менее определившимся, то гораздо сложнее оказался вопрос об его строении. По существу до сих пор мы имеем по этому вопросу лишь предварительные данные, основанные на качественных реакциях церезина. Так, например, Маркусон (17), сопоставив образец парафина (температура плавления $56.5-60.5^{\circ}C$) с образцом церезина (температура плавления $57.5-60.1^{\circ}C$) убедился в весьма существенном различии между ними, а именно: тогда как парафин вовсе не реагировал с хлорсульфоновой кислотой, с дымящей же серной только темнел, церезин энергично реагировал с обоими этими реагентами, причем с дымящей серной происходило сильное вспенивание и коксообразование, с хлорсульфоновой же кислотой — обильное выделение хлористого водорода. Принимая во внимание также сравнительно легкую окисляемость церезина хамелеоном и способность его нитроваться азотной кислотой, Маркусон пришел в этой работе к выводу, что в состав церезина входят преимущественно изопарафины. Саханов и Жердева также убедились в способности сураханского церезина энергично реагировать с дымящей серной кислотой и пришли к заключению, что строение углеводородов этого церезина вероятно, хотя и не вполне доказано.

Как видно из вышеизложенного, вопрос о строении углеводородов церезина на сегодняшний день еще далеко не выяснен, и это обстоятельство побудило нас применить к его разрешению ту самую методику, которая с успехом была применена нами к проработке

вопроса о строении углеводородов парафина, нефтяного и буроугольного, а именно: нитрование по способу М. И. Коновалова. В качестве исходного материала для получения очищенных углеводородов церезина мы пользовались как сураханской пробкой (амбарной грязью), так и очищенным челекенским озокеритом.¹ Первый из этих материалов оказался значительно более подходящим для наших целей как по сравнительной легкости его очистки, так и по отчетливости полученных в процессе исследования результатов. Поэтому в дальнейшем изложении главное внимание будет уделено именно этому направлению работы, о церезине же из озокерита и результатах его исследования будет сказано вкратце лишь в конце настоящего раздела.

Подготовка материала. Сураханская „пробка“, находившаяся в нашем распоряжении, представляла собой мягкое, жирное на ощупь вещество черного цвета, с температурой застывания 80.9°C (по Жукову). Очистку его мы производили следующим образом.

Сначала вещество подвергалось обработке 12% серной кислоты уд. веса 1.84, в течение 4—5 час. при 150°C и энергичном перемешивании. После трехчасового отстаивания и отделения кислого гудрона углеводородный слой обрабатывался 25% зикеевской глины при энергичном перемешивании в течение 3/4 час. при той же температуре (150°C). Будучи отфильтрован после этого на воронке Бюхнера с обогревом, церезин был янтарно-желтого цвета, имел температуру застывания 81.7°C (по Жукову), но судя по консистенции, содержал много масла. Для удаления последнего мы подвергали церезин многократной перекристаллизации из горячей смеси бензина с ацетоном (3 : 1), с добавкой 25% земли и 10% активированного угля с последующей фильтрацией на воронке Бюхнера. Остатки растворителя приходилось удалять в вакууме. После такой обработки из 800 г исходного материала мы получили 220 г бесцветного, твердого церезина со следующими свойствами:

$$\text{Уд. вес } d_{20}^{20} = 0.7880.$$

Температура застывания 87.7°C (по Жукову).

Молекулярный вес в камфоре, по Расту ($K = 401.35$).

I. Навеска церезина 0.0532 г; вес камфоры 0.5596 г; депрессия $\Delta T = 6.1^\circ$.

II. Навеска церезина 0.1036 г; вес камфоры 0.5147 г; депрессия $\Delta T = 13.0^\circ$.

III. Навеска церезина 0.1008 г; вес камфоры 0.5178 г; депрессия $\Delta T = 12.5^\circ$.

¹ Оба продукта были получены с завода им. Кошкина Авиотопла благодаря любезности технического директора завода инж. В. Е. Такманова. Пользуемся случаем выразить В. Е. Такманову нашу благодарность за ценное содействие этой работе.

IV. Навеска церезина 0.1116 г; вес камфоры 0.5018 г; депрессия $\Delta T = 14.0^\circ$.

$C_{45}H_{92}$. Вычислено: $M = 632.7$.

Найдено: I. — 625.5; II. — 621.4; III — 625.1; IV. — 637.6.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1260 г; 0.3951 г CO_2 и 0.1621 г H_2O .

II. Навеска 0.1218 г; 0.3829 г CO_2 и 0.1571 г H_2O .

$C_{45}H_{92}$. Вычислено %: C — 85.35; H — 14.65.

Найдено %: I. C — 85.52; H — 14.40;

II. C — 85.74; H — 14.43.

Таким образом средний молекулярный состав углеводородов выделенного нами из сураханской пробки церезина может быть выражен формулой $C_{45}H_{92}$.

Нитрование церезина. Мы производили нитрование церезина (140 г) в запаянных трубках по М. И. Коновалову. В каждую трубку в зависимости от ее длины, мы запаивали 8—10 г очищенного, перекристаллизованного церезина и 30—35 г азотной кислоты уд. веса 1.075. Нагревание продолжалось 12 час. при $135-140^\circ C$ с перерывом через 6 час. для выпуска избытка газов. После отделения водного слоя продукт реакции промывали водой и обрабатывали избытком спиртового раствора алкоголята натрия при кипячении до полного растворения, после чего к однородному раствору прибавляли десятипроцентной водной щелочи. Тотчас же все превращалось в густую кристаллическую массу, пропитанную водно-спиртовым раствором щелочной соли вторичного нитросоединения в избытке щелочи. Дальнейшая переработка этой смеси производилась следующим образом.

Прежде всего смесь обрабатывалась повторно эфиром. В эфирный слой переходил непрореагировавший углеводород, а также, как оказалось, один из азотсодержащих побочных продуктов реакции, третичное нитросоединение состава $C_{22}H_{45}NO_2$ (нитропарафин). После декантации эфирного слоя в остатке получался водно-спиртовой раствор, на поверхности которого распределялось кристаллическое вещество, крайне трудно растворимое в эфире и не растворимое в водно-спиртовой щелочи. По своему составу и свойствам это вещество оказалось третичным нитросоединением $C_{45}H_{91}NO_2$ (нитроцерезин) и при этом — главным продуктом нитрования очищенного и перекристаллизованного церезина. Отделение этого нитросоединения от водно-спиртового раствора легко достигалось фильтрованием через стеклянную вату. Наконец, последним продуктом реакции оказалось нитросоединение вторичного характера, выделенное из водно-спиртового щелочного раствора насыщением его углекислотой.

Третичный нитропарафин $C_{22}H_{45}NO_2$. Как было указано выше, спиртовой раствор от обработки алкоголятом продукта нитро-

вания церезина слабой азотной кислотой был разбавлен водной щелочью и экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, собранные вместе, были затем промыты водой и высушены хлористым кальцием. После отгонки эфира в остатке получилось твердое вещество желтого цвета, обнаружившее качественную реакцию на азот. Вещество нацело выделялось водой из раствора в спиртовой щелочи и после повторной обработки спиртовой щелочью не давало псевдонитрольной реакции на вторичное нитросоединение. Это вещество было получено в количестве 15 г, т. е. 10,7%, считая на взятый в реакцию нитрования очищенный церезин. Температура плавления вещества 25—28°C (в капилляре).

Молекулярный вес криоскопически в бензоле ($K = 51.2$).

- I. Навеска 0.3501 г; вес растворителя 23.9 г; депрессия $\Delta T = 0.210^\circ$.
 II. Навеска 0.3478 г; вес растворителя 24.0 г; депрессия $\Delta T = 0.215^\circ$.
 III. Навеска 0.3498 г; вес растворителя 24.4 г; депрессия $\Delta T = 0.210^\circ$,
 $C_{22}H_{45}NO_2$. Вычислено: $M = 355.4$.
 Найдено: I.—357.4; II.—345.1; III.—349.5.

Элементарный анализ:

- I. Навеска 0.1312 г; 0.3847 г CO_2 и 0.1518 г H_2O .
 II. Навеска 0.1642 г; 0.4790 г CO_2 и 0.1848 г H_2O .
 III. Навеска 0.2653 г; 7.9 мл. N при 19.5° и 736 мм.
 IV. Навеска 0.2957 г; 9.2 мл. N при 13° и 750 мм.
 $C_{22}H_{45}NO_2$. Вычислено %: C — 74.28; H — 12.77; N — 3.94.
 Найдено %: I и III. C — 79.97; H — 12.95; N — 3.29;
 II и IV. C — 79.56; H — 12.59; N — 3.61.

Анализ показывает, что данное нитросоединение не вполне однородно: оно, несомненно, содержит небольшую примесь углеводорода. Тем не менее совершенно очевидно, что по своему составу оно соответствует не основному углеводороду исходного церезина $C_{45}H_{92}$, а значительно менее сложным углеводородным частицам, примерно состава $C_{22}H_{46}$, присутствие которых в данном случае можно объяснить, как примесь к церезину более низкоплавких парафинов.

Третичный нитроцерезин $C_{45}H_{91}NO_2$. Это нитросоединение представляет собой главный продукт нитрования церезина слабой азотной кислотой. Как было указано выше, оно остается на фильтре при отделении его от водноспиртового щелочного раствора вторичного нитро, после того как путем экстракции эфиром из промытого водою и обработанного алкоголем, а затем водной щелочью продукта реакции был удален только что описанный нитропарафин состава $C_{22}H_{46}NO_2$. Промытый водой сырой нитроцерезин был получен в виде коричневатого кристаллического вещества в количестве 75 г, т. е. 53% теории, считая на взятый в реакцию церезин. После перекристаллизации из

смеси спирта с бензолом (4:1), нитроцерезин получился в виде мелкокристаллического, слегка желтоватого вещества, которое плавилось при 74—77°C (в капилляре).

Молекулярный вес в камфоре, по Рау (K = 401.35).

I. Навеска 0.1002 г; вес камфоры 0.4922 г; депрессия $\Delta T = 12.5^\circ$.

II. Навеска 0.1059 г; вес камфоры 0.5263 г; депрессия $\Delta T = 12.6^\circ$.

III. Навеска 0.1101 г; вес камфоры 0.4565 г; депрессия $\Delta T = 14.8^\circ$.

$C_{45}H_{91}NO_2$. Вычислено: $M = 677.7$.

Найдено: I.—653.7; II.—641.0; III.—654.1.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1391 г; 0.4099 г CO_2 и 0.1693 г H_2O .

II. Навеска 0.1393 г; 0.3935 г CO_2 и 0.1602 г H_2O .

III. Навеска 0.2310 г; 5.0 мл. N при 14.5° и 745.1 мм.

IV. Навеска 0.3065 г; 6.6 мл. N при 14° и 746 мм.

$C_{45}H_{91}NO_2$. Вычислено %: C—79.68; H—13.53; N—2.07.

Найдено %: I и III. C—80.37; H—13.62; N—2.48;

II и IV. C—80.15; H—13.39; N—2.47

Как видно, состав и молекулярный вес этого вещества хорошо подходят к формуле $C_{45}H_{91}NO_2$, что в полной мере соответствует среднему молекулярному весу и составу исходного церезина ($C_{45}H_{92}$). Это нитросоединение представляет собой поэтому чистый нитроцерезин, точнее, смесь нитроцерезинов, в которой, быть может, содержатся лишь следы не вошедшего в реакцию углеводорода.

Нитроцерезин не только на холоду, но и при нагревании трудно растворим в эфире; довольно хорошо растворяется в горячем бензине и спирте, но выпадает при охлаждении этих растворов; довольно хорошо растворим в холодном бензоле и хлороформе и очень легко растворяется в этих последних растворителях при нагревании. Нитроцерезин легко растворяется также в спиртовом растворе алкоголята натрия, но нацело выделяется из этого раствора водой и водной щелочью, не дает псевдонитроловой реакции, что с полной несомненностью указывает на третичный характер этого нитросоединения.

Вторичное нитросоединение, $C_{22}H_{45}NO_2$. Щелочной водно-спиртовой раствор, полученный в фильтрате после отделения третичного нитроцерезина, при насыщении углекислотой выделил вазелинообразное вещество, которое было извлечено эфиром. По удалении растворителя на кипящей водяной бане (последние следы — в вакууме) в остатке было получено 16.2 г полутвердого вещества желтого цвета, явно неоднородного. Вещество нацело растворялось в спиртовой щелочи с интенсивным окрашиванием раствора в желтый цвет. Этот раствор давал характерную для вторичных нитро псевдонитроловую реакцию, причем, как и в ранее описанных нами случаях, эфирный слой окрашивался в изумрудно-зеленый цвет.

Элементарный анализ:

I. Навеска 0.1332 г; 0.3555 г CO_2 и 0.1377 г H_2O .

II. Навеска 0.1485 г; 0.3946 г CO_2 и 0.1533 г H_2O .

III. Навеска 0.2496 г; 11.5 мл. N при 18.5° и 745.8 мм.

IV. Навеска 0.2960 г; 12.4 мл. N при 16° и 743 мм.

$$\text{C}_{45}\text{H}_{90}(\text{NO}_2)_2. \text{ Вычислено } \%: \quad \text{C} - 74.72; \text{H} - 12.55; \text{N} - 3.88.$$

$C_{32}H_{44}(NO_2)_2$. Вычислено. %: C — 65.94; H — 11.08; N — 7.00.

Найдено %: I и III. С — 72.79; Н — 11.57; N — 5.18;

II и IV. С — 72.47; Н — 11.55; N — 4.74.

По своему составу и свойствам это вещество представляет собой, повидимому, вторичный динитроцерезин $C_{45}H_{90}(NO_2)_2$ со значительной примесью динитропарафина $C_{22}H_{44}(NO_2)_2$; не исключена возможность присутствия в нем также соответствующих вторичных моонитросоединений церезина и парафина, так что вещество является весьма сложной смесью нитросоединений вторичного характера. Определение среднего молекулярного веса этой смеси дало колеблющиеся результаты.

Церезин из озокерита и его нитрование. Очистку челекенского озокерита для получения церезина мы производили примерно так же, как сураханской пробки, но результаты, полученные при этом, оказались несколько иными. Дело в том, что при повторной перекристаллизации очищенного челекенского церезина из смеси бензола с ацетоном совершенно явственно определилась не одна, а три фракции с различными температурами застывания (по Жукову), а именно: 70.2, 76.2 и 83.6°C. Каждая из этих фракций церезина была получена нами в количестве нескольких десятков грамм, и каждую из них мы пронитровали отдельно по М. И. Коновалову, как это описано выше. Хотя недостаток вещества не позволил охарактеризовать продукты этих реакций столь полно, как это было сделано для сураханского церезина, тем не менее и здесь, в каждом отдельном случае, совершенно явственно обозначились продукты трех видов, а именно:

1. Нитропарафины третичного характера, растворимые в эфире, с температурой плавления соответственно $45-48^\circ$, $53-55^\circ$ и $55-58^\circ\text{C}$.

2. Нитроцерезины третичного характера, нерастворимые в эфире, с температурой плавления $61-65^{\circ}$, $69-74^{\circ}$ и $70-78^{\circ}\text{C}$.

3. Нитросоединения вторичного характера, выделенные из водно-спиртового щелочного раствора действием уголекислоты, полутвердые, явно неоднородные вещества.

Результаты применения к челекенскому церезину реакции М. И. Коновалова находятся в полном соответствии с тем, что было найдено нами для сураханского церезина. Таким образом, очевидно, и выводы о строении углеводородов этих двух видов церезинов: 1) челекенский церезин,

строения; 2) главная масса обоих исследованных церезинов состоит из высокомолекулярных углеводородов, которые также имеют изостроенное строение — содержат водород третичного характера. Это последнее положение представляется особенно важным с точки зрения рационализации методов очистки естественного церезина, до сих пор крайне примитивных с химической точки зрения. Исследования в этом направлении в настоящее время закончены¹ и передаются в промышленность.

IV. Сопоставления и выводы

Подведем итоги. Как видно из предшествующего изложения, при нитровании слабой азотной кислотой по М. И. Коновалову все три вида изученных нами продуктов, а именно: буроугольный парафин, нефтяной парафин и церезин, дали в качестве основных продуктов реакции оба возможных вида нитросоединений — вторичное и третичное.² Относительные количества и состав этих нитросоединений оказались, однако, в каждом из указанных случаев глубоко различными.

Буроугольный парафин, со средним молекулярным весом образующихся углеводородов $C_{26}H_{54}$, дал при нитровании главным образом вторичное нитросоединение состава $C_{26}H_{53}NO_2$. Третичное нитро также образовалось при этой реакции, но лишь в качестве побочного продукта; состав его отвечал формуле $C_{22}H_{45}NO_2$.

Нефтяной парафин среднего молекулярного состава $C_{24}H_{50}$ дал при нитровании в тех же условиях в качестве главного продукта также вторичное нитросоединение состава $C_{24}H_{49}NO_2$; кроме того, в заметном количестве было получено третичное нитросоединение того же состава $C_{24}H_{49}NO_2$.

Наконец, *церезин* из сураханской нефти, со средним молекулярным весом входящих в его состав углеводородов $C_{45}H_{92}$, дал при нитровании по М. И. Коновалову главным образом третичный нитроцерезин состава $C_{45}H_{91}NO_2$; побочными продуктами здесь оказались нитропарафины, вторичный и третичный, состава $C_{22}H_{45}NO_2$.

Причину столь глубокого различия в результатах нитрования углеводородов исследованных нами парафинов и церезина следует искать, конечно, в глубоком различии этих углеводородов между собой и при этом не только в отношении их состава, но, очевидно, и их строения. Этот последний, весьма сложный вопрос в свете полученных нами данных получает следующее разрешение.

Буроугольный парафин в главной своей массе состоит из углеводородов ряда метана нормального строения. Однако даже после тщательной перекристаллизации он содержит небольшую примесь изопарафинов.

¹ При участии аспирантки Академии Наук СССР Р. С. Теневой.

² Первичные нитросоединения при нитровании углеводородов азотной кислотой с веса 1.075, как известно, не образуются.

парафинов несколько более низкого молекулярного веса, а именно: примерно $C_{22}H_{46}$, при среднем молекулярном весе углеводородов нормального строения для германского буроугольного парафина $C_{26}H_{54}$.

Нефтяной парафин (грозненский) состоит преимущественно из углеводородов ряда метана нормального строения, состава $C_{24}H_{50}$ со значительной примесью (25—35%) изопарафинов того же состава.

Наконец, церезин (сураханский), повидимому, состоит почти исключительно из углеводородов ряда метана изостроения высокого молекулярного веса (в среднем около $C_{45}H_{92}$), к которым примешаны более низкоплавкие углеводороды того же ряда (т. е. изопарафины) со средним молекулярным весом $C_{22}H_{46}$.

Эти данные о строении углеводородов парафина и церезина, по существу, еще далеко не полные, интересно сопоставить между собой с точки зрения термических условий получения соответствующих продуктов. Буроугольный парафин, получаемый в наиболее жестких термических условиях (сухая перегонка), почти нацело состоит из углеводородов нормального строения. Напротив, церезин, техническое получение которого (очистка и т. п.) осуществляется в наиболее мягких термических условиях, нацело состоит из углеводородов ряда метана изостроения и, очевидно, сохранил без изменения строение углеводородов, содержащихся в природном сырье. Наконец, нефтяной парафин (дестиллатный) находится как бы между этими двумя крайними случаями. Таким образом знаменательно, что наиболее высокомолекулярные углеводороды, встречающиеся в природе (церезин), имеют изостроение и что лишь путем термической переработки подходящего сырья получают углеводороды ряда метана нормального строения (парафины); интересно также, что чем более жесткой является термическая обработка, тем богаче получаемый продукт углеводородами нормального строения, которые являются, очевидно, продуктами вторичного происхождения. Мы приходим, таким образом, к старому представлению о прото- и пиропарафине, которое развивал еще Залозецкий (13), но которое ныне, под влиянием новейших, кратко рассмотренных выше исследований физико-химической природы церезина, должно быть освобождено от прежних неправильных представлений об аморфной природе углеводородов церезина.

В заключение нельзя не остановиться на некоторых общих химических вопросах, связанных с изучением химических превращений высокомолекулярных углеводородов парафина и церезина.

По сравнению с собственно высокомолекулярными соединениями коллоидального характера такого типа, как каучук, целлюлоза и т. п., углеводороды парафина и церезина, нами исследованные, могут называться высокомолекулярными, конечно, лишь с оговоркой. Если принять во внимание, что молекулярный вес высших изученных нами углеводородов церезина ($C_{45}H_{92}$) достигает 632 и что согласно данным

рентгенографии молекулы подобного рода построены так же, как высокомолекулярные вещества коллоидального характера, т. е. представляют собой длинные нитевидные молекулы, длина которых во много раз превышает их ширину, то совершенно очевидно, что углеводороды парафина, особенно же церезина, следует рассматривать скорее, как вещества промежуточного типа между углеводородами обычного молекулярного веса, примерно до C_{20} , и собственно высокомолекулярными углеводородами типа каучука. Представляется интересным сопоставить химические свойства и превращения этих промежуточных соединений со свойствами аналогичных соединений более простого состава. Реакция нитрования слабой азотной кислотой дала нам в этом отношении весьма поучительный материал.

В самом деле, знаменательно, что все исследованные нами высокомолекулярные углеводороды ряда метана как нормального, так и изостроения, вплоть до $C_{45}H_{92}$, показали себя в отношении нитрующего действия азотной кислоты в полной мере аналогичными низшим представителям углеводородов того же ряда, исследованным вплоть до $C_{10}H_{22}$ М. И. Коноваловым (18). Свойства образовавшихся при этом высокомолекулярных нитросоединений, вторичных и третичных, также вполне отвечали свойствам соответствующих нитросоединений низших представителей ряда метана вплоть до способности вторичных нитросоединений растворяться в спиртовой щелочи с образованием солей изонитросоединений. Можно отметить, пожалуй, лишь одну особенность солей высокомолекулярных изонитросоединений, а именно — повышенную их склонность к гидролизу при разбавлении водой их спиртовых растворов. Очевидно, эта особенность солей высокомолекулярных нитросоединений в полной мере соответствует склонности к гидролизу щелочных солей высокомолекулярных карбоновых кислот.

Крайне интересно также, что столь характерная для вторичных нитросоединений псевдонитроловая реакция тоже полностью сохраняет свое значение для всех вторичных нитропарафинов, полученных нами. Правда, вместо голубого окрашивания эфирного раствора псевдонитрола, мы наблюдали во всех отмеченных выше случаях изумрудно-зеленую окраску. Такое несоответствие, однако, вполне понятно: оно объясняется тем, что все описанные выше вторичные нитросоединения представляют собой сырые, неперегнанные продукты, загрязненные примесью каких-то окрашенных в желтый цвет веществ, которые, переходя вместе с псевдонитролом в эфирный раствор, естественно, более или менее маскируют его окраску, связанную с присутствием псевдонитрола.

Представляется интересным, исходя из полученных нами высокомолекулярных нитросоединений, например из третичного нитроцерезина, проследить это типичное проявление закона гомологии на ряде

других реакций углеводородов церезина, и наше исследование будет в этом направлении продолжено.

Институт горючих ископаемых.
Академия Наук СССР.
Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коновалов М. И., Ж. Р. Х. О., 37, 1119, 1905; 38, 109, 125, 949, 1906; и другие работы того же автора.
2. Krafft F., Ber., 21, 2256, 1888; 40, 4779, 1907.
3. Francis, Watkins, Wallington, Journ. Chem. Soc., 121, 1529, 1922; Francis a. Wood, ibid 128, 1420, 1926.
4. Francis, Watkins, Wallington, Journ. Chem. Soc., 121, 2805, 1922.
5. Piper, Brown, Dymont, Journ. Chem. Soc., 127, 2194, 1925.
6. Carpenter, Journ. Inst. Petr. Techn., 12, 288, 1926.
7. Buchler a. Graves, Ind. Eng. Chem., 19, 718, 1927.
8. См. сборник работ Грознии „Химический состав нефтей и нефтяных продуктов“ под ред. проф. А. Н. Саханова, статьи А. Н. Саханова, Л. Г. Жердевой и А. Н. Саханова, Н. А. Васильева, М.—Л., 1931.
9. Ferris, Cowles, Henderson, Ind. Eng. Chem., 21, 1090, 1929.
10. Clark a. Smith, ibid, 23, 697, 1931.
11. Piper, Brown, Dymont, Journ. Chem. Soc., 127, 2199, 1925.
12. Beilstein u. Wigand, Ber. 16, 1547, 1883.
13. Золотецкий, Zeitschr. angew. Chem., 1888, 261 и 318.
14. Гурвич, Научные основы переработки нефти, II изд., ст. 13, М.—Л., 1925.
15. Саханов и Бестужев, Нефт. хоз., 9. №9, 369, 1925.
16. Сб. „Химический состав нефтей и нефтяных продуктов“, под ред. А. Н. Саханова, М.—Л., стр. 231 и 246, 1931.
17. Marcusson u. Schlüter, Chem. Ztg., 38, 73, 1914 и 39, 613, 1915.
18. Коновалов М. И., Ж. Р. Х. О. 37, 1119, 1905; 38, 109, 125, 949, 1906.

S. NAMJETKIN und S. NIFONTOWA. VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNG DER PARAFFIN UND ZERESIN KOHLENWASSERSTOFFE

ZUSAMMENFASSUNG

Die von M. I. Konowalow eingeführte Nitrierungs-Methode mittels verdünnter Salpetersäure gestattet den Gehalt an tertiärem Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen festzustellen. Die Konstitution der Paraffin- und Zeresin-Kohlenwasserstoffe wurde mittels Hilfe dieser Reaktion erforscht. Beim Nitrieren mit verdünnter Salpetersäure ergaben alle drei Arten der untersuchten Produkte — Braunkohleparaffin, Naphthaparaffin und Zeresin, — Hauptreaktionsprodukte, die zu beiden möglichen Arten der Nitroverbindungen — der sekundären und der tertiären — gehören.¹

¹ Beim Nitrieren von Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.075 entsteht bekanntlich keine primäre Nitroverbindung.

Die Mengenverhältnisse jedoch, wie auch die Zusammensetzung dieser Nitroverbindungen, erwiesen sich als grundverschieden.

Braunkohlenparaffin vom mittleren Molekulargewicht seiner Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{54}$ ergab beim Nitrieren hauptsächlich die sekundäre Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_{26}H_{53}NO_2$. Als Nebenprodukt entstand auch eine tertiäre Nitroverbindung; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{22}H_{45}NO_2$.

Naphthaparaffin, dessen mittlere Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{50}$ entsprach, ergab unter den gleichen Nitrierungsverhältnissen als Hauptprodukt gleichfalls die sekundäre Nitroverbindung $C_{24}H_{49}NO_2$; ausserdem entstand eine merkliche Menge der tertiären Nitroverbindung gleicher Zusammensetzung $C_{24}H_{49}NO_2$.

Schliesslich ergab das Surachannaphthazeresin von durchschnittlichem Molekulargewicht seiner Kohlenwasserstoffe $C_{45}H_{92}$, beim Nitrieren; nach M. I. Konowalow, hauptsächlich tertiäres Nitrozeresin $C_{45}H_{91}NO_2$; als Nebenprodukte traten hier sekundäres und tertiäres Nitroparaffin von der Zusammensetzung $C_{22}H_{45}NO_2$ auf.

Die Ursache des so grossen Unterschiedes, welcher sich beim Nitrieren der untersuchten Paraffine und des Zeresins zeigt, ist in der tiefen Verschiedenheit dieser Kohlenwasserstoffe untereinander zu suchen, und zwar äussert sich diese Verschiedenheit nicht nur in ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihrer Konstitution. Diese letztere recht komplizierte Frage findet im Lichte der Untersuchungsergebnisse folgende Lösung:

1. Braunkohleparaffin besteht der Hauptsache nach aus normalen Grenzkohlenwasserstoffen von mittlerem Molekulargewicht $C_{26}H_{54}$, denen Isoparaffine von niedrigerem Molekulargewicht, z. B., $C_{22}H_{46}$, beigemischt sind.
2. Naphthaparaffin aus Grosny besteht hauptsächlich aus normalen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe von der mittleren Zusammensetzung $C_{24}H_{50}$, denen eine beträchtliche Beimengung (25—35%) von Isoparaffin der gleichen Zusammensetzung beigefügt ist.
3. Das Surachanzeresin besteht fast ausschliesslich aus Isoparaffinen von hohem Molekulargewicht (im Durchschnitt etwa $C_{45}H_{92}$), denen niedriger schmelzende Kohlenwasserstoffe der gleichen Reihe von mittlerem Molekulargewicht $C_{22}H_{46}$ beigemischt sind. Sämtliche untersuchten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, normale Paraffine wie auch Isoparaffine—bis $C_{45}H_{92}$, erwiesen sich in bezug der nitrierenden Wirkung der Salpetersäure als völlig analog den niederen, von M. I. Konowalow (13) bis $C_{10}H_{22}$ erforschten Vertretern der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe. Die Eigenschaften der hierbei entstehenden hochmolekularen Nitroverbindungen entsprachen ebenfalls völlig den Eigenschaften der entsprechenden Nitroverbindungen niederer Vertreter der Methanreihe; diese Übereinstimmung erstreckte sich bis auf die Fähigkeit der sekundären Nitroverbindungen sich in alkoholischem Alkali unter Bildung von Salzen der

Isonitroverbindungen aufzulösen, als auch Pseudonitrolreaction zu zeigen. Es liesse sich vielleicht, nur eine Eigentümlichkeit der Salze hochmolekularer Isonitroverbindungen hervorheben, nämlich ihre erhöhte Neigung zur Hydrolyse beim Verdünnen der alkoholischen Lösungen mit Wasser. Diese Eigentümlichkeit der Salze hochmolekularer Nitroverbindungen entspricht in vollem Masse der Neigung der alkalischen Salze hochmolekularer Karbonsäuren zur Hydrolyse.

В. О. ЛУКАШЕВИЧ

ДЕЙСТВИЕ НАТРИЯ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРО-
И НИТРОЗОТЕЛА

(Представлено академиком Н. Я. Демьяновым)

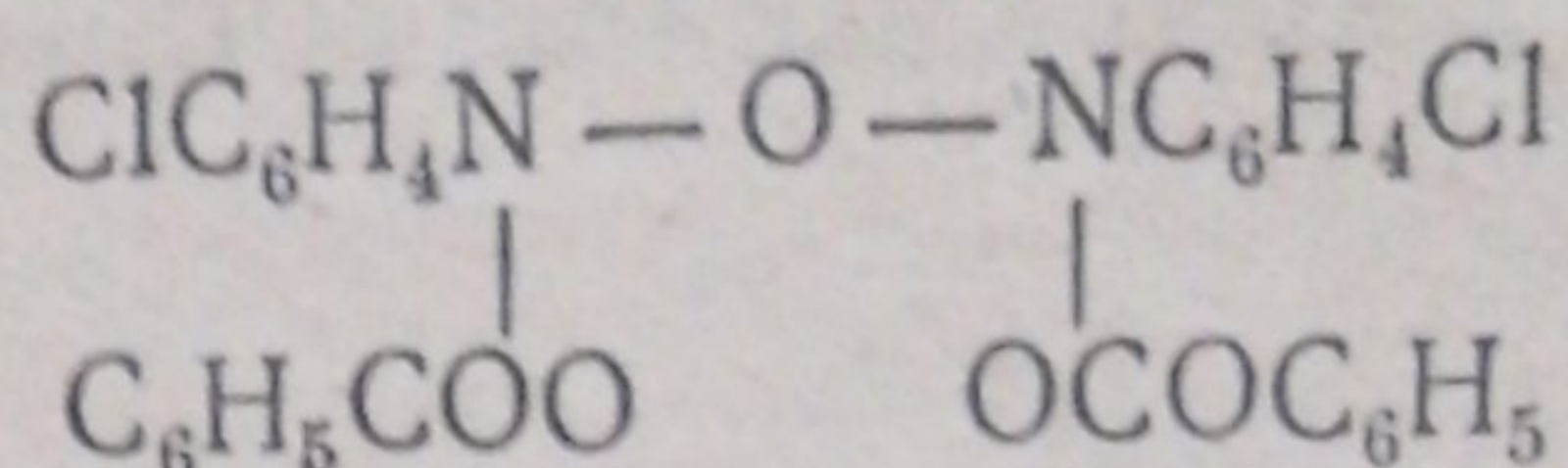
Автором изучалось взаимодействие натрия в виде амальгамы с ароматическими нитро- и нитрозопродуктами в абсолютно сухих растворителях. Для выяснения строения получавшихся при этом соединений они подвергались действию хлористого бензоила, воды или разбавленной кислоты, причем было найдено, что здесь получают α — β — дибензоил-арилгидроксиламины, или соответственно свободные β — арилгидроксиламины, идентичные, если исходить из отвечающих друг другу нитро- и нитрозотел.

Найдено было далее, что при взаимодействии натриевых соединений нитро- и нитрозотел с посторонними нитро- и нитрозопродуктами имеют место процессы типа обменной реакции разложения, изображенные уравнениями (3), (4) и (5); в общем случае все эти процессы укладываются в схему (6). Эти реакции дали возможность установить строение Na-соединений нитротел, выраженное соответствующими формулами.

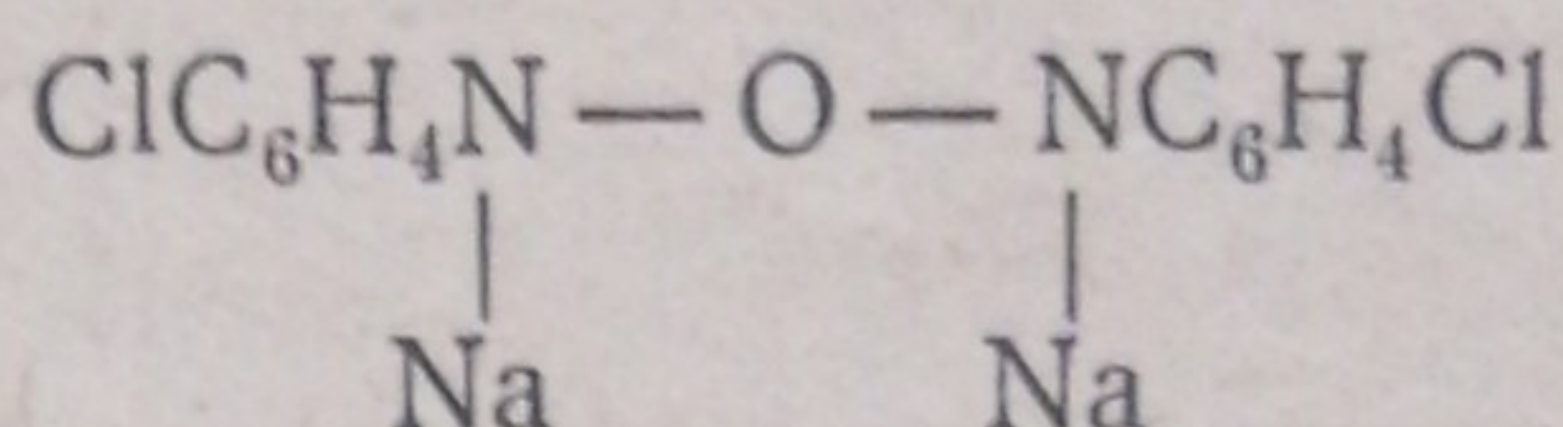
Объяснены довольно сложные превращения, которые имеют место при обработке Na-соединений нитротел хлористым бензином, водой или разбавленными кислотами и которые выражены схемами (8), (9), (10), (11) и (12).

Произведенные исследования подтверждают правильность предположения, что при восстановлении водородом первичными продуктами превращения нитросоединений являются так называемые арилдигидроксиламины или диоксиамины, нитрозосоединения же следует рассматривать как продукты их дегидратации.

Гофман и Гейгер (1) нашли, что при действии металлического натрия на растворы п-хлорнитробензола, п-бромнитробензола и хлорнитротолуола в сухом эфире получают черного цвета продукты, содержащие натрий. Из них подробнее других изучался продукт, полученный из п-хлорнитробензола: при действии хлористого бензола здесь выделено было вещество с температурой плавления 125°C , которому авторы придали строение:

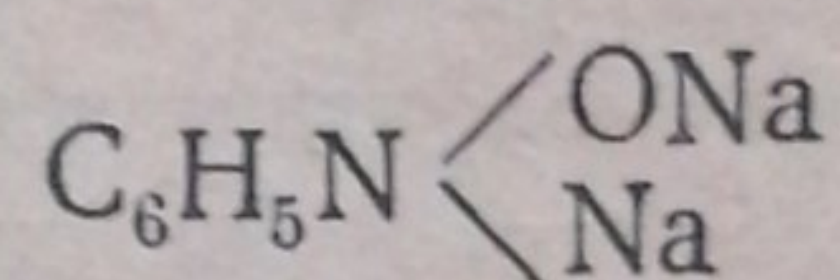


откуда следует, по их мнению, что соответствующее натриевое соединение должно изображаться следующим образом:

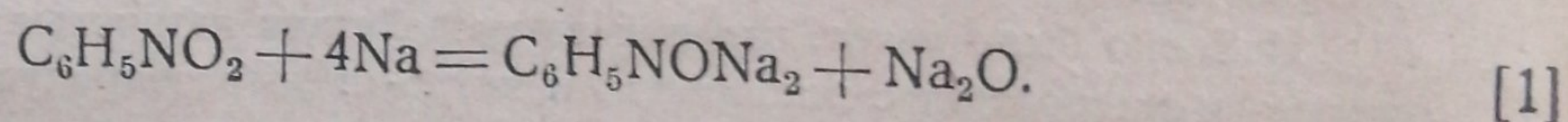


Позднее Лёб (2) показал, что и нитробензол также взаимодействует с натрием, если толуольный раствор его вводить в суспензию натрия в кипящем толуоле.

Подробнее действие натрия на нитробензол рассмотрено Шмидтом, получавшим при двух-трехмесячной обработке раствора нитробензола в абсолютном эфире натрием в форме тонкой проволоки продукт, который он считал динатриевым соединением фенилгидроксиламина с наиболее вероятным строением:



Реакцию взаимодействия натрия с нитробензолом он изобразил уравнением [1]:



Смесь продуктов, полученных согласно [1], Шмидт подвергал действию различных агентов: воздуха, воды, разбавленной кислоты, серной кислоты и бихромата, иода, причем, как мне кажется, наиболее интересным является его наблюдение, что при обработке этой смеси раствором разбавленной кислоты получается фенилгидроксиламин, хотя, правда, с низким выходом.

При действии натрия на п-нитротолуол Шмидт (4) получил черный не растворимый в эфире продукт, самовоспламеняющийся на воздухе, но наряду с этим обнаружил в эфирном растворе п-азокси и п-азотолуолы. При обработке реакционной смеси слабой соляной кислотой Шмидт не получил соответствующего толилгидроксиламина и считает, что действие натрия на п-нитротолуол не приводит к образованию соответствующего гидроксиламинового производного.

Имея в виду изучение механизма действия амальгамы натрия в водно-щелочных суспензиях, о чем я предполагаю сообщить в ближайшее время, я применял для получения продуктов взаимодействия натрия с нитро- и нитрозосоединениями жидкую (полупроцентную) амальгаму, что дало возможность сильно упростить и ускорить процедуру приготовления натриевых соединений и получать не только

производные любых нитротел, но и соответствующих нитрозосоединений.

Нужно отметить, что применение амальгам (твердых) для получения натриевых производных других соединений описано Бахманом (5).

Если к растворам нитросоединений в абсолютном эфире, бензоле, толуоле и т. п. в атмосфере азота, при комнатной температуре, приливать амальгаму натрия, тотчас же образуются характерные коричневатые осадки, почти черные в случаях п-хлор или п-бромнитробензолов, несколько более светлые в случае п-нитротолуола, и почти желтые для о-нитротолуола. Смеси при этом обычно разогреваются, так что требуется охлаждение. При встряхивании реакционной склянки ртуть, разбивающаяся вначале на мелкие капли, по окончании реакции почти вся отслаивается.

Как правило, взаимодействие протекает быстрее в эфире, чем в бензоле или толуоле. Интересно, что в отсутствии растворителей некоторые жидкие нитросоединения, несмотря на гораздо бóльшую концентрацию, реагируют медленнее, чем в небольших концентрациях в присутствии растворителей (особенно в эфире). Это относится, например, к о-нитротолуолу; скорость взаимодействия нитробензола всего больше в эфирном растворе; медленнее реакция протекает в отсутствии растворителей, в бензоле скорость взаимодействия еще меньше. Мета-нитротолуол быстро реагирует в эфирном растворе, в отсутствии эфира гораздо медленнее и еще много медленнее в растворах бензола или толуола. При повышении температуры процесс, понятно, ускоряется.

В одинаковых условиях быстрее всего реагируют п-хлорнитробензол и п-нитротолуол: в эфирной среде при начальной температуре 15—20°C процесс заканчивается здесь через 30—60 сек.; в случае о-нитротолуола требуется 1—2 мин; процедура получения натриевого соединения нитробензола занимает часа полтора, причем процесс протекает без ощутимого разогрева. Еще медленнее идет реакция в случаях, например, о-нитроанизола или о-нитрофенетола.

Важно отметить, что для полного использования всего количества натрия, вводимого в реакцию, избыток нитросоединений должен больше, чем вдвое, превышать те количества их, которые требуются уравнением [1]; в противном случае часть натрия остается связанной со ртутью, несмотря на весьма продолжительное встряхивание.

Взаимодействие амальгамы с нитрозотелами происходит обычно быстрее, чем с соответствующими нитросоединениями, причем попрежнему скорость реакции в эфире больше, чем в других растворителях; осадки натриевых соединений имеют зеленую окраску; они гораздо менее объемисты, чем натриевые соединения нитротел; особенно быстро разлагаются производные нитрозобензола и п-нитрозотолуола, причем зеленый цвет осадков изменяется в коричневый, а слабая вначале

зеленая окраска эфирных растворов после непродолжительного стояния становится весьма интенсивной.

В целях установления строения натриевых соединений нитро- и нитрозотел изучались продукты взаимодействия их с хлористым бензоилом, водой и разбавленной серной кислотой.

Кроме того, рассмотрено было действие натриевых соединений нитро- и нитрозотел на иные нитро- и нитрозопродукты. Эти последние реакции оказались особенно интересными и дали возможность установить строение продуктов присоединения натрия к ароматическим нитросоединениям и объяснить довольно сложные превращения, которые они претерпевают под действием хлористого бензоила, а также воды или разбавленной кислоты.

Действие хлористого бензоила на натриевые соединения нитро- и нитрозотел

При взаимодействии на холоду эфирных суспензий натриевых соединений соответствующих друг другу нитро- и нитрозосоединений с хлористым бензоилом, взятым в эквивалентном натрию количестве, получаются тождественные бензоильные производные.

Эти продукты оказались идентичными α - β -дibenзоил-арилгидроксиламинам, получающимся с хорошими выходами при осторожном бензоилировании хлористым бензоилом растворов β -арилгидроксиламинов в эфире в присутствии пиридина. Как известно, α - β -дibenзоил-фенилгидроксиламин давно уже получен различными способами Бекманом (6), Чиамицианом, Зильбером (7) и Бамберггером (8).

В результате действия хлористого бензоила на натриевые соединения нитро- и нитрозосоединений помимо дibenзоил-арилгидроксиламинов получается бензойный ангидрид. Для обнаружения его выделялись сперва полностью из смесей дibenзоил-арилгидроксиламины. По добавлении к остатку, разбавленному бензолом, анилина, в избыточном количестве, на холоду выкристаллизовывался через некоторое время бензанилид, который очищался и устанавливался по температуре плавления и смешанной пробе с известным продуктом. В некоторых опытах, кроме того, бензойный ангидрид идентифицировался и как таковой.

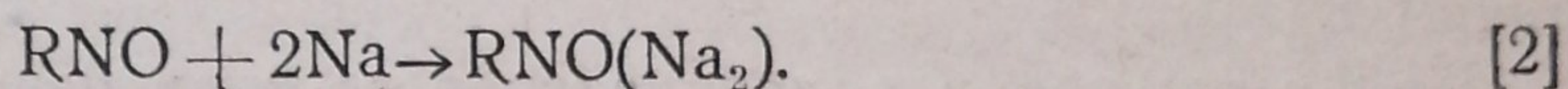
Если при расчете выходов дibenзоил-арилгидроксиламинов и бензойного ангидрида, получаемых из натриевых соединений нитротел, руководствоваться уравнением [1], то оказывается, что в случае нитробензола получается 68.7% дibenзоил-фенилгидроксиламина, считая на натрий в молекуле $C_6H_5NONa_2$ и 95.8% бензойного ангидрида, принимая, что он получается из Na_2O . В случае п-нитротолуола получается 77.2% дibenзоил-п-толилгидроксиламина и 97.5% бензой-

ного ангидрида; для о- и м-нитротолуолов — соответственно 77.2% и 79.0% дибензоил-толилгидроксиламинов.

Необходимо подчеркнуть, что при бензоилировании натриевого соединения п-хлорнитробензола, несмотря на неоднократное воспроизведение опыта, мне не удалось обнаружить продукта, описанного Гофманом и Гейгером, с температурой плавления 125°C.

После отгонки с водяным паром избытка п-хлорнитробензола, как это указано в работе Гофмана и Гейгера, из желтого смолистого остатка по отделении от воды выкристаллизовывался после продолжительного стояния дибензоил-п-хлорфенилгидроксиламин, продукт с температурой плавления 86—87°C, с выходом 25—30% теории.

Если принять далее, что взаимодействие натрия с нитрозотелами протекает по схеме [2], то в случае нитрозобензола получается 51.6% дибензоил-фенилгидроксиламина и 27% бензойного ангидрида, из расчета на взятый натрий.¹

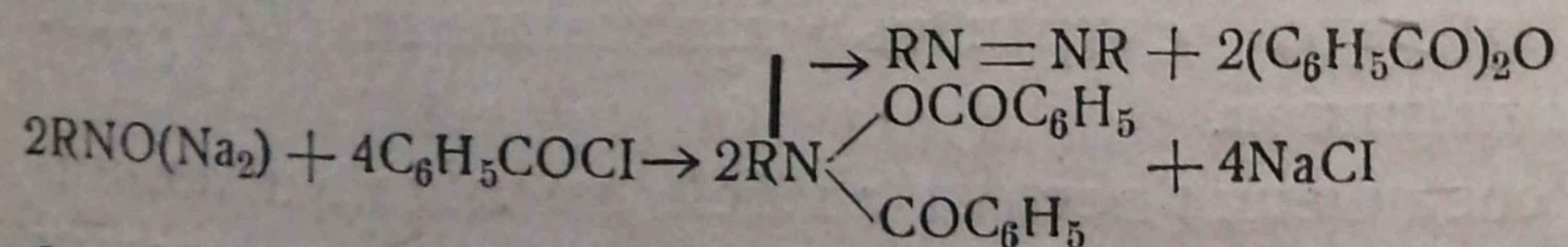


В случаях о- и м-нитрозотолуолов найдено было соответственно 74.1% и 67% дибензоил-толилгидроксиламинов и для п-нитрозотолуола — 63,6% дибензоил-п-толилгидроксиламина и 20.7% бензойного ангидрида.

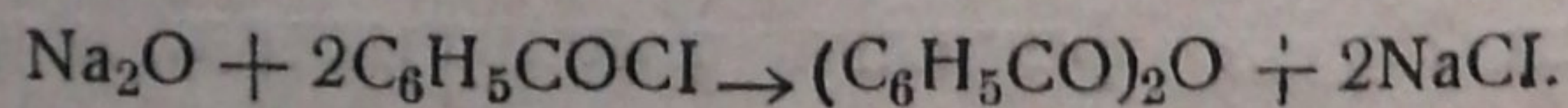
Действие на натриевые соединения нитро- и нитрозотел воды и сильно разбавленной серной кислоты

Лёб и в особенности Шмидт установили, что при разложении водой и слабой соляной кислотой продукта взаимодействия натрия с нитробензолом получается фенилгидроксиламин. Аналогичные наблюдения сделаны мной и для других натриевых соединений нитро- и нитрозотел.

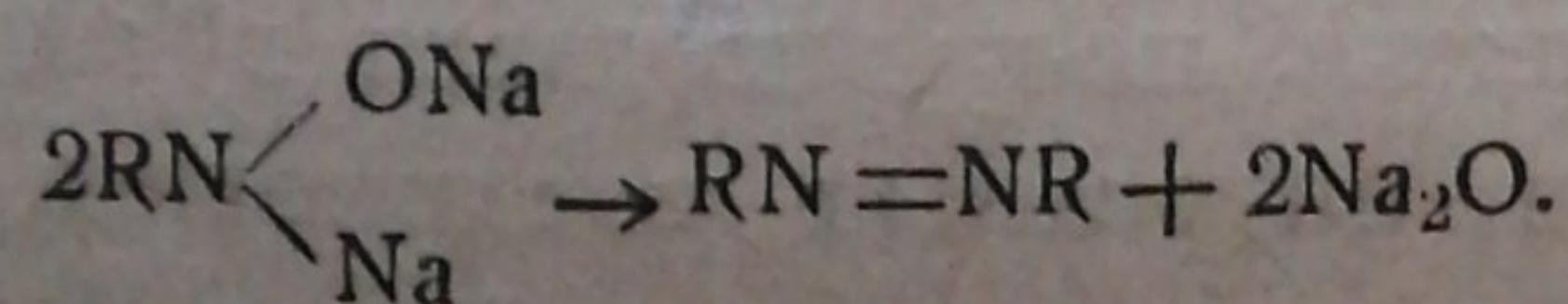
¹ Образование бензойного ангидрида мыслимо здесь, например, по такой схеме:



Очевидно также, что бензойный ангидрид может получиться благодаря взаимодействию хлористого бензоила с окисью натрия:



Окись натрия в свою очередь может получиться вследствие саморазложения $\text{RN} \begin{array}{l} \nearrow \text{ONa} \\ \searrow \text{Na} \end{array}$, например, таким образом:



Само собой разумеется, что такой же путь получения окиси натрия, а стало быть и бензойного ангидрида, не исключается и в случаях натриевых соединений нитротел.

Интересно было, однако, проследить эту реакцию не только качественно, но и определить количества получающихся здесь арилгидроксиламинов, что было осуществлено на основании методики анализа их, разработанной мною ранее (9).

После разложения натриевых соединений нитротел водой значительные части образовавшихся арилгидроксиламинов были выделены в свободном состоянии. Для этого эфирные растворы отделялись сифонированием в токе азота от водно-щелочных, затем, после многократной повторной обработки щелочной части чистым эфиром, арилгидроксиламины почти нацело извлекались из щелочных растворов и по испарении эфира выделялись кристаллизацией из петролейного эфира(10). Получившиеся продукты были чисты; смешанные пробы их с соответствующими арилгидроксиламинами, полученными обычным путем, не обнаруживали депрессии. Оставшиеся в фильтрах арилгидроксиламины учитывались на основании упомянутой уже методики анализа.

При разложении водой натриевого соединения нитробензола выделено 52.4% теоретически возможного количества фенилгидроксиламина и 8.5% его находилось в фильтрате. В случаях о-, м- и п-нитротолуолов выделено 44%, 66,4% и 61,9% соответствующих толилгидроксиламинов; количества же их, оставшиеся в фильтрах, составляли 42.2%, 14.2% и 14%. Наконец, при разложении водой натриевого соединения о-нитрозотолуола таким же точно путем выделено было 34.9% теоретически возможного о-толилгидроксиламина и 30% осталось в маточном растворе.

Совершенно очевидно, что щелочь, образующаяся при действии воды на натриевые соединения, способствует разложению арилгидроксиламинов. При получении же натриевых соединений нитрозотел применяются значительные избытки нитрозосоединений, почему здесь на первый план выступает процесс конденсации с образованием соответствующих азоксисоединений. При замене воды очень слабой кислотой, естественно, удастся сохранить неизменными большие количества арилгидроксиламинов.

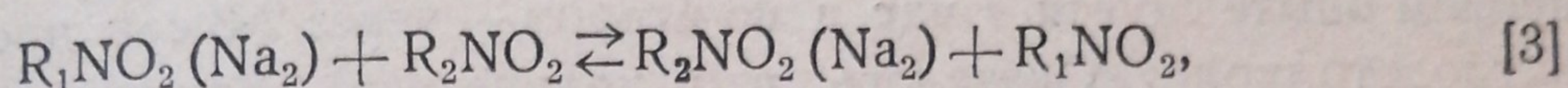
Разлагая натриевые соединения весьма слабой кислотой и анализируя затем смеси на содержание арилгидроксиламинов азотнокислым серебром, было найдено, что в случае натриевого соединения нитробензола получается 79,1% фенилгидроксиламина. В случаях о-, м-, и п-нитротолуолов количества толилгидроксиламинов равнялись 90,9%, 85.3% и 83.3%.

Заметим еще, что в качестве побочных продуктов здесь обнаруживаются азоксисоединения, получающиеся в качестве главных продуктов при разложении натриевых соединений щелочами, особенно при повышенной температуре; амины найдены были лишь в ничтожных следах.

При разложении разбавленной кислотой натриевых соединений нитрозобензола, о-, м- и п-нитрозотолуолов количества соответствующих арилгидроксиламинов равнялись 24%, 73%, 26.7% и 24.6% теории.

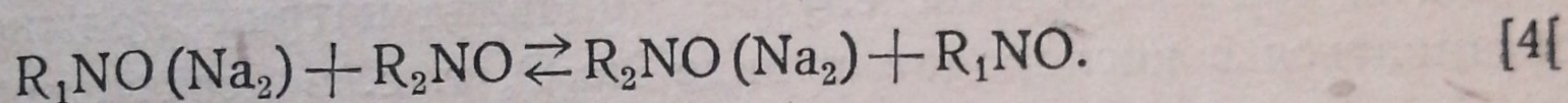
Действие натриевых соединений нитро- и нитрозотел на другие нитро- и нитрозопродукты

Если к смеси, полученной при взаимодействии нитросоединения с амальгамой, прибавить какой-либо иной нитропродукт, то имеет место следующая реакция:

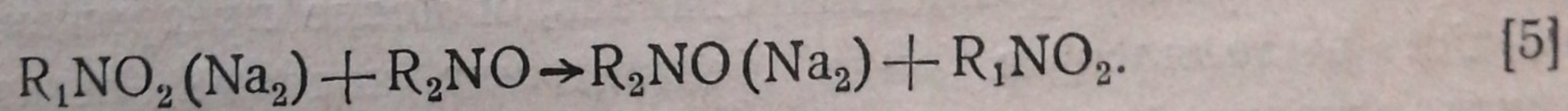


т.е. натрий распределяется между обоими нитросоединениями.

Совершенно таким же образом при добавлении к смеси, полученной в результате взаимодействия нитрозосоединения с амальгамой натрия, какого-либо иного нитрозопродукта, устанавливается равновесие по схеме [4]:



Особенно интересным оказалось следующее. Если к продукту взаимодействия натрия с нитрозосоединением прибавить несоответствующее ему нитротело, то никакого взаимодействия не происходит. Напротив, если нитрозосоединение вводится в небольшом избытке к натриевому соединению, полученному из несоответствующего ему нитротела, то оно присоединяет весь натрий, взятый при обработке нитросоединения, причем нитросоединение выделяется в свободном состоянии. Реакция в последнем случае протекает по схеме [5]:



Для доказательства этих процессов был принят общий способ, состоявший в том, что через некоторое время (обычно через час) после введения постороннего нитро- или нитрозотела добавлением к смеси хлористого бензоила в количестве, эквивалентном взятому натрию, натриевые соединения превращались в дибензоильные производные, которые выделялись обычно в два приема. Эти продукты имели протяженные точки плавления и вдобавок значительно более низкие, чем чистые производные. В некоторых случаях удалось выделить путем многократной кристаллизации дибензоильные производные, отвечавшие добавлявшимся нитро- или нитрозосоединениям.

Когда к натриевым соединениям нитрозотел добавлялись посторонние нитропродукты, получавшиеся бензоильные производные отвечали первоначально взятым нитрозосоединениям.

В случаях же добавления нитрозопродуктов к натриевым соединениям нитротел получались чистые дибензоил-арилгидроксиламины, отвечавшие вводимымся нитрозотелам, причем количества выделенных продуктов превышали иногда 80% теоретически возможных, считая на все количество натрия, взятого первоначально для обработки нитросоединений.

Кроме того, поставлены были еще такие опыты: получалось обычным путем натриевое соединение о-нитротолуола и затем к смеси добавлялся о-нитрозотолуол в количестве, эквивалентном взятому натрию; затем смесь обрабатывалась весьма разбавленной серной кислотой в первом опыте спустя 1 час, а во втором — через 2-3 сек. после введения нитрозотолуола. Оказалось, что количества получавшегося толилгидроксиламина, определенного при помощи азотнокислого серебра, в обоих случаях были одинаковы и составляли около 80% теоретически возможных, считая на первоначально взятый натрий.

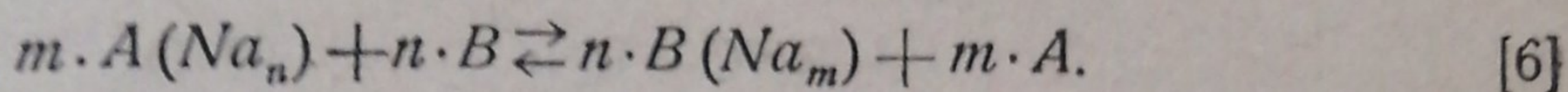
Этими опытами доказывается, что взаимодействие натрия с нитросоединениями не может протекать по схеме [1] согласно предположению Шмидта, так как в этом случае половина натрия должна была бы связываться с кислородом в виде Na_2O , т. е. в неактивной форме.

При реакциях согласно схемам [3] и [5] происходит регенерация нитросоединений, взаимодействующих с амальгамой. Это легко можно доказать, если в качестве начального нитротела взять, например, нитробензол и действовать затем на полученное натриевое соединение в первом случае (схема [3]) — о-нитроанизолом, и во втором (схема [5]) — о-нитрозоанизолом. Полученные таким образом смеси после часового стояния обрабатывались хлористым бензоилом, как обычно. По удалении эфира нитробензол, в первом случае вместе с частью о-нитроанизола, отгонялся с водяным паром, смесь нитросоединений (в первом случае) фракционировалась, и после превращения в амины анилин выделялся в виде бензанилида, который легко отделить кристаллизацией от очень легко растворимого бенз-о-анизидида.

Для иллюстрации приведу следующие цифры: 3 г нитробензола взаимодействовало с 0.9 г натрия; после добавления 10 г о-нитроанизола и последующей обработки получено 3.37 г бензанилида, что отвечает 2.104 г нитробензола. Для сравнения совершенно такой же обработке подвергнуто было полученное таким же образом натриевое соединение нитробензола с добавлением 10 г о-нитроанизола, но уже после разложения хлористым бензоилом. Здесь найдено было 2.12 г бензанилида, что отвечает 1.323 г нитробензола. В том случае, когда натриевое соединение нитробензола обрабатывалось о-нитрозоанизолом, получилось 4.09 г бензанилида, что отвечает 2.553 г нитробензола.

Впоследствии было найдено, что передача металла натриевыми соединениями одних ненасыщенных тел другим имеет более общий характер.

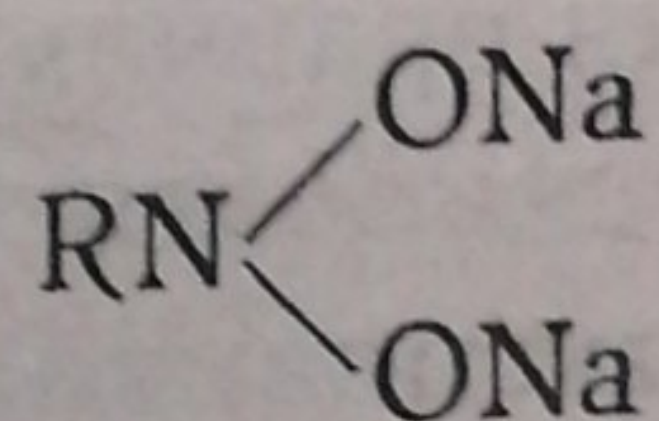
Этот окислительно-восстановительный процесс, протекающий несмотря на гетерогенность среды с очень большой скоростью, в общем случае можно выразить схемой [6]:



Если соединение A является значительно более насыщенным по сравнению с B , то равновесие сильно смещается вправо и реакция становится практически необратимой.

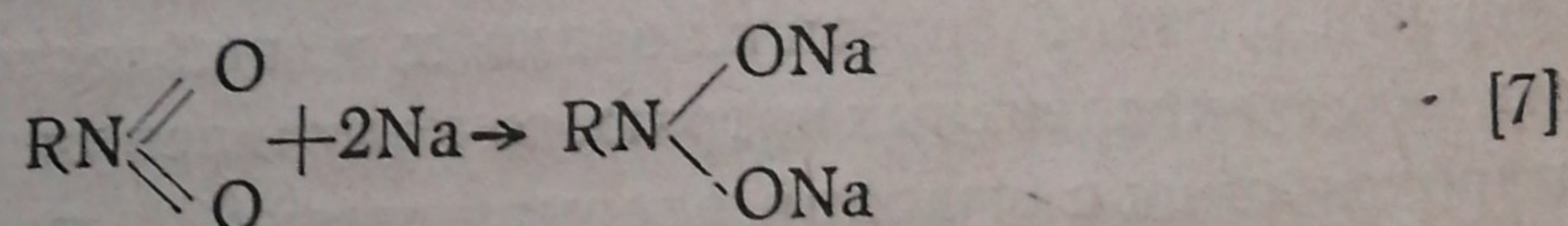
На основании всего изложенного ясно, что формула для натриевых соединений нитротел должна удовлетворять двум основным требованиям: во-первых, весь натрий, взятый для обработки нитропродуктов, должен войти в состав молекул их натриевых соединений, и, во-вторых, по отнятии натрия молекулы нитросоединений должны получаться в неизменном виде.

Удовлетворяющим экспериментальным требованиям строением является поэтому такое:

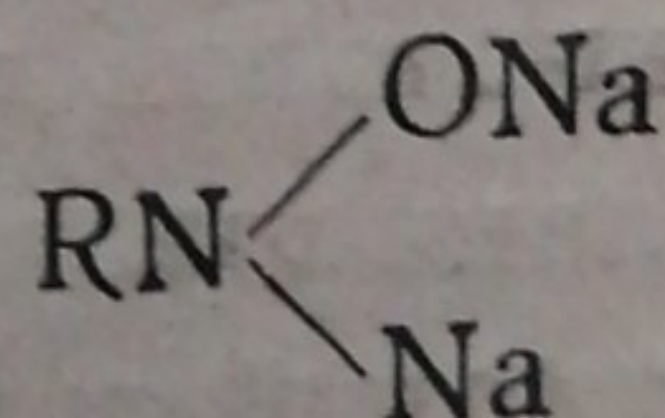


т. е. натриевые соединения нитропродуктов отвечают гипотетическим арил-дигидроксиламинам или диоксиаминам.

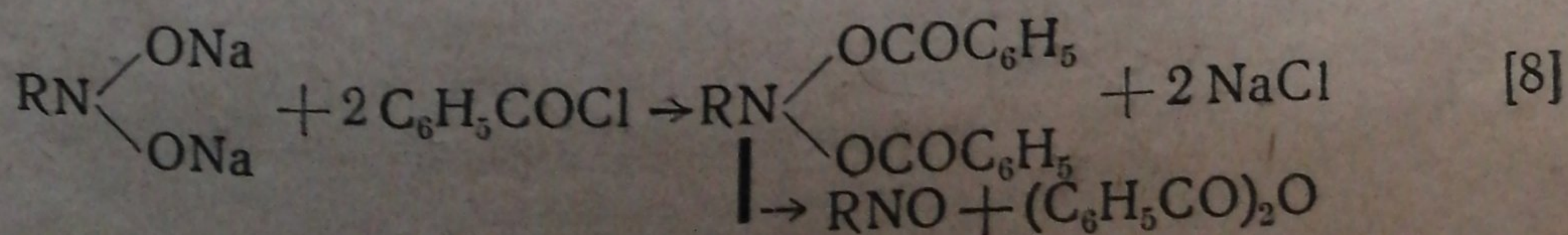
Взаимодействие натрия с нитросоединениями происходит по схеме [7]:



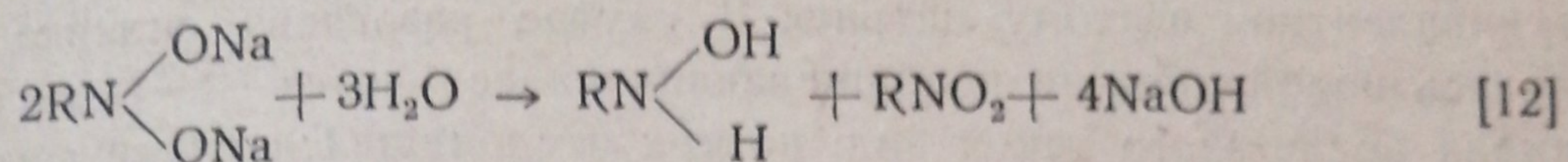
Натриевые соединения нитрозотел представляют собой продукты присоединения металла к молекулам нитрозосоединений с наиболее вероятным строением:



Механизм действия хлористого бензола на натриевые соединения нитро-или нитрозотел состоит в следующем. При обработке динатриевого соединения нитросоединения хлористым бензоилом образуется соответствующее дибензоильное производное, тотчас же разлагающееся, с выделением бензойного ангидрида и образованием нитрозотела, согласно схеме [8]:



Суммируя, получим уравнение [12]:



Существование динатрий-арилдигидроксиламинов, являющихся первичными продуктами воздействия натрия на нитротела, равно как и разъясненный механизм превращений их, подтверждает правильность предположения, высказанного впервые Мелдола [11], о том, что при восстановлении водородом первичными продуктами превращения нитросоединений являются арилдигидроксиламины.

Что же касается нитрозосоединений, находящихся на той же ступени восстановления, то, естественно, их следует рассматривать как продукты дегидратации арилдигидроксиламинов, но не как продукты непосредственного восстановления нитротел.

Экспериментальная часть

Общий способ получения натриевых соединений нитро- и нитрозотел

В склянку, с двумя отводными трубками, наполненную сухим азотом, в слабом токе его вносились высушенное нитросоединение, абсолютно сухой растворитель и полупроцентная амальгама натрия. Склянка встряхивалась вручную сначала слабо для предупреждения сильного разогрева, а впоследствии энергично различное время в зависимости от природы нитросоединений. По окончании реакции, ртуть, разбивавшаяся сначала на мелкие капли, отслаивалась и становилась очень подвижной. Для того чтобы убедиться в том, что ртуть не содержит больше натрия, бралась проба ртути пипеткой, наполненной азотом и вносилась в стаканчик с сухим эфиром; по добавлении кислоты не должно выделяться пузырьков водорода.

При получении натриевых соединений нитрозотел нитрозопродукты, внесенные в реакционную склянку в твердом виде, растворялись при подогревании в эфире, после чего приборчик охлаждался и добавлялась амальгама.

В противоположность взаимодействию с нитротелами здесь по окончании реакции отслаивания ртути обычно не наблюдалось, особенно при работе с небольшими избытками нитрозосоединений.

Превращение натриевых соединений в бензоильные производные

По окончании взаимодействия с амальгамой азот из прибора эвакуировался, и по охлаждении склянки снаружи ледяной водой, внутрь

постепенно засасывался эфирный раствор бензоилхлорида в количестве эквивалентном взятому натрию. В случае разогрева склянка охлаждалась водой; обычно реакция заканчивалась через 10—15 мин. Смесь имела после этого такой вид: поверхность отслоившейся ртути сероватая, медленно оседающий осадок поваренной соли и сверху светложелтый эфирный раствор. При разложении натриевых соединений, полученных из нитрозопродуктов, растворы имели иногда, особенно в случаях с нитрозобензолом, гораздо более интенсивную и грязную окраску.

Дальнейшая обработка смесей происходила обычно на следующий день; главная часть эфира отгонялась, после чего остатки растворителя вместе с частью нитросоединения и следами бензоилхлорида удалялись током сухого воздуха, просасывавшегося над поверхностью смеси при слабом подогревании ($30-35^{\circ}\text{C}$); нитрозосоединения при такой обработке почти нацело разлагаются.¹ Выделявшиеся дибензоил-арил-гидроксиламины отфильтровывались и промывались охлажденным эфиром, причем получались почти чистые продукты. По отдувании остатков нитросоединений выделялись еще небольшие количества более грязных веществ.

Нитробензол. К раствору 3.0 г чистого нитробензола (температура застывания $+6^{\circ}\text{C}$) в 50 см³ эфира прибавлено 176.6 г амальгамы при $15-18^{\circ}\text{C}$.

Общая продолжительность встряхивания — около полутора часа, причем при указанной температуре окружающего пространства заметного разогрева не наблюдалось. В результате обработки смеси раствором 5.6 г бензоилхлорида в 30 см³ эфира получено 1.83 г белых кристаллов с температурой плавления $118-118.8^{\circ}\text{C}$, повторная кристаллизация из бензола и спирта дала продукт с температурой плавления $118.4-118.9^{\circ}\text{C}$; добавочно выделено еще 0.26 г продукта с температурой плавления $116-117.5^{\circ}\text{C}$. Общий выход дибензоил-фенилгидроксиламина составил 68.7% теории.

Для определения количества образовавшегося бензойного ангидрида взята $\frac{1}{3}$ часть фильтрата после выделения всего дибензоил-фенилгидроксиламина; по разбавлении 10 см³ бензола добавлено при комнатной температуре 0.5 г анилина.

Через 15 час. к смеси добавлено 40 см³ бензола, бензанилид растворен при нагревании, раствор обработан встряхиванием с 3-процентным раствором едкого натра для удаления бензойной кислоты, затем с 3-процентным раствором соляной кислоты для удаления избытка анилина. По испарении большей части бензола выделено 0.604 г бензанилида с температурой плавления $162-163^{\circ}\text{C}$. Бензойный ангидрид был выделен также в свободном состоянии, для чего после уда-

¹ Нитрозосоединения в результате этой обработки в присутствии хлористого бензола дают следы бензоильных производных соответствующих аминов, что было проверено надлежащим образом.

ления растворителя из оставшихся $\frac{2}{3}$ фильтрата закристаллизовавшаяся через некоторое время масса отжималась на пористой тарелке и получившийся „сырой“ продукт подвергался повторной перегонке. Получено 0.6 г бензойного ангидрида с температурой плавления 40—41°C.

Орто-нитротолуол. Раствор 2.6 г о-нитротолуола (температура застывания —9,6°C) в 25 см³ эфира обработан амальгамой, в количестве 90 г. При встряхивании склянка охлаждалась холодной водой; реакция протекала очень энергично и спустя 1—1½ мин. в основном закончилась. Для полноты отслоения ртути встряхивание продолжалось еще несколько минут, после чего обычным образом осторожно введен раствор 2.8 г бензоилхлорида в 20 см³ эфира. Выделено 1.09 г почти чистого продукта с температурой плавления 137—138°; после повторной кристаллизации из спирта температура плавления 137.8—138.4°C. По удалении всего нитротолуола выделилось еще 0.16 г более грязного продукта с температурой плавления 136—137°C. Общий выход составил 77.2% теории.

Мета-нитротолуол. 2.6 г м-нитротолуола (температура застывания +16°C) в 30 см³ эфира встряхивалось с амальгамой, в количестве 90 г; спустя 10 мин. реакция закончилась. Выделено 0.91 г белых кристаллов с температурой плавления 114.5—115.5°C; после повторной кристаллизации из спирта температура плавления 115.2—115.8°C. Добавочно получено еще 0.37 г продукта с температурой плавления 114—115°C. Общий выход равен 79.0% теории.

Пара-нитротолуол. К раствору 2.6 г п-нитротолуола в 30 см³ эфира прилито 90 г амальгамы. В течение 30—60 сек. процесс в основном был закончен, после чего для полноты отслоения ртути встряхивание продолжалось еще 1—2 мин.

В первой фракции получено 1.15 г белых кристаллов с температурой плавления 127—128°C; после повторной кристаллизации из спирта температура плавления стала 127.5—128.1°C. Добавочно выделено еще 0.1 г продукта с температурой плавления 126—127°C, так что общий выход составил 77.2% теории. Для определения количества бензойного ангидрида к фильтрату после выделения дибензоил-п-толилгидроксиламина добавлено 15 см³ бензола и 1.5 г анилина; получено 0.94 г бензанилида с температурой плавления 162—163°C.

Пара-хлорнитробензол. Взят раствор 6 г п-хлорнитробензола в 50 см³ эфира и амальгама в количестве 180 г, по окончании взаимодействия прибавлен раствор 5.8 г бензоилхлорида в 20 см³ эфира. На следующий день по испарении эфира п-хлорнитробензол удален отгонкой с водяным паром, и желтый смолистый остаток по удалении воды оставлен стоять. Через 2 суток выделившиеся кристаллы были отфильтрованы и промыты холодным спиртом, причем получено 0.95 г слегка окрашенного продукта с температурой плавления 84—85°C.

Смешанная проба с чистым дибензоил-п-хлорфенилгидроксиламином плавилась при $85-86^{\circ}\text{C}$. После перекристаллизации „сырого“ продукта из спирта температура плавления поднялась до $86-87^{\circ}\text{C}$.

Нитрозобензол. 0.56 г нитрозобензола, растворенного в 2.5 см^3 эфира, встряхивалось после охлаждения льдом с амальгамой в количестве 22.5 г. Реакция закончилась через 1—2 мин., но для полноты отслаивания ртути встряхивание продолжалось около 5 мин. По охлаждении прибора добавлен раствор 0.7 г бензоилхлорида в 25 см^3 эфира, причем зеленоватый цвет осадка изменился в серый, а зеленый эфирный раствор принял буроватую окраску.

Выделено 0.4 г кристаллов с температурой плавления $116-117^{\circ}\text{C}$; смешанная проба с дибензоил-фенилгидроксиламином депрессии не дала.

Выход „сырого“ дибензоил-фенилгидроксиламина— $51,6\%$ теории. По добавлении к фильтрату 5 см^3 бензола и 0.5 г анилина выделился бензанилид, количество которого составило 0.13 г, температура плавления $162-163^{\circ}\text{C}$.

Орто-нитрозотолуол. Охлажденный льдом раствор 1 г о-нитрозотолуола в 30 см^3 эфира встряхивался с амальгамой в количестве 45 г.

В основном взаимодействие произошло очень быстро, но для полноты смесь встряхивалась в течение нескольких минут. После обработки бензоилхлоридом выделено 1.2 г слабо окрашенных кристаллов с температурой плавления $135-136^{\circ}\text{C}$; смешанная проба с дибензоил-о-толилгидроксиламином депрессии не дала.

Выход сырого продукта— $74,1\%$ теории.

Мета-нитрозотолуол. 1.21 г м-нитрозотолуола растворено в 30 см^3 эфира и по охлаждении льдом встряхивалось с 44.8 г амальгамы. Спустя $1\frac{1}{2}$ мин. процесс закончился, и ртуть отслоилась. Получено 1.08 г дибензоил-м-толилгидроксиламина с температурой плавления $114-115^{\circ}\text{C}$.

Выход— 67% теории.

Пара-нитрозотолуол. 1.2 г п-нитрозотолуола в 30 см^3 эфира по охлаждении льдом встряхивалось с амальгамой в количестве 45 г в течение около $1\frac{1}{2}$ мин. Выделено 1.03 г дибензоил-п-толилгидроксиламина с температурой плавления $125,5-126,5^{\circ}\text{C}$.

Выход— $63,6\%$ теории.

Из фильтрата по обработке анилином выделено 0.2 г бензанилида с температурой плавления $162-163^{\circ}\text{C}$.

Выделение β -арилгидроксиламинов в свободном состоянии

в токе азота от водно-щелочного слоя. Затем в прибор вводился чистый эфир, при встряхивании с которым некоторое количество арилгидроксиламина переходило из щелочной части в эфирный раствор. Повторяя эту операцию 4—5 раз, удавалось почти нацело извлекать арилгидроксиламины из щелочных растворов. Эфир испарялся затем в вакууме, к остатку добавлялось несколько кубических сантиметров бензола, и раствор выливался на охлажденный петролейный эфир. Получавшиеся таким образом арилгидроксиламины были почти чистыми; они устанавливались по точкам плавления и по смешанным пробам с известными продуктами.

Количества арилгидроксиламинов, остававшиеся в фильтрах (в растворах петролейного эфира с бензолом), определялись при помощи азотнокислого серебра, для чего растворы эти встряхивались минут 20 с двойным избытком 2-процентного раствора азотносеребряной соли; металлическое серебро, выделившееся в виде беловатых блесков, отфильтровывалось, хорошо промывалось водой и спиртом и сжигалось вместе с фильтром. По весу серебра рассчитывалось количество арилгидроксиламина.

Нитробензол. Натриевое соединение получено было обычным образом взаимодействием 3.5 г раствора нитробензола в 45 см³ абс. эфира с амальгамой в количестве 180.2 г. По окончании реакции добавлялась ледяная вода в количестве 35 см³, и смесь подвергалась вышеуказанной обработке. Получено 0.56 г чистого фенилгидроксиламина. При окислении фильтрата азотнокислым серебром выделилось 0.18 г металлического серебра, что отвечает 0.091 г фенилгидроксиламина.

Орто-нитротолуол. Смесь, полученная в результате взаимодействия раствора 5 г о-нитротолуола в 50 см³ эфира с амальгамой натрия в количестве 180 г, разложена была 30 см³ ледяной воды. Выделено 0.53 г о-толилгидроксиламина с температурой плавления 40—41°C; смешанная проба его с чистым продуктом¹ (в отношениях 1:1) плавилась при 41—42°C. В фильтрате найдено еще 0.507 г о-толилгидроксиламина (0.89 г металлического серебра).

Мета-нитротолуол. Взято 5 г м-нитротолуола, 50 см³ эфира и 180.1 г амальгамы. Получено 0.8 г чистого м-толилгидроксиламина (температура плавления 68—69°C).

В фильтрате найдено 0.17 г того же продукта (0.3 металлического серебра).

Пара-нитротолуол. Взято 5.1 г п-нитротолуола, 50 см³ эфира и 180 г амальгамы. Выделено 0.745 г п-толилгидроксиламина с температурой плавления 92—93°C (т. е. почти чистый продукт). В фильтрате — 0.168 г п-толилгидроксиламина (0.295 г серебра).

¹ Как известно, Бамбергер и Ризинг (E. Bamberger, A. Rising, A, 316, 257, 1901) для чистого о-толилгидроксиламина дают 44°.

Орто-нитрозотолуол. 1.6 г о-нитрозотолуола, растворенного в 50 см³ эфира, обработано, как обычно, амальгамой в количестве 90 г. Выделено 0.42 г о-толилгидроксиламина с температурой плавления 40—41°C. В фильтрате еще 0.36 г продукта (выделилось 0.633 г серебра).

Обработка натриевых соединений нитро- и нитрозотел весьма разбавленной серной кислотой

Склянка с полученным натриевым соединением охлаждалась ледяной водой в слабом токе азота, и затем быстро приливалась весьма разбавленная серная кислота, охлажденная до 0°C в очень небольшом избытке. После встряхивания в течение нескольких секунд кислотный и эфирный (или бензольный) растворы отфильтровывались от ртути, все хорошо промывалось водой и бензолом и фильтрат встряхивался в колбе в течение около получаса с 2-, 3- процентным раствором азотнокислого серебра, взятым примерно в двойном избытке из расчета на ожидаемый арилгидроксиламин. Выделившееся серебро на следующий день отфильтровывалось и обрабатывалось по-предыдущему. Результаты сведены в следующую таблицу.

Название нитро- и нитрозосоединений	Количество в г			Выход арилгидроксиламин. в % теории
	Нитро- или нитрозосоединения	1/2 % амальгамы	Получ. серебра	
Нитробензол	1.5	90.1	0.833	79.1
о-нитротолуол	2.6	89.7	0.956	90.9
м-нитротолуол	2.6	90.0	0.90	85.3
п-нитротолуол	2.6	90.8	0.887	83.3
Нитрозобензол	0.75	55.0	0.31	24.0
о-нитрозотолуол	0.8	45.0	0.77	73.0
м-нитрозотолуол	0.62	40.0	0.25	26.7
п-нитрозотолуол	0.8	45.0	0.26	24.6

Действие натриевых соединений нитро- и нитрозотел на иные нитро- и нитрозопродукты

А. ОПЫТЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ НИТРОПРОДУКТОВ К НАТРИЕВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ НИТРОТЕЛ

Натриевое соединение м-нитротолуола и нитробензол. Натриевое соединение получено было взаимодействием раствора 3.0 г м-нитротолуола с 90 г полупроцентной амальгамы. По окончании реакции добавлено 10 г нитробензола в 30 см³ эфира, и смесь хорошо

встряхивалась в течение нескольких секунд. После часового стояния в прибор обычным образом вводилось 2.8 г бензоилхлорида в 20 см³ эфира; по окончании бензоилирования осадок поваренной соли имел сероватую окраску, а эфирный раствор — светложелтую. На следующий день эфирный раствор отделялся обычным образом от хлористого натра и ртути, и после удаления растворителя и части нитросоединений током сухого воздуха выделилось 0.7 г почти белых кристаллов, имевших протяженную точку плавления — 103—113°C.

Смешанная проба этого продукта с дибензоил-фенилгидроксиламином в отношении 1:1 плавилась при 112—116.5°C, а с дибензоил-м-толилгидроксиламином — при 101—106°C. Смесь чистых дибензоильных производных фенилгидроксиламина и м-толилгидроксиламина (в отношении 1:1) плавится протяженно в пределах 103—107°C.

После двухкратной кристаллизации из спирта из упомянутого количества (0.7 г) выделено было 0.4 г кристаллов с температурой плавления 115.5—117°C; смешанная проба этого продукта с дибензоил-фенилгидроксиламином плавилась при 115.5—118°C. После полного удаления нитросоединений была выделена II фракция смеси дибензоильных производных в количестве 0.22 г с температурой плавления 101—104°C.

Натриевое соединение нитробензола и м-нитротолуол. Взято 4 г нитробензола, 50 см³ эфира и 180.2 г амальгамы. К полученному натриевому соединению добавлено 10 г м-нитротолуола, растворенного в 15 см³ эфира. После часового стояния обычным образом введено 5.6 г бензоилхлорида в 15 см³ эфира. Выделено 1.53 г белых кристаллов с температурой плавления 105—108°C. Смешанная проба с дибензоил-м-толилгидроксиламином плавилась в пределах 106—109°C, а с дибензоил-фенилгидроксиламином — 103—105°C. После двухкратной кристаллизации из спирта получено 0.95 г продукта с температурой плавления 107—110°C. Смешанная проба с дибензоил-м-толилгидроксиламином плавилась в пределах 108—111°C, а с дибензоил-фенилгидроксиламином — 104—106.5°C.

После полного удаления нитросоединений продуванием воздуха выделилось еще 0.43 г смеси дибензоильных производных с температурой плавления 101—103°C.

Натриевое соединение м-нитротолуола и о-нитротолуол. Раствор 2.5 г м-нитротолуола в 25 см³ эфира обработан, как обычно, амальгамой, в количестве 90 г, после чего прибавлено 10 г о-нитротолуола в 20 см³ эфира; часа два спустя смесь дианатриевых производных превращена обычным образом в дибензоил-арилгидроксиламины. Выделено в I фракции 0.88 г продукта, плавившегося весьма протяженно, в пределах 108—126°C. Во II фракции получено 0.21 г с температурой плавления 107—110°C. После трехкратной кристаллизации I фракции из спирта получилось около 0.4 г кристаллов

с температурой плавления $133-135^{\circ}\text{C}$; смешанная проба с дибензоил-о-толилгидроксиламином (в отношении 1:1) плавилась при $134.5-136.5^{\circ}\text{C}$.

Б. ОПЫТЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ НИТРОЗО- И НИТРОПРОДУКТОВ К НАТРИЕВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ НИТРОЗОТЕЛ

Натриевое соединение нитрозобензола и м-нитрозотолуол. После получения натриевого соединения взаимодействием раствора 1.1 г нитрозобензола в 30 см^3 эфира с 44.7 г амальгамы был добавлен раствор 2 г м-нитрозотолуола в 35 см^3 эфира, и часа через два после этого смесь обработана обычным образом бензоилхлоридом. Эфирный раствор отделен от хлористого натра и ртути и эфир отогнан; продувание воздуха продолжалось затем до полного разложения нитрозосоединений, после чего смолистый остаток растворен в эфире. Отделив черный, нерастворившийся осадок фильтрованием и выпарив эфир, из остатка после продолжительного стояния (около суток) выделилось 0.48 г сероватых кристаллов; перекристаллизацией из спирта получено 0.35 г почти белого продукта с температурой плавления $106-108^{\circ}\text{C}$. Смешанная проба с дибензоил-м-толилгидроксиламином плавилась в пределах $107-109^{\circ}\text{C}$, а с дибензоил-фенилгидроксиламином — $102.5-104.5^{\circ}\text{C}$.

Натриевое соединение м-нитрозотолуола и нитрозобензол. Натриевое соединение получалось взаимодействием 1.1 г м-нитрозотолуола в 25 см^3 эфира с 45 г амальгамы, после чего добавлено 2 г нитрозобензола в 40 см^3 эфира и через два часа бензоилхлорид. Получено 0.42 г перекристаллизованного из спирта продукта с температурой плавления $107-109^{\circ}\text{C}$. Смешанная проба с дибензоил-фенилгидроксиламином плавилась при $108-110^{\circ}\text{C}$, а с дибензоил-м-толилгидроксиламином — при $103-105^{\circ}\text{C}$.

Натриевое соединение м-нитрозотолуола и о-нитрозотолуол. Взято 1.1 г м-нитрозотолуола в 25 см^3 эфира и 45 г амальгамы и затем добавлено 2 г о-нитрозотолуола в 40 см^3 эфира.

Выделено после бензоилирования 0.6 г загрязненного продукта; кристаллизацией из спирта получено было 0.48 г белых кристаллов с температурой плавления $107-109.5^{\circ}\text{C}$. Смешанная проба с дибензоил-м-толилгидроксиламином плавилась при $107-113^{\circ}\text{C}$, а с дибензоил-о-толилгидроксиламином — при $108-126^{\circ}$. Смешанная проба дибензоильных производных о- и м-толилгидроксиламинов в отношении 1:1 плавится в пределах $108-128^{\circ}\text{C}$.

Натриевое соединение м-нитрозотолуола и нитробензол. Взято 1.21 г м-нитрозотолуола в 30 см^3 эфира и 44.7 г амальгамы и после обычного взаимодействия добавлено 5 г нитробензола в 10 см^3 эфира. Через 1 час введен раствор 1.4 г бензоилхлорида в 10 см^3 эфира. Выделено 0.75 г сероватых кристаллов с температурой

плавления $114.3-115^{\circ}\text{C}$. Смешанная проба с дибензоил-м-толилгидроксиламином имела температуру плавления $114.5-115.2^{\circ}\text{C}$.

Натриевое соединение м-нитрозотолуола и о-нитротолуол. 0.6 г м-нитрозотолуола в 20 см³ эфира встряхивалось с 22 г амальгамы; к смеси добавлено было 3 г о-нитротолуола и затем через 1 час, как обычно, бензоилхлорид. Выделено 0.32 г дибензоил-м-толилгидроксиламина с температурой плавления $114-115^{\circ}\text{C}$.

В. ОПЫТЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ НИТРОЗОПРОДУКТОВ К НАТРИЕВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ НИТРОТЕЛ

Натриевое соединение о-нитротолуола и м-нитрозотолуол.

1. 2.5 г о-нитротолуола, растворенного в 30 см³ эфира, обрабатывалось амальгамой в количестве 90 г, и затем в течение 2—3 сек. введен охлажденный раствор 1.5 г м-нитрозотолуола и 3 г бензоилхлорида в 35 см³ эфира.

Выделено 2.13 г кристаллов с температурой плавления $114-115^{\circ}\text{C}$ и после полного удаления нитропродукта — еще 0.53 г дибензоил-м-толилгидроксиламина с температурой плавления $113.5-115^{\circ}\text{C}$.

К фильтрату после выделения II фракции добавлено 5 см³ бензола и 0.5 г анилина. Получилось 0.26 г бензанилида с температурой плавления $162.5-163.3^{\circ}\text{C}$.

2. К раствору 2.7 г о-нитротолуола в 25 см³ эфира добавлено 90 г амальгамы и затем раствор м-нитрозотолуола в количестве 1.25 г в 30 см³ эфира. После введения нитрозо-смесь сразу окрасилась в ярко-зеленый цвет. Час спустя обработано бензоилхлоридом, причем получилось 1.68 г дибензоил-м-толилгидроксиламина с температурой плавления $114-115^{\circ}\text{C}$; добавочно выделено еще 0.42 г того же продукта с температурой плавления $111-114^{\circ}\text{C}$.

Количество бензенилида равнялось 0.54 г.

Г. НАТРИЕВОЕ СОЕДИНЕНИЕ О-НИТРОТОЛУОЛА И О-НИТРОЗОТОЛУОЛА

1. Взято 2.6 г о-нитротолуола, 25 см³ эфира и 90 г амальгамы и затем добавлен раствор 1.21 г о-нитрозотолуола в 25 см³ эфира. Через час смесь была охлаждена льдом, и сразу прилит раствор 1.3 г серной кислоты в 45 см³ воды. Окисление азотосеребряной солью дало 1.736 г серебра, что соответствует 82.2% первоначально взятого натрия.

2. Взято 2.6 г о-нитротолуола, 25 см³ эфира и 90.4 г амальгамы. В течение 1—2 сек. введен раствор 1.21 г о-нитрозотолуола в 25 см³ эфира и тотчас же после этого раствор 1.3 г серной кислоты в 45 см³ воды. Получено 1.71 г металлического серебра, что отвечает 80.6% взятого натрия.

Д. ОПЫТЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НАТРИЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА С НИТРО- И НИТРОАНИЗОЛОМ

1. Взято 3 г нитробензола, растворенного в 50 см³ эфира, и 180 г амальгамы; после взаимодействия в прибор вводилось 10 г о-нитроанизола, растворенного в 20 см³ эфира, и еще через час 5.6 г бензоилхлорида в 20 см³ эфира. На следующий день светложелтый эфирный раствор отделен от поваренной соли и ртути, эфир отогнан при посредстве высокого дефлегматора для избежания потерь, а нитробензол вместе с частью о-нитроанизола отделены от нелетучей части перегонкой с водяным паром. Дестиллат обрабатывался слабой кислотой, нитросоединения полностью извлекались эфиром и фракционировались. Фракция до 270°C, в количестве около 7 г восстанавливалась чугунными опилками в присутствии хлористого аммония (12). Получившиеся амины освобождались от шлама перегонкой с водяным паром и выделялись из дестиллата эфиром; эфир удалялся по-предыдущему, к остатку добавлялось 15 см³ толуола и рассчитанное количество хлористого бензоила, и кипячением в течение 15—20 мин. амины превращались в соответствующие бензоильные производные (13). На следующий день бензанилид отфильтровывался и перекристаллизовывался из толуола. Получено 3.37 г бензанилида с температурой плавления 161—163° С, что соответствует 2.104 г нитробензола.¹

Для сравнения динатрий-фенилдигидроксиламин, приготовленный по-предыдущему взаимодействием 3 г нитробензола в 50 см³ эфира с амальгамой в количестве 180.3 г, обрабатывался сперва раствором 5.6 г бензоилхлорида в 20 см³ эфира, после чего к смеси добавлялось 10 г о-нитроанизола. Поступая в дальнейшем совершенно так же, как только что описано, было получено 5.1 г смеси нитропродуктов и 2.12 г бензанилида, что отвечает 1.323 г нитробензола.

2. Взято 3 г нитробензола в 50 см³ эфира и 178.8 г амальгамы. После получения натриевого соединения вводился раствор 2.06 г о-нитроанизола в 30 см³ бензола и спустя еще минут 20—5.7 бензоилхлорида в 20 см³ эфира. На следующий день темноокрашенный раствор по отделении от хлористого натра и ртути освобождался от эфира и большей части бензола так же, как в опыте 1, и нитробензол повторно перегонялся с водяным паром, причем нитроанизола не было обнаружено.

Полученный таким образом продукт был свободен также от азокси- и азобензолов. После восстановления и бензоилирования согласно опыту 1 выделено 4.09 г бензанилида с температурой плавления 162.6—163.3°C, что отвечает 2.553 г нитробензола.

¹ Значительная часть бензанилида остается в маточном растворе и не может быть выделена благодаря присутствию больших количеств бензоил-о-анизида.

Превращение арилгидроксиламинов в дибензоильные производные и последних в соответствующие N-монобензоил-арилгидроксиламины

Общий способ превращения β -арилгидроксиламинов в соответствующие дибензоильные производные состоял в следующем. К раствору 0.01 г мол. β -арилгидроксиламина в 20 см³ сухого эфира в атмосфере азота прибавлялось 5 см³ пиридина, смесь хорошо охлаждалась, и затем мало по малу вводился раствор 2.85 г бензоилхлорида в 40 см³ эфира. Часа два спустя смесь встряхивалась с холодной водой, эфирный раствор обрабатывался избытком разбавленной соляной кислоты и снова промывался водой, после чего эфир отгонялся.

Кристаллы бензоильного производного отфильтровывались и промывались спиртом, причем получался чистый продукт; добавочно выделялось еще небольшое количество несколько загрязненного продукта перекристаллизовавшегося из спирта.

Все полученные продукты легко растворимы в горячем спирте (труднее других растворяется дибензоил-о-толилгидроксиламин), эфире и бензоле, трудно растворимы в петролейном эфире, почти не растворяются в холодной воде.

С хлорным железом они не дают цветной реакции (см. ниже).

При обработке дибензоил-арилгидроксиламинов растворами едкого натра в метиловом или этиловом спирте на холоду тотчас же появлялся характерный запах эфиров бензойной кислоты и кристаллы дибензоильных производных мало по малу растворялись. По разбавлении водой получались прозрачные, иногда опалесцирующие растворы и при подкислении выпадали монобензоильные производные. При новом бензоилировании хлористым бензоилом в присутствии пиридина получившихся „сырых“ продуктов, они превращались в дибензоил-арилгидроксиламины с хорошими выходами.

Все полученные монобензоильные производные по свойствам своим сходны с известным уже N-монобензоил-фенилгидроксиламином (14). Они очень легко растворимы в слабой щелочи, спирте, эфире и бензоле, растворяются также в горячей воде, плохо растворимы в холодной воде и петролейном эфире; от прибавления хлорного железа к их водно-спиртовым растворам образуются кирпичного цвета осадки, растворяющиеся в небольшом избытке хлорного железа с лиловой окраской.

Анализ всех нижеописываемых соединений на азот выполнен по методу Кничча.

Дибензоил-фенилгидроксиламин был получен с выходом 91.3% теории с температурой плавления 118—118.8°C.

Вычислено: N-4.41. Найдено: N-4.36.

Температура плавления N-монобензоил-фенилгидроксила-

мина, перекристаллизованного из воды и затем из смеси бензола с петролейным эфиром, $-121-122^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-6.57. Найдено: N-6.51.

Дибензоил-о-толилгидроксиламин получен с выходом 71% теории, температура плавления $137-138^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-4.23. Найдено: N-4.10.

Температура плавления N-монобензоил-о-толилгидроксиламина, перекристаллизованного из смеси бензола с петролейным эфиром, $-107-108^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-6.17. Найдено: N-6.07.

Дибензоил-м-толилгидроксиламин получен с выходом 92,1% теории, температура плавления $114.5-115.5^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-4.23. Найдено: N-4.19.

1.5 г продукта было превращено в монобензоильное производное, имевшее вид полужидкой смолы, и затем снова пробензоилировано. Получилось 1.11 г дибензоил-м-толилгидроксиламина.

Дибензоил-п-толилгидроксиламин получен с выходом 91,2% теории, с температурой плавления $127-127.8^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-4.23. Найдено: N-4.12.

Температура плавления N-монобензоил-п-толилгидроксиламина, перекристаллизованного из воды и затем из смеси бензола с петролейным эфиром, $-109-110^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-6.17. Найдено: N-6.09.

Дибензоил-п-хлор-фенилгидроксиламин получен с выходом 86,7% теории, температура плавления продукта, перекристаллизованного из спирта, равнялась $86-87^{\circ}\text{C}$.

Вычислено: N-3.98. Найдено: N-3.94.

N-монобензоил-п-хлор-фенилгидроксиламин имеет температуру плавления около 157°C (плавится с разложением).

Вычислено: N-5.66. Найдено: N-5.56.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей.
Москва.

ЛИТЕРАТУРА

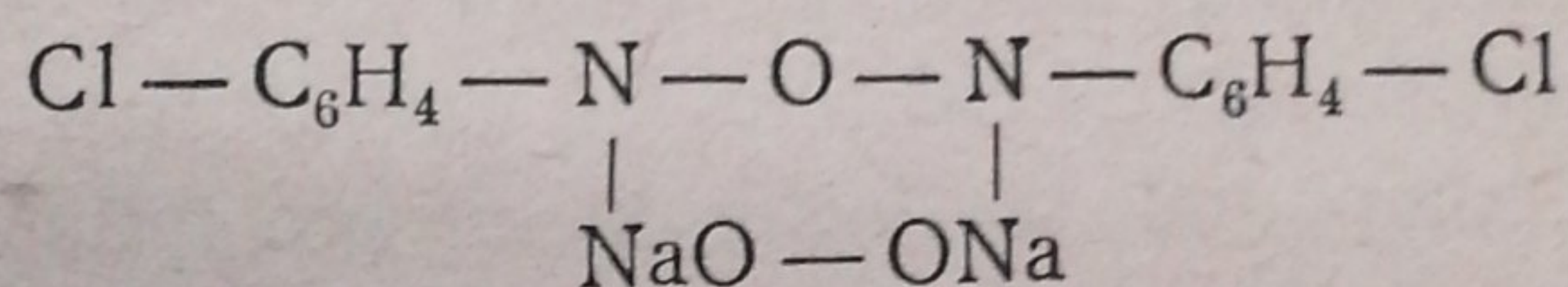
1. A. W. Hofmann u. A. Geuyer, Ber., 5 915, 1872.
2. W. Löb, Ber., 30, 1572, 1897.
3. J. Schmidt, Ber., 32, 2911, 1899.
4. J. Schmidt, *ibid.*, 2919.
5. E. Bachmann, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 770; 1179, 1933.
6. E. Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. (2), 56, 71, 87, 1897.
7. G. Ciamicianu. P. Silber, Ber. 38, 1182, 1183, 1905.
8. E. Bamberger, Ber. 52, 1117, 1919.

11. Meldola, Journ. Chem. Soc. **69**, 13, 1896; W. L ö b, ZS. El. Chem., **3**, 44, 1896.
12. В. О. Лукашевич, М. А. Ворошилова, Доклады Акад. Наук СССР, **2**, 394, 1935.
13. В. О. Лукашевич, Анилинокрасочная промышл., **5**, 193, 1935.
14. Вескманн, Journ. f. prakt. Chem. (2), **55**, 715, 1897; E. Bamberger, Ber. **52**, 1111, 1117, 1919.

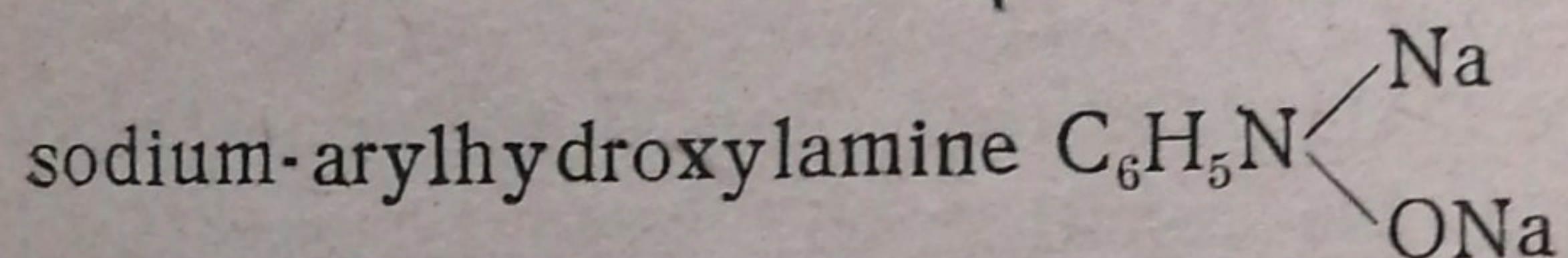
V. LUKAŠEVIČ. THE ACTION OF SODIUM ON AROMATIC NITRO- AND NITROSOCOMPOUNDS

SUMMARY

It has been supposed up to the present that, under the action of sodium on the form of small particles or a thin wire, aromatic nitro-compounds become partly decomposed through losing part of their oxygen. According to the data of Hofmann and Heiger, the resulting Na-compound of *n*-chloronitrobenzene thereupon has the following structure:



According to Schmidt's data the Na-compound of nitrobenzene is a



We have found that the production of sodium compounds of nitroso-bodies is very considerably simplified and accelerated if liquid sodium amalgam is used for this. This method has also made it possible to obtain new sodium compounds of nitro-bodies. If we accept Schmidt's data, we shall have to assume that the Na-compounds of nitro- and nitroso-bodies are identical, as in the first case the reaction follows equation (1) according to Schmidt's assumptions, and in the second case it most probably follows scheme (2).

A study of the products of interaction between Na-compounds of nitro- and nitroso-bodies and benzoyl chloride, or water, or diluted sulphuric acid has shown these Na-compounds to be identical.

On treating Na-compounds of nitro- and nitroso-bodies with benzoyl chloride the same α , β -dibenzoyl-arylhydroxylamines are obtained with yields ranging from 63.6 to 79% of the theoretical value. Besides, dibenzoyl-arylhydroxylamines, benzoic anhydride is also obtained. The yields of the latter in the case of nitro-compounds exceed 95% of the theoretical assuming that it is obtained from Na_2O in accordance with equation (1).

Further, on decomposing Na-compounds of nitro-bodies or of their corresponding nitroso-products with water or diluted acid, corresponding β -arylhydroxylamines are obtained. The yields of the latter in the case

of Na-compounds of nitro-bodies vary, as a rule, from 80 to 90% of the theoretical, while in the case of Na-compounds of nitroso-bodies the yields of β -arylhydroxylamines are small, due to the reaction of a zoxy-combination; only in case of *o*-nitrosotoluene a 75% yield of *o*-tolylhydroxylamine was obtained. Quite a different conclusion is to be arrived at, if the action of Na-compounds of nitro- and nitroso-bodies on other nitro- and nitroso-products be considered. We have found that, if a foreign nitroso-product be added to a Na-compound of any nitro-body, there occurs the reaction represented by equation [3], *i. e.* the sodium is divided between both the nitro-compounds.

The reaction between the Na-compound of any nitroso-compound and a foreign nitro-body proceeds in a similar manner, as shown in equation [4]. But if a foreign nitroso-compound be added to the Na-compound of a nitroso-body, no reaction occurs.

If, on the contrary, a quantity of any nitroso-compounds equivalent to the quantity of sodium taken be added to the Na-compound of a nitro-body, this nitroso-compound fixes all the sodium originally used for treating the nitro-compound, the latter being precipitated in a free state. Equation [5] represents the course of the reaction.

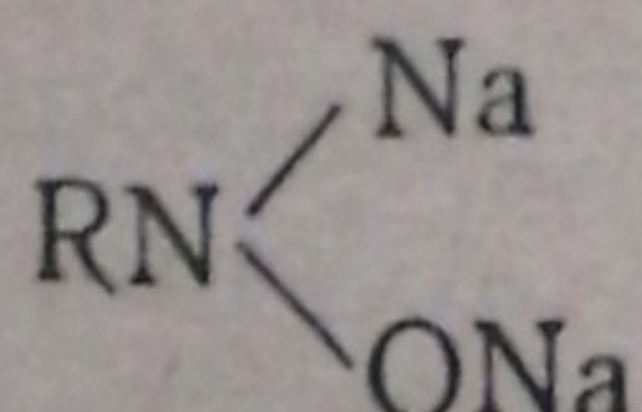
In a general case, the oxidation-reduction process occurring according to [3], [4] and [5] may be represented by [6].

If compound *A* is considerably more saturated than *B* the equilibrium will be shifted to the right, and the reaction will become practically irreversible.

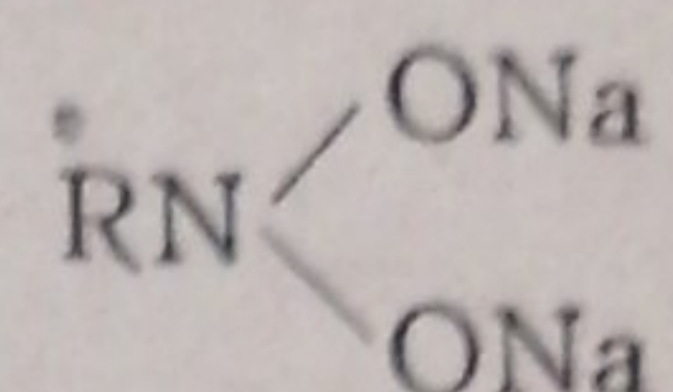
In order to demonstrate these processes, the mixtures were, after the introduction of foreign nitro- or nitroso-compounds, treated with benzoyl chloride, and the resulting α , β -dibenzoyl-arylhydroxylamines were separated by crystallization, dibenzoyl derivatives corresponding to the nitro- or nitroso-bodies being isolated in general cases.

When nitroso-products were added to Na-compounds of nitro-bodies, pure dibenzoyl-arylhydroxylamines were produced which corresponded to the nitroso-bodies introduced, the amounts of products isolated sometimes exceeding 80% of the theoretically possible in terms of the total quantity of sodium originally taken for treating the nitro-compounds.

These experiments prove that the interaction between sodium and nitro-compounds cannot proceed according the scheme [1], as suggested by Schmidt, for in that case half of the sodium taken would combine with oxygen as Na_2O , *i. e.* in an inactive form. It is thus obvious that the structure of Na-compounds of nitro-bodies cannot be represented by formula

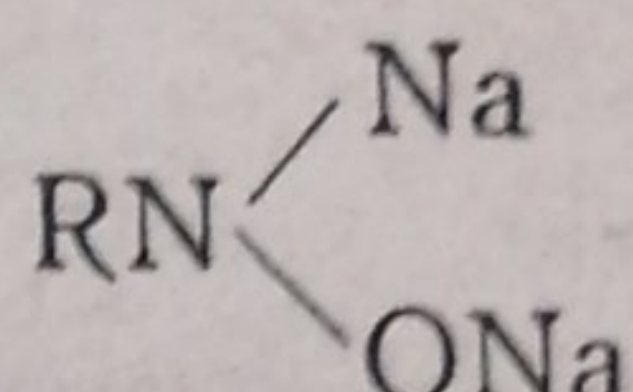


On the basis of the above, the formula for Na-compounds of nitro-bodies should meet two fundamental requirements: first, all the sodium taken for treating the nitro-products must enter into the molecules of their Na-compounds, and, secondly, the molecules of the nitro-compounds should remain unchanged after the elimination of sodium. Thus, experimental data seem to point to the following structure formula:



i. e. Na-compounds of nitro-products correspond to the hypothetical aryl-dihydroxylamines or dioxyamines. Interaction between sodium and nitro-bodies proceeds according to scheme [7]. Na-compounds of nitroso-bodies result from the combination of a metal with molecules of nitro-compounds.

Their problem structure is



The mechanism of the action of benzoyl chloride on Na-compounds of nitro-bodies is to be explained as follows. The treatment of disodium compound with benzoyl chloride results in the formation of a corresponding dibenzoyl derivative which immediately decomposes with the separation of benzoic anhydride and the formation of a nitroso-body according to scheme [8]. The obtained nitroso-compound immediately reacts with the molecule of the still undecomposed Na-compounds of the nitro-body according to scheme [9].

Lastly, the resulting disodium-arylhydroxylamine reacts according to scheme [10].

The summation of equations [8], [9] and [10] gives equation [11].

In order to convince oneself of the accuracy of these conclusions, it was necessary to get a clear understanding of the rate of interaction between nitroso-compounds and Na-compounds of nitro-bodies. We succeeded in experimentally establishing that these rates are much greater than those of the interaction between benzoyl chloride and Na-compounds of nitro-bodies which shows the proposed explanation to be correct. When treating Na-compounds of nitro-bodies with diluted acids or water, the reaction proceeds in a similar way, with the formation of „arylhydroxylamines“ or „dioxyamines“, which immediately decompose, yielding nitroso-compounds. The latter immediately react upon the as yet undecomposed Na-compounds of nitro-bodies. The whole process is represented by equation [12].

The existence of disodium-aryldihydroxylamines, which are the primary products of the action of sodium on nitro-bodies, as well as mechanism of their transformations set forth above, confirm the assumption to the effect that in reduction by hydrogen arylhydroxylamines are the primary products of the transformations of nitro-compounds. Nitroso-compounds should be regarded as the products of dehydration of aryldihydroxylamines, and not as the products of reduction of nitro-bodies.

Л. С. ДЕДУСЕНКО

О ЦИКЛОПЕНТАДИЕНЕ В БЕНЗИНЕ ПИРОЛИЗА
НЕФТЕПРОДУКТОВ

Разработан способ определения циклопентадиена в крекинг-бензине при помощи малеинового ангидрида. Количественное определение циклопентадиена производилось по весу образовавшегося кристаллического продукта. Установлено содержание циклопентадиена в различных фракциях бензина при варьирующей продолжительности реакции. По данным опытов наибольшее накопление циклопентадиена — до 2.2% — оказалось во фракции 30—35°C.

Изменчивость бензина пиролиза заставляла предполагать в нем значительное количество циклопентадиена.

Проф. К. А. Красусским было предложено исследовать бензин пиролиза нефтепродуктов на присутствие в нем циклопентадиена методом малеинового ангидрида.

По данным Diels (1), реакция диэтиленовых углеводородов — $C=C-C=C$ — с малеиновым ангидридом протекает легко, хотя и с различной скоростью для отдельных углеводородов.

По данным Birtch и Scott (2), Warren (3), реакция малеинового ангидрида с изопреном, пипериленом и некоторыми другими сопровождается одновременно идущим процессом полимеризации, особенно при наличии смесей (4, 5).

Циклопентадиен и в смесях легко и чисто реагирует с малеиновым ангидридом, что позволяло ожидать легкого его выделения.

Для исследования был взят бензин пиролиза крекинг полимеров и керосиновых дистиллатов. (Пиролиз проводился в печах Пиккеринга при температуре 760°C.) Удельный вес бензина после промывки щелочью, водой и сушки поташем 0.785 при 15°C. Перегонкой отделена фракция 20—60°.

Полученная фракция 20—60°, последующей двухкратной перегонкой разделена на 5-градусные фракции.

На содержание циклопентадиена исследовались узкие 5° фракции и фракция 20—60°. Все отогнанные фракции бензина при взбалтывании с

малеиновым ангидридом давали кристаллический продукт, после двух перекристаллизаций из бензина (температура кипения $40-80^\circ$) плавящийся при $163-164^\circ\text{C}$. Выдержанный в эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса продукт подвергался анализу.

При сжигении 0.5306 г вещества дали:

H_2O — 0.2379 г., CO_2 — 1.2816 г.;

H — 4.98%, C — 66.07%.

Для ангидрида $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ нужно C — 65.85%, H — 4.88%.

Полученный ангидрид кипячением с водой переводился в кислоту, выпадавшие при стоянии кристаллы плавилась при $173-174^\circ\text{C}$.

По Diels, цис-эндометилен: 3.6- Δ^4 -тетра-гидрофталевая кислота после нескольких перекристаллизаций из кипящей воды плавится при $177-179^\circ\text{C}$, причем температура плавления зависит от способа нагревания вследствие идущего образования ангидрида.

Предварительные опыты, имевшие целью обнаружить наличие циклопентадиена и установить количество малеинового ангидрида, дающего кристаллический продукт в отдельных фракциях, проводились следующим образом: в колбочку 50 см³ с длинной шейкой вводилось 0.2 г свежеперегнанного, мелко измельченного малеинового ангидрида, к нему прибавлялось 10 см³ исследуемой фракции, колбочка закрывалась хорошо отжатой пробкой, заливалась коллодием и содержимое колбы непрерывно, но не энергично перебалтывалось. При сильном встряхивании реакция протекает бурно и проследить растворение малеинового ангидрида до конца не удается.

По растворении малеинового ангидрида и выпадении продукта реакции бензин после стояния в течение 2—3 час. охлаждался, сливался с плотно осевшего осадка, и вновь обрабатывался свежим малеиновым ангидридом. Обработка последним продолжалась до прекращения выделения кристаллического осадка. Данные предварительных опытов сведены в табл. 1.

Продукт реакции опытов 1 и 8 при перекристаллизации оставлял смолообразные, нерастворявшиеся в бензине комочки, что указывает на наличие в нем полимеров и объясняет низкую температуру плавления, полученного вещества.

В опытах 9 и 10 введение большого количества малеинового ангидрида вызывает образование полимеров, характер продукта полусмолообразный, температура плавления, кроме того, снижается избытком не прореагировавшего малеинового ангидрида, что подтвердилось обработкой холодной водой, в которой растворяется малеиновый ангидрид, а продукт реакции остается без изменения.

Количественное определение циклопентадиена производилось по весу выпавшего кристаллического осадка в тех же условиях, что и предварительные опыты, с той только разницей, что малеиновый ангидрид вводился после взвешивания бензина, так как при стоянии

Таблица 1

№ опытов	Фракции бензина в °C	Колич. бензина в см ³	Колич. малеин. ангидр. в г	Продолж. реакции в часах	Выход крист. продукта в г	Температура плавления кристал. продукта в °C	Колич. малеин. ангидр. введен. 2-й раз в г	Выход крист. продукта в г	Температура плавления кристал. продукта в °C	Колич. малеин. ангидр. введен. 3-й раз в г	Колич. получ. кристал. прод.
1	до 25	10	0.3	2	0.5400	98—143	0.1	0.0	—	—	—
2	25—30	10	0.2	2.5	0.2800	158—160	0.1	0.1600	149—152	0.1	0.0
3	30—35	10	0.3	2	0.3964	147—152	0.1	0.1690	146—152	0.05	0.0
4	35—40	10	0.3	3	0.4116	148—158	0.1	0.0748	140	0.05	0.0
5	40—45	10	0.2	2.5	0.2596	147	0.1	0.1583	148—153	0.1	0.0
6	45—50	10	0.2	2	0.2645	158	0.1	0.025	142	0.1	0.0
7	50—55	10	0.2	3	0.1282	140—152	0.1	0.0	—	—	—
8	55—60	10	0.2	3	0.0944	89—99	0.1	0.0	—	—	—
9	25—30	10	0.6	2	0.7562	72	0.1	0.0	—	—	—
10	30—35	10	0.6	2	0.7830	82—96	0.1	0.0	—	—	—
11	20—60	10	0.2	2.5	0.2764	152—154	0.1	0.1394	149	0.1	0.0
12	20—60	20	0.4	3	0.5409	152	0.2	0.2367	142	0.2	0.0
13	20—60	20	0.4	2	0.5494	156	0.2	0.1480	150	0.2	0.0

Примечание. При обработке малеиновым ангидридом в 3-й раз реакционная смесь оставалась стоять 10—20 час. Навеска малеинового ангидрида бралась с точностью до 0.01 г.

малеинового ангидрида с бензином на весах он успевал расплываться и приставать к стенкам колбы, что затрудняло наблюдение за его растворением.

Прореагировавший бензин фильтровался, а колба с кристаллическим осадком оставалась в эксикаторе над CaCl_2 и парафином до постоянного веса.

Продолжительность реакции 6—7 час., дальнейшее стояние реакционной смеси существенно не отражалось на результатах анализа. Тщательное охлаждение бензина производилось перед введением в колбу малеинового ангидрида и перед фильтрованием бензина. Полнота выделения цикlopентадиена проверялась малеиновым ангидридом.

Результаты анализа сведены в табл. 2.

Наибольшее накопление цикlopентадиена по данным опытов наблюдалось во фракциях 30—35° и 35—40°, во фракциях 50—60° содержание его незначительно. После трехмесячного стояния исследуемого бензина в нем вновь определялся цикlopентадиен. Перед определением фракции вновь перегонялись. Метод определения по

Таблица 2

№ опыта	Фракция бензина в °С	Колич. бензина в г	Колич. малеиногидр. в г	Продолж. реакции в часах	Вес выпавш. осадка в г	Температура плавления выпавш. осадка в °С	Температура плавления после 1-й перекристал. в °С	Колич. циклопентадиена в %
1	25—30	6.6408	0.3027	6.5	0.4250	149—152	—	2.57
2	25—30	6.6610	0.3104	6.0	0.4454	145	161—162	2.69
3	30—35	6.7200	0.4084	5.5	0.5654	147—152	—	3.38
4	30—35	6.5042	0.4056	6.0	0.5159	143	160—161	3.18
5	35—40	6.1070	0.4106	7.0	0.5008	146—152	—	3.30
6	35—40	6.4230	0.4072	10.0	0.5632	153—157	—	3.52
7	40—45	6.8910	0.3062	6.0	0.4443	153—157	—	2.59
8	45—50	6.9800	0.3008	6.0	0.1835	155—160	—	1.69
9	50—55	7.0602	0.2028	6.5	0.1282	149	153—160	0.72
10	55—60	7.1404	0.1988	5.5	0.0944	95—97	154	0.37
11	20—60	6.9300	0.3017	6.0	0.3858	142—156	—	2.23
12	20—60	13.7316	0.6090	5.5	0.6974	150	—	2.04

привесу заимствован у Краузе (6). Условия опытов несколько отличаются: они те же, что и при определении циклопентадиена по выпавшему осадку, но бензин не отфильтровывался, а отгонялся в вакууме при комнатной температуре.

Отмечено, что в отводную трубочку действительно могут попадать кристаллические продукты, но только в том случае, если разряжение дается сразу значительное, если же отгонку легких жидких частей вести при очень малом разряжении, а потом доводить вакуум до 30—35 мм, то улетучивания кристаллического продукта не наблюдается. Вакуум-отгонка производилась до постоянного веса реакционной колбы. По привесу к колбе + малеиновый ангидрид высчитывался процент связанного циклопентадиена. Данные опытов сведены в табл. 3.

В бензине, простоявшем 3 месяца, естественно было ожидать понижение содержания циклопентадиена, однако, метод определения по привесу дал результаты обратные. Объяснение этому надо искать в характере вещества, остающегося в колбе после отгонки в вакууме непрореагировавшего бензина, и в его температуре плавления, которые указывают на значительную примесь жидких полимеров.

Опыты определения по выпавшему осадку, проведенные параллельно (опыты 3 и 6), дают снижение процента содержания циклопентадиена по сравнению с данными табл. 2, относящимися к тем же самым фракциям (опыты 1, 2, 3 и 4).

Таблица 3

№ опыта	Фракция бензина в °C	Навеска бензина в г	Навеска малеин. ангидр. в г	Продолж. реакции в часах	Привес в г	Колич. выпав. осадка в г	Температура плавления кристал. продукт. в °C	Температура плавления после перекр. в °C	Количество цикlopentadiена в %	Характер осадка после отгонки непрореагировавшего бензина
1	25—30	6.0102	0.3031	6.0	0.1357	—	82	156	2.25	Мокрый
2	25—30	6.0728	0.3038	5.5	0.1506	—	—	—	2.64	"
3	25—30	3.5123	0.1538	12	—	0.1643	136	—	1.88	Сухой
4	30—35	6.3118	0.3130	12	0.2128	—	105	—	3.37	Мокрый
5	30—35	6.2568	0.3020	6	0.2030	—	—	—	3.24	"
6	30—35	5.7632	0.3014	5.5	—	0.4697	135	—	3.06	Сухой
7	35—40	6.3230	0.3101	6.0	0.2295	—	118	—	3.62	Мокрый
8	40—45	6.7639	0.3058	6.0	0.2153	—	—	—	3.18	"
9	40—45	6.5754	0.3133	7.0	0.2061	—	94	140	3.13	"
10	20—60	6.3126	0.2084	5.5	0.2470	—	105—125	—	3.90	"
11	23—60	6.3841	0.3105	6.0	0.2294	—	124	—	3.59	Мокрый

Выводы

1. Циклопентадиен содержится в бензине пиролиза (фракция 20—60°) до 2.2%.

2. Выделение циклопентадиена малеиновым ангидридом не требует фракционировки бензина.

3. Количественное определение циклопентадиена целесообразнее вести по весу образовавшегося кристаллического продукта отфильтровыванием его от непрореагировавшего бензина, так как получающийся чистый продукт легко идентифицируется.

4. Определение по привесу дает преувеличенный процент содержания циклопентадиена, так как вместе с образующимся ангидридом остаются и жидкие полимеры.

Приношу глубокую благодарность проф. К. А. Красусскому за советы и указания в работе.

В очистке и фракционировке бензина и получении малеинового ангидрида из фурфурола принимала участие лаборантка Н. А. Тер-Петросова.

Химическая лаборатория Закпромакадемии
по сектору химии Азербайджанского филиала.
Академия Наук СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Diels u. Alder, A., 460, 98, 1928; A., 470, 62, 101, 1929.
2. Birtcha. Scott, Ind. and Eng. Chem., 24, 49, 1932.
3. J. C. S., 3223, 1931.
4. Лебедев и Слободин, Ж. О. Х., IV, вып. 1.
5. Краузе В., Синт. кауч., №303, 1934.
6. Там же.

L. DEDUSENKO. CYCLOPENTADIEN IM BENZIN BEI PYROLYSE DER NAPHTAPRODUKTE

ZUSAMMENFASSUNG

Die Veränderlichkeit des Pyrolyse-Benzins führte zur Vermutung, dass es beträchtliche Mengen von Cyclopentadien enthält. Zur Untersuchung wurde das bei der Pyrolyse von Cracking-Polymeren und Petroleumdestillaten erhaltene Benzin benutzt (in Pikkering-Öfen bei 760°C).

Aus der durchgeführten Arbeit lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Gehalt des Cyclopentadiens im Pyrolyse-Benzin erreicht 2.2% (Fraktion 20—60°).
2. Die Ausscheidung von Cyclopentadien durch Maleinsäure-Anhydrid erfordert keine Fraktionierung des Benzins.
3. Die quantitative Bestimmung von Cyclopentadien wird zweckmäßiger nach dem Gewicht des gebildeten krystallinischen Produktes, welches von nicht reagierten Benzin abfiltriert wird, durchgeführt; das gewonnene Produkt ist rein und wird leicht identifiziert.

Die Bestimmung nach Zugewicht ergibt einen vergrößerten Prozentgehalt von Cyclopentadien, denn im gebildeten Anhydrid bleiben auch die flüssigen Polymere.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Л. М. СМОРГОНСКИЙ

РЕАКЦИИ ЭФИРАТОВ ХЛОРНОГО ОЛОВА и ЧЕТЫРЕХ-ХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Работа посвящена изучению реакции между эфирными комплексами хлорного олова и четыреххлористого титана с тионилхлоридом и хлористой серой. Доказано, что при этой реакции эфиры распадаются с образованием хлористого алкила. При этом на примере с диэтиловым эфиром установлено, что в случае алифатических эфиров в реакцию вступают оба радикала эфира, так что для этого типа эфиров суммарное уравнение процесса имеет следующий вид: $R-O-R + SOCl_2 = 2RCl + SO_2$. На примере с фенолом показано, что и жирноароматические эфиры при действии тионилхлорида в присутствии $SnCl_4$ и $TiCl_4$ отщепляют жирный радикал в виде галоидного алкила.

Действие на эфиры тионилхлорида

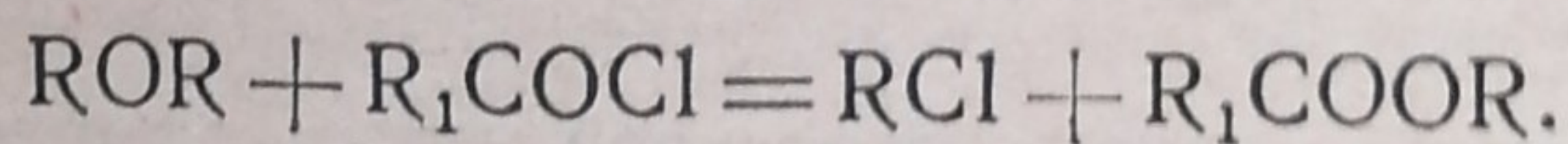
Н. С. Цонев (1), первый, точно установивший состав эфиратов хлорного олова, показал также, что некоторые из них при распаде в бензоле или толуоле образуют соответствующие алкильные замещенные бензола.

Основываясь на этих наблюдениях Цонева, один из нас и Г. Л. Стадников (2) изучили распад эфирата бензгидрилэтилового эфира в бензоле и тиофене и нашли, что и в этих случаях происходит замещение водорода бензольного, соответственно—тиофенового ядра на алкильные остатки.

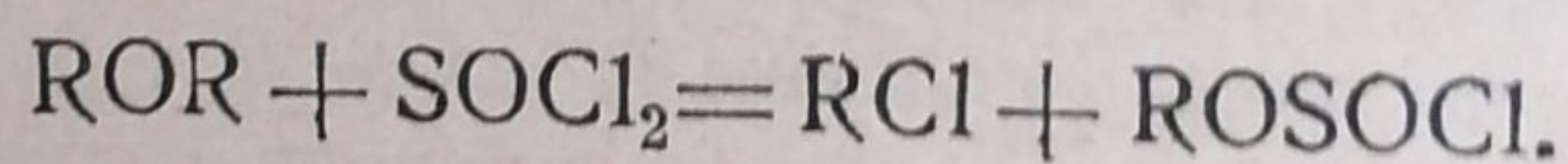
Наконец, Г. Л. Стадников и Л. И. Каштанов (3) показали, что эфиры четыреххлористого титана способны к таким же превращениям, как и эфиры хлорного олова.

Все эти данные говорят за то, что эфирные комплексы в противовес самим эфирам являются довольно реакционноспособными соединениями. Это соображение побудило нас предпринять исследование отношения эфиратов хлорного олова и четыреххлористого титана к различным реагентам. В настоящий момент мы можем сообщить некоторые данные о реакции между этими комплексами и тионилхлоридом, а также хлористой (полухлористой— S_2Cl_2) серой.

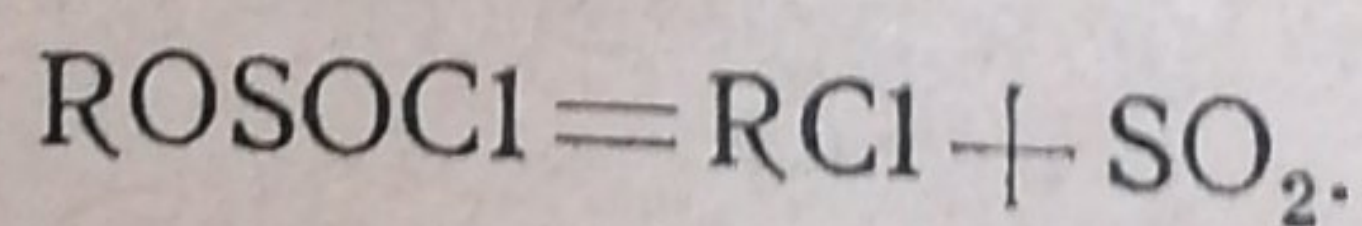
Реакция хлорангидридов органических кислот с эфирами в присутствии хлористого цинка была изучена М. Descudé (4), а в присутствии хлорного железа Е. Wedekind и J. Haeussermann (5). В новейшее время мы имеем ряд обстоятельных работ (6), посвященных изучению этой реакции. Весьма обширный экспериментальный материал по вопросу о расщеплении диэтилового эфира, в частности в присутствии хлорного олова и четыреххлористого титана, а также обсуждение механизма реакции мы находим в работе Н. Meerwein и Н. Maier-Hüser (7). Во всех исследованных случаях было найдено, что в присутствии хлористого цинка, хлорного олова и т. п. простые алифатические эфиры взаимодействуют с хлорангидридами органических кислот согласно следующей схеме:



По аналогии с этим можно было бы ожидать, что тионилхлорид в присутствии хлорного олова или четыреххлористого титана будет реагировать следующим образом:



Образующийся при реакции эфир хлорсульфиновой кислоты при нагревании должен был бы разлагаться (8):



Таким образом одна молекула эфира должна была бы дать две молекулы галоидного алкила.

В итоге реакция выражалась бы в том, что кислород эфира шел бы на образование сернистого ангидрида, а в образовании галоидного алкила участвовал бы не один радикал, как при действии хлорангидридов органических кислот, а оба радикала.

Отношение эфирных комплексов хлорного олова и четыреххлористого титана к тионилхлориду нами изучалось на следующих эфирах: диэтиловом, диизоамиловом, этилпропиловом, бензилэтиловом, а также фенилэтиловом. Реакция между этими эфирами и тионилхлоридом в присутствии SnCl_4 и TiCl_4 , наступающая уже при незначительном нагревании на водяной бане, протекает весьма энергично.

Во всех случаях было констатировано образование сернистого ангидрида и галоидного алкила.

При реакции с диэтиловым эфиром в присутствии SnCl_4 из каждого моля эфира образуется 1.5 моля хлористого этила. Это можно расценить как факт, подтверждающий указанное предположение о механизме реакции по крайней мере в отношении алифатических эфиров. Изоамиловый эфир дает хлористый изоамил.

Однако в этом случае помимо реакции, приводящей к образованию хлористого изоамила, идет еще побочная реакция, о чем свидетельствует выделение хлористого водорода и, кроме того, присутствие в продуктах реакции содержащего серу вещества.

С этилпропиловым эфиром было констатировано образование хлористого этила. Вследствие недостатка эфира исследование не было доведено до конца.

При реакции с бензилэтиловым эфиром также образуется хлористый этил. Наряду с этим происходит весьма энергичное выделение хлористого водорода; в числе продуктов реакции, кроме того, находится аморфное вещество, не содержащее серы и галоида. По свойствам оно весьма сходно с описанным Цоневым (1) углеводородом, образующимся при самопроизвольном распаде эфирата бензилэтилового эфира.

При реакции между фенолом и тионилхлоридом в присутствии SnCl_4 или TiCl_4 , протекающей весьма энергично уже на холоду, наблюдается обильное выделение хлористого водорода и сернистого ангидрида. Однако наряду с этим, как это нам удалось совершенно отчетливо установить, образуется хлористый этил. В числе продуктов реакции, кроме того, находится содержащий серу растворимый в щелочи продукт. Образование этого последнего, а также хлористого этила достойно внимания в том отношении, что при действии на фенол хлорангидридов и ангидридов кислот в присутствии SnCl_4 или TiCl_4 и других катализаторов наблюдалось лишь образование кетонов (7).¹

В заключение мы можем сообщить, что реакция, подобная той, которая происходит между тионилхлоридом и эфирными комплексами SnCl_4 и TiCl_4 , нами наблюдалась также и при взаимодействии между этими последними и хлористой серой. Как это видно из нижеописываемого предварительного опыта, при взаимодействии хлористой серы с диэтиловым эфиром в присутствии хлорного олова образуются хлористый этил, сернистый газ и сера. Исследование продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтиловый эфир

Опыты с четыреххлористым титаном

3.7 г эфира (1 моль) смешаны с 7 см³ (2 моля) тионилхлорида.¹ К смеси при охлаждении льдом по каплям прибавлено 9.4 г (1 моль) четыреххлористого титана. При этом тотчас же выпал эфират в виде

¹ Необходимый для реакции тионилхлорид был очищен по Н. Мейеру перегонкой над хинолином и затем над воском.

окрашенного в желтый цвет осадка. Жидкость над осадком окрасилась в желтый цвет. Смесь нагревалась на водяной бане. Около 70° (термометр в жидкости) началось выделение газа, протекавшее далее весьма энергично. Жидкость постепенно темнела и осадок исчезал. Газ пропускался последовательно через серную кислоту, две склянки с 20%-ной щелочью, и собирался в газометр. Склянка со щелочью сильно разогрелась. Нагревание производилось в течение 3 час., к концу — на горелке — до кипения смеси. В газометре собралось 1220 см^3 газа ($t = 16.5^{\circ}\text{C}$, $p = 749 \text{ мм}$). По всем своим свойствам — характеру пламени, запаху — газ представлял собой хлористый этил. Выход последнего по отношению к взятому эфиру: 1 моль на 1 моль эфира.

В следующем опыте хлористый этил, полученный при взаимодействии 7.4 г эфира (1 моль), 14 см^3 тионилхлорида (2 моля) и 19 г TiCl_4 (1 моль) был частью сконденсирован. Получено 3.1 г жидкости, кипевшей при 12.5° .

Опыты с хлорным оловом

Более отчетливые, чем раньше, результаты были получены, когда для реакции компоненты были взяты в больших количествах.

25.6 г эфира (1 моль) смешаны с 79.9 г тионилхлорида (2 моля); к смеси при охлаждении льдом по каплям прибавлено 45.7 г (0.5 моля) хлорного олова.

Тотчас же выпал эфират в виде прекрасно образованных игл. Смесь нагревалась на водяной бане. Около 62°C началось бурное выделение газа и все перешло в раствор. Жидкость потемнела. Образующийся газ, как и ранее, пропускался через кислоту, раствор щелочи, колонку с твердой щелочью, далее в прибор для конденсации, соединенный через колонку с хлористым кальцием с газометром. После 6 час. нагревания в приборе для конденсации собралось 32.6 г жидкости, кипевшей при $12-13^{\circ}\text{C}$ и обладавшей всеми свойствами хлористого этила. Помимо этого было получено еще 800 см^3 ($p = 748 \text{ мм}$, $t = 16^{\circ}\text{C}$) хлористого этила в виде газа. Общий выход хлористого этила составил 34.8 г. Таким образом, по отношению к этиловому эфиру выход составляет: 1.54 моля на 1 моль эфира.

Остаток в колбе — темная жидкость. Она перегонялась сначала при обычном давлении; жидкость начала перегоняться при 50°C , но почти целиком перешла между 80° и 125°C . Было получено 74.7 г жидкости, дымящей на воздухе и представлявшей собой смесь избытка тионилхлорида и хлорного олова, возможно содержавшая также не вошедший в реакцию эфир. В остатке после отгонки — 4 г содержащей серу темной смолы, обладавшей чрезвычайно неприятным запахом. Попытки фракционировать вещество в вакууме не привели к каким-либо ясным результатам, так как при этом оно разлагалось.

В следующем опыте из 29.4 г эфира, 97.5 г тионилхлорида в присутствии 51.8 г хлорного олова после двухчасового нагревания было получено 19.3 г, а спустя еще 4 час. сверх этого 14 г хлористого этила. Совместно с собравшимся в газометре газом общий выход хлористого этила составил 35.5 г. Таким образом по отношению к этиловому эфиру выход составляет: 1.48 моля на 1 моль эфира.

Изоамиловый эфир

Изоамиловый эфир был очищен путем кипячения с натрийамидом, последующей промывки соляной кислотой и повторной перегонки над натрием. Температура кипения его $171-172^{\circ}\text{C}$ при 750 мм.

15.8 г (1 моль) эфира смешан с 10 г тионилхлорида (0.84 моля). К смеси при охлаждении прибавлено 8.5 г четыреххлористого титана (0.5 моля). При этом смесь разогревалась и темнела. Выделение сернистого ангидрида заметно уже на холоду. Смесь затем нагревалась на водяной бане. Около 85°C (термометр в жидкости) выделение газа происходит весьма энергично, и присоединенная к прибору склянка со щелочью в течение нескольких минут разогревается. При реакции наряду с сернистым ангидридом выделяется хлористый водород.

После двухчасового нагревания на водяной бане смесь нагревалась еще в течение 10 мин. на горелке при 120°C (термометр в жидкости).

Содержимое колбы, представлявшее собой вязкую темную жидкость, было подвергнуто перегонке в условиях, предотвращающих доступ влаги. Отобрана фракция, кипевшая от 45 до 113°C — 6.7 г; при дальнейшем нагревании начинается разложение.

Фракция $45-113^{\circ}$ промыта водой, раствором бикарбоната, водой и высушена над хлористым кальцием. После двукратной перегонки было получено 5 г бесцветной жидкости, кипевшей между $98-103^{\circ}\text{C}$.

Судя по анализу — это изозмилхлорид, повидимому, содержащий еще примеси:

0.2452 г вещества: 0.3120 г AgCl .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$. Вычислено: $\text{Cl} - 33.25\%$.

Найдено: $\text{Cl} - 31.47\%$.

Опыты с хлорным оловом

Смесь 15.8 г (1 моль) эфира, 11.9 г тионилхлорида (1 моль), 11.5 г (0.5 моля) хлорного олова, как и ранее, нагревалась на водяной бане. При 80°C (термометр в жидкости) выделение газа (сернистый ангидрид и хлористый водород) происходит весьма интенсивно. После двухчасового нагревания на водяной бане и десятиминутного на сетке смесь, приобретшая темную окраску, разложена льдом и затем проэкстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт водой, раствором би-

карбоната, снова водой и высушен над сернистым натрием. Раствор затем фракционировался с дефлегматором. Жидкость кипела непрерывно между 40 и 175°C и из нее не удалось выделить части, которая обладала бы постоянной температурой кипения. Вследствие этого опыт был повторен.

Смесь 15.8 г эфира (1 моль), 13.6 г тионилхлорида (1 моль) и 12.5 г хлорного олова (0.5 моля) нагревалась 1 час на водяной бане и 1 час на сетке. Нагревание было прервано после того, как прекратилось выделение газа. Так как разложение смеси водой и последующая экстракция эфиром себя не оправдали, то дальнейший порядок работы был принят тот же, что и в опыте с четыреххлористым титаном. После нагревания смесь была подвергнута перегонке в условиях, препятствующих доступу влаги. Жидкость начала кипеть при 92°C. Была отобрана фракция 92—108°C—8.8 г. Она была обработана водой, раствором бикарбоната, 5%-ным раствором едкого натра, вновь водой и высушена над сернистым натрием. После повторной перегонки она кипела между 98—99°C.

0.2517 г вещества: 0.3353 г AgCl.

$C_6H_{11}Cl$. Вычислено: Cl—33.25%.

Найдено: Cl—32.95%.

Остаток после перегонки при обычном давлении был освобожден от хлорного олова путем обработки водой, соляной кислотой и затем извлекался эфиром. При этом почти все, исключая небольшое количество черной углистой массы, перешло в раствор. Эфирная вытяжка, окрашенная в красный цвет, была промыта водой, раствором бикарбоната и вновь водой. После сушки над сернистым натрием эфир отогнан, и остаток подвергнут перегонке в вакууме. Была отобрана фракция 48—87°C (70 мм)—0.8 г—бесцветная жидкость, повидимому, изоамиловый эфир.

Дальнейшая перегонка велась при 0.5 мм. При этом между 100—210°C переходила темнокрасная вязкая жидкость 1.6 г. Выше 210°C наступило сильное разложение и перегонка была прервана. Остаток в колбе—темнокрасная смола. Фракция 100—210°C (0.5 мм) обладает весьма неприятным запахом. Она содержит серу. Дальнейшему исследованию не подвергалась.

Бензилэтиловый эфир

13.6 г бензилэтилового эфира, предварительно освобожденного от следов хлора путем перегонки с порошком меди (Naturkupfer C) смешаны с 11.3 г тионилхлорида. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане. При этом каких-либо признаков реакции незаметно. Смесь охлаждена льдом, и затем к ней очень медленно в течение часа прибавлялось хлорное олово (12.1 г). Уже при прибавлении первых

капель начинается бурная реакция, сопровождающаяся выделением хлористого водорода и сернистого газа. После того, как было прибавлено все хлорное олово, смесь нагревалась в течение 1 часа на водяной бане до прекращения выделения газа. Как и в ранее описанных опытах, газ до впуска в конденсационный прибор промывался щелочью. Было получено 0.6 г хлористого этила (температура кипения 13°C) в виде жидкости и 1000 см^3 ($t=19^{\circ}\text{C}$, $p=768\text{ мм}$) в виде газа. Таким образом общий выход хлористого этила составил около 3.3 г.

Содержимое колбы — темная вязкая масса была разложена водой. При экстракции эфиром в раствор перешли лишь следы вещества. Главная масса вещества — желтый аморфный порошок промыт несколько раз водой и раствором бикарбоната. Он нерастворим в спирте, хорошо растворяется в бензоле и хлороформе. Бензольный раствор его был высушен над сульфатом натрия, бензол отогнан. Остаток — желтовато-красная стекловидная масса, не содержащая серы и хлора. Вещество было проанализировано.

Анализ:

Навеска — 0.1020; H_2O — 0.0584; CO_2 — 0.3412.

$(\text{C}_7\text{H}_6)_n$. Вычислено: C — 93.33%; H — 6.67%.

Найдено: C — 91.23%; H — 6.40%.

Расхождение между найденными и вычисленными величинами объясняется тем, что продукт очень трудно очистить от примеси неорганических соединений.

Фенетол

Опыты с четыреххлористым титаном

Смешаны 12 г тионилхлорида с 4.8 г четыреххлористого титана. К смеси по каплям прибавлено 12.2 г фенетола. Тотчас же начинается бурное выделение газа и жидкость темнеет. Для поглощения образующихся хлористого водорода и сернистого ангидрида газ пропускался через две склянки со щелочью; далее он поступал в склянку с серной кислотой и затем в прибор для конденсации. Когда выделение газа замедлилось, смесь охлаждена, и вновь прибавлено еще 5.2 г четыреххлористого титана. Затем смесь нагревалась на сетке до прекращения выделения газа. В приборе для конденсации собралось 1.7 г. жидкости, кипевшей при 12°C и обладавшей всеми свойствами хлористого этила.

Остаток в колбе представлял собой темнозеленую стекловидную массу. Чтобы отделить продукт реакции от соединений титана, смесь пришлось обработать водяным паром. При этом образовался слой темного масла, застывающего при охлаждении в темную аморфную массу.

Водный слой несколько раз взбалтывался с эфиром; эфирный слой отделен и оставлен сушиться над поташом. После отгонки эфира получилось очень незначительное количество красного масла с запахом фенола; оно содержало серу и в разбавленном растворе давало фиолетовую окраску с раствором хлорного железа. Главный продукт реакции — темное аморфное вещество (см. выше), еще несвободное от титана, содержало серу. Оно обладало запахом, напоминающим запах фенола, почти целиком растворимо в щелочи, растворимо в горячем спирте и нерастворимо в бензоле. Исследование этого вещества продолжается.

Опыты с хлорным оловом

Как и в случае четыреххлористого титана реакция между фенетолом и тионилхлоридом в присутствии хлорного олова идет весьма интенсивно уже на холоду. Из 24.4 г фенетола, 42.3 г тионилхлорида и 25.5 г хлорного олова при пятичасовом нагревании на водяной бане и полуторачасовом нагревании на сетке было получено 0.6 г жидкого хлористого этила и 1500 см³ ($t=17^{\circ}\text{C}$, $p=758$ мм) хлористого этила в виде газа, т. е. всего около 4.6 г. Реакционная смесь как и ранее была обработана паром. Главный продукт реакции по внешнему виду несколько отличается от продукта, полученного в той же стадии опыта с четыреххлористым титаном. Исследование его продолжается.

Этиловый эфир и хлористая сера

15 г эфира смешано с 14.8 г хлористой серы, к смеси при охлаждении добавлено 13.7 г хлорного олова. При этом выпал эфират. После этого смесь нагрета на кипящей водяной бане. Однако при этом сколько-нибудь заметного выделения газа не происходило. Тогда смесь была охлаждена, и к ней было добавлено еще 10.8 г хлорного олова. При вторичном нагревании на водяной бане, но уже не на кипящей, наступило энергичное выделение газа и смесь начала темнеть. Спустя некоторое время в смеси появились комки. До поступления в прибор для конденсации газ пропускаться через серную кислоту и для поглощения образующегося при реакции сернистого ангидрида через две склянки с едкой щелочью и колонку с твердым едким натрием. После часового нагревания в приборе для конденсации собралось 3 г жидкости, оказавшейся хлористым этилом, а в газометре — 700 см³ ($t=21^{\circ}\text{C}$, $p=745$ мм) газа. Смесь была затем охлаждена и к ней было прибавлено еще 14 г хлористой серы. При нагревании на водяной бане выделение газа возобновилось и далее шло весьма интенсивно. После полуторачасового нагревания выделение газа прекратилось. Было получено 6.5 г жидкого хлористого этила и 600 см³ газа. Таким образом общий выход хлористого этила составил 12.9 г²

Оставшаяся в колбе смесь была многократно обработана теплым эфиром. Твердый остаток, не перешедший в раствор, как это выяснилось при исследовании, почти целиком состоял из серы.

Остаток, полученный после отгонки эфира из эфирной вытяжки, был подвергнут перегонке в вакууме (20 мм). При этом вначале гнался диэфират хлорного олова. Нагревание было прервано, а затем вновь возобновлено. При температуре 68°C (11 мм) было получено около 1 г масла с чрезвычайно неприятным чесночным запахом. Дальнейшему изучению оно не подвергалось.

Исследование продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

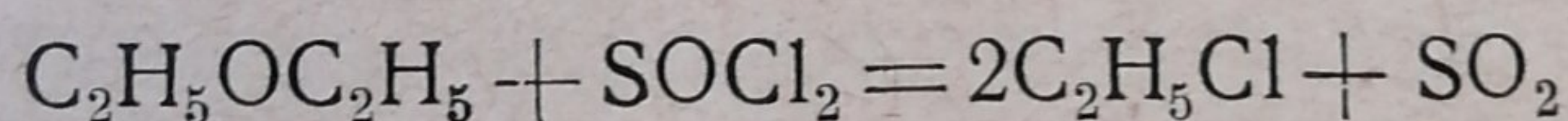
1. Ж.Р.Х.О., 48, 550, 1916.
2. Гольдфарб, Я. Л. Ж. Р. Х. О. 62. 1073, 1930; ср. Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61, 2341. 1928;
3. Ж. Р. Х. О., 60. 1117—1122, 1928.
4. Comptes rendus 132, 1129—1131.
5. Ber. d. deutsch. Chem. Ges 34, 2081, 1901.
6. Underwood, H. W. Ir. and Tonne, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 391, 1900
Kyrides Z., Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1209, 1933.
7. J. pr. Chem. 134, 51, 1932.
8. Stähler A. u. Schrim E., Ber. d. deutsch. Chem. Ges., 44. 319, 1911; Carré P. u. Maucière, Comptes P. Rendus, 192, 1738—1740 1931.

I. GOLDFARB und L. SMORGONSKIJ. DIE REAKTIONEN DER ATHERATE VON ZINN UND TETRACHLORTITAN.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass in Gegenwart von SnCl_4 und TiCl_4

1) Diäthyläther mit Thionylchlorid entsprechend folgender Gleichung reagiert:



2) Diäthyläther mit Chlorschwefel Chloräthyl, Schwefeldioxyd und Schwefel ergibt;

3) bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Äthylpropyläther Äthyl als Chloräthyl abgespalten wird;

4) Isoamyläther mit Thionylchlorid Chlorisoamyl ergibt. Ausser der Reaktion, die zur Bildung des letzteren führt, findet noch eine Nebenreaktion statt, was die Bildung von Chlorwasserstoff und schwefelhaltigen Stoffe bezeugt;

5) sich bei der Reaktion zwischen Benzyläthyläther und Thionylchlorid Chloräthyl bildet. Das Benzylradikal des Äthers bildet den von Tzonev (l. c.) beschriebenen hochpolymeren Kohlenwasserstoff;

6) bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenetol das Fettradikal als Chloräthyl abgespalten wird. Unter den Reaktionsprodukten befindet sich ein schwefelhaltiges in Alkalien lösliches Produkt, dessen Natur noch nicht festgestellt ist.

Л. Г. ГИНДИН, И. И. ТОРСУЕВ и Р. С. АМБАРЦУМЯН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ. II.

Действие на металлы и сплавы легкого углеводородного топлива

(Представлено академиком В. А. Кистяковским)

Агрессивность крекинг-бензинов в отношении металлов рассматривается как следствие их самоокисления, что доказано опытным путем на конкретном примере цинка. Установлено, что разрушение цинка является функцией концентрации кислот, а также актуальных смологенов в бензинах, находившихся в контакте с этим металлом.

Показано, что на цинке может однако образоваться своеобразный фильм, защищающий его от разрушения.

Действие крекинг-бензинов на цинк

I. Крекинг-бензины в отличие от изученных нами ранее бензинов¹ проявляют склонность к энергичной коррозии металлов. Однако природа процессов коррозии металлов крекинг-бензинами осталась почти совсем неисследованной. Между тем детальный анализ этих процессов, помимо того, что он был необходим для их успешной профилактики, на наш взгляд представлял собой и самодовлеющий интерес как для учения о коррозии металлов, так и для химии крекинг-бензинов.

Уже заранее легко было предположить то, что агрессивное поведение крекинг-бензинов вытекает отнюдь не из содержания в них, обычно, следов меркаптанов, как это принято думать, а из всей их химической сущности, и связано с другим их характернейшим пороком — с осмолением. На лежащих в основе осмоления химических превращениях крекинг-бензинов, мы и позволим себе остановиться, так как они приобретут особое значение при трактовке интересующих нас процессов.

¹ Известия Академии Наук СССР, № 10, 1935. Сообщение I.

П. Холл (1), видимо, впервые указал на то, что осмоление крекинг-бензинов есть следствие их окисления. Смит и Кук (2), держась тех же взглядов, что осмоление является результатом самопроизвольного окисления крекинг-бензинов, видят всю причину смолообразования в альдегидах, образующихся при окислении олефинов. По их мнению, выделяемые крекинг-бензинами смолы — не что иное, как полимеры альдегидов.

По воззрениям Брукса (3) главную роль в процессах аутооксидации и осмоления крекинг-бензинов играют не альдегиды, а перекиси, являющиеся первыми продуктами окисления непредельных компонентов этого топлива, с чем согласилось в дальнейшем большинство исследователей. Перекиси, распадаясь, превращаются в альдегиды, кетоны, окисляющиеся далее в кислоты, уголекислоту и воду. Смолы в основной своей массе состоят, по Бруксу, из органических перекисей, альдегидов и кетонов (не совсем окисленные смолы) и смоляных кислот (смолы, подвергшиеся дальнейшему окислению). Мардлес и Мосс (4) также признают, что образование перекисей — наиболее характерный момент аутооксидации и что именно перекиси вызывают осмоление крекинг-бензинов.

Вагнер и Хаймен (5) так рисуют механизм смолообразования: олефины, окисляясь по месту двойной связи, дают соединения типа перекисей. Эти соединения превращаются в альдегиды и кетоны, из которых по крайней мере первые окисляются далее в кислоты и перкислоты. Последние, являющиеся катализаторами осмоления [что между прочим оспаривается Юлем и Вильсоном (6)], претерпевают метаморфоз в оксониевые соединения — „псевдосмолы“, которые, пройдя ряд промежуточных стадий, превращаются, наконец, в производные фурана — „истинные смолы“.

Стори Провайн и Беннет (7) того мнения, что начальными продуктами окисления являются перекиси, конечными же — кислоты (преимущественно непредельные), уголекислота и вода. По их представлению смолы, выделяемые „стареющими“ бензинами, хотя и содержат неомыляемые вещества, в основном — полимеры непредельных кислот. В последнее время Моррель, Драйер, Лоури и Эглофф (8) высказались также в пользу того, что первыми продуктами окисления являются перекиси. На ряду с ними при аутооксидации крекинг-бензинов образуются альдегиды и кислоты. В своей последней работе авторы приходят к выводу, что главную роль в генезисе смол играют все же перекисные соединения.

Уже приведенных работ казалось бы достаточно для характеристики воззрений на химизм осмоления крекинг-бензинов. Не стремясь к исчерпывающему обзору и критическому анализу исследований, посвященных этому вопросу, что слишком отвлекло бы нас от основной темы, отметим лишь, что пока мы все же весьма далеки

от цельной, экспериментально обоснованной теории смолообразования. Не подлежит, однако, сомнению, что крекинг-бензины, благодаря содержанию в них олефинов и в особенности диолефинов [Брукс (3), Когерман (9), Кассар (10), Флуд, Гладкий и Эдгар (11), Мартин, Грюс и Лови (12), Моррель, Драйер Лоури и Эглофф (8) и др.] весьма легко, особенно при содействии тепла, солнечного света и, само собой разумеется, хорошей аэрации, подвергаются самопроизвольному окислению, одним из проявлений которого является их осмоление, и что эти процессы складываются из целой гаммы взаимно координированных химических превращений — окисления — восстановления, полимеризации, конденсации и т. д.

Нет основания сомневаться и в том, что начальной стадией аутоокисдации крекинг-бензинов, в полном согласии с классической теорией самоокисления органических соединений Баха-Энглера, является образование именно перекисей. И, наконец, бесспорно то весьма существенное для нас обстоятельство, что среди других продуктов окисления крекинг-бензинов фигурируют такие активные в отношении металлов соединения, как кислоты.

В свете всех этих фактов наше предположение, что агрессивность крекинг-бензинов связана исключительно с процессами их самоокисления, становилось весьма вероятным. Не лишенным оснований, казалось нам также, что и сами металлы, находящиеся в контакте с бензинами, не остаются без влияния на направление и скорость их аутоокисдации и осмоления. Эти гипотезы, как и ранее сформулированные нами методологические установки, определили собой характер всего цикла исследований процессов коррозии крекинг-бензинами металлов и сплавов.

III. Крекинг-бензины (подобно бензинам в нашей первой работе) до их контакта с металлами были изучены со стороны их наиболее характерных свойств, именно: удельного веса, фракционного и химического состава,¹ перекисного и иодного чисел, актуальных и потенциальных¹ смологенов, кислотности, содержания серы и, наконец, их отношения к „докторской пробе“.

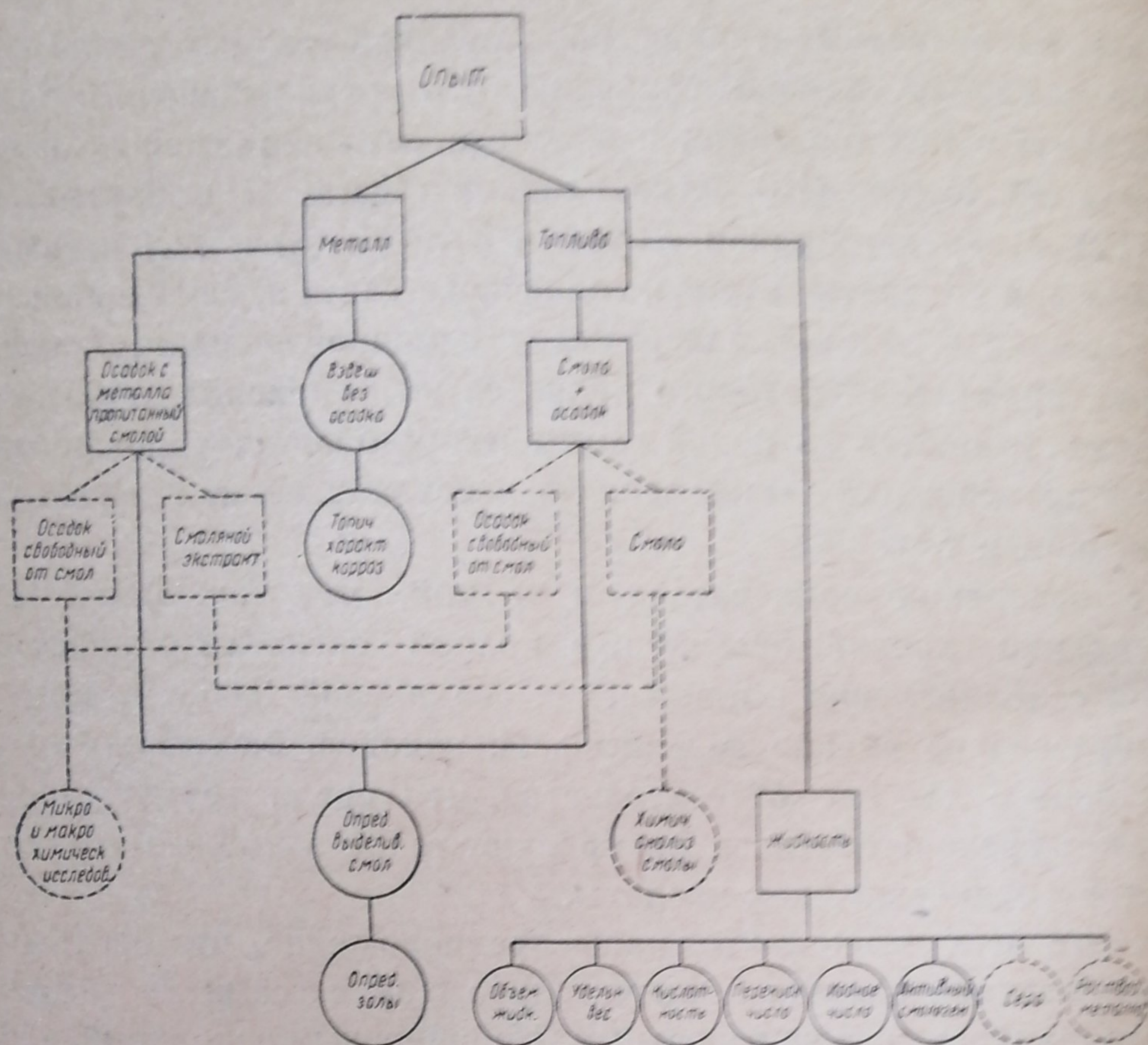
Металлы и сплавы исследовались в отношении их химического состава.

Методы испытания на коррозию были те же самые, что и с бензинами. Длительность опытов определялась во многом темпами и характером коррозии. Исследование их производилось по прилагаемой схеме (фиг. 1).

Охарактеризуем методы исследования топлива, специфичные для крекинг-бензинов и в связи с этим не описанные нами в предыдущей статье.

Перекисное число. В свете изложенных выше интерпретаций механизма самоокисления представляло большой интерес исследование

¹ Определение химического состава произведено не для всех бензинов.



Фиг. 1. Схема исследования опытов

крекинг-бензинов¹ на количественное содержание в них перекисных соединений, образовавшихся в процессе аутооксидации. Появление перекисей означало бы начало окисления, а кривые их роста в связи с кривыми, например, кислотности, концентраций актуальных смологенов и т. д., могли бы явиться ценным подспорьем при ориентации в механизме смолообразования.

Помимо такого косвенного интереса перекиси представляли и прямой интерес в смысле непосредственного своего отношения к коррозионному процессу. Не могли ли они, появляясь в самом начале процесса аутооксидации, вызвать своеобразное пассивирование поверхности металла и тем самым, как это вытекает из фильмовой теории академика В. А. Кистяковского (13), предопределить его дальнейшую судьбу? Правда уже с самого начала легко было предвидеть все многообразие факторов, влияющих на развитие интересующих нас коррозионных процессов, и те экспериментальные затруднения, которые встанут на пути дифференциации ролей тех или иных из этих факторов.

¹ Перекиси могут образоваться при окислении и предельных углеводородов. Поэтому мы интересовались ими также при изучении коррозии металлов бензинами. Как это вытекает из ряда приведенных в предыдущей работе опытов (№ 68, 244, 262 и т. д.), нам удалось констатировать, правда, в самых незначительных количествах образование перекисей и в бензинах.

Не останавливаясь на обзоре методов количественного анализа перекисных соединений в крекинг-бензинах [Юль и Вильсон (6), Маркс и Моррель (6, 14) и т. д.], отметим лишь, что пока мы не располагаем таким методом, который был бы вправе претендовать на признание его количественным в полном смысле этого слова. Применявшийся нами метод описан в предыдущей статье. Повторим, он выражался в том, что определенное количество (5 см³) бензина смешивалось с известным объемом (20 см³) 4% спиртового (~90%) раствора иодистого калия и 1 см³ ледяной уксусной кислоты. Гомогенный раствор (в склянке с притертой пробкой) оставался 24 часа в темноте. Опыт дублировался. Параллельно ставился контрольный опыт (опять дублированный) — спиртовой раствор иодистого калия, подкисленный уксусной кислотой. Выделившийся иод после прибавления к раствору 100 см³ дистиллированной воды оттитровывался из микробюретки 0.1 нормальным раствором гипосульфита. Расчеты производились аналогично иодному числу по формуле:

$$\frac{\text{титр гипосульфита по иоду } x (A - B) \cdot 100}{5 \cdot d},$$

где A — количество кубических сантиметров гипосульфита, пошедшего на связывание иода в основном опыте, B — количество гипосульфита

в контрольном, d —

Удел вес бензина.

Полученные резуль-

таты рассматривались

как перекисное число.

Правда, и этот метод

в своем применении

к бензину и другим

предельным продуктам,

имеющий весьма много

шансов быть признан-

ным количественным, в

его приложении к кре-

кинг-бензинам на это

оснований не имеет,

ибо часть иода, выделя-

ющегося при окисле-

нии перекисями иоди-

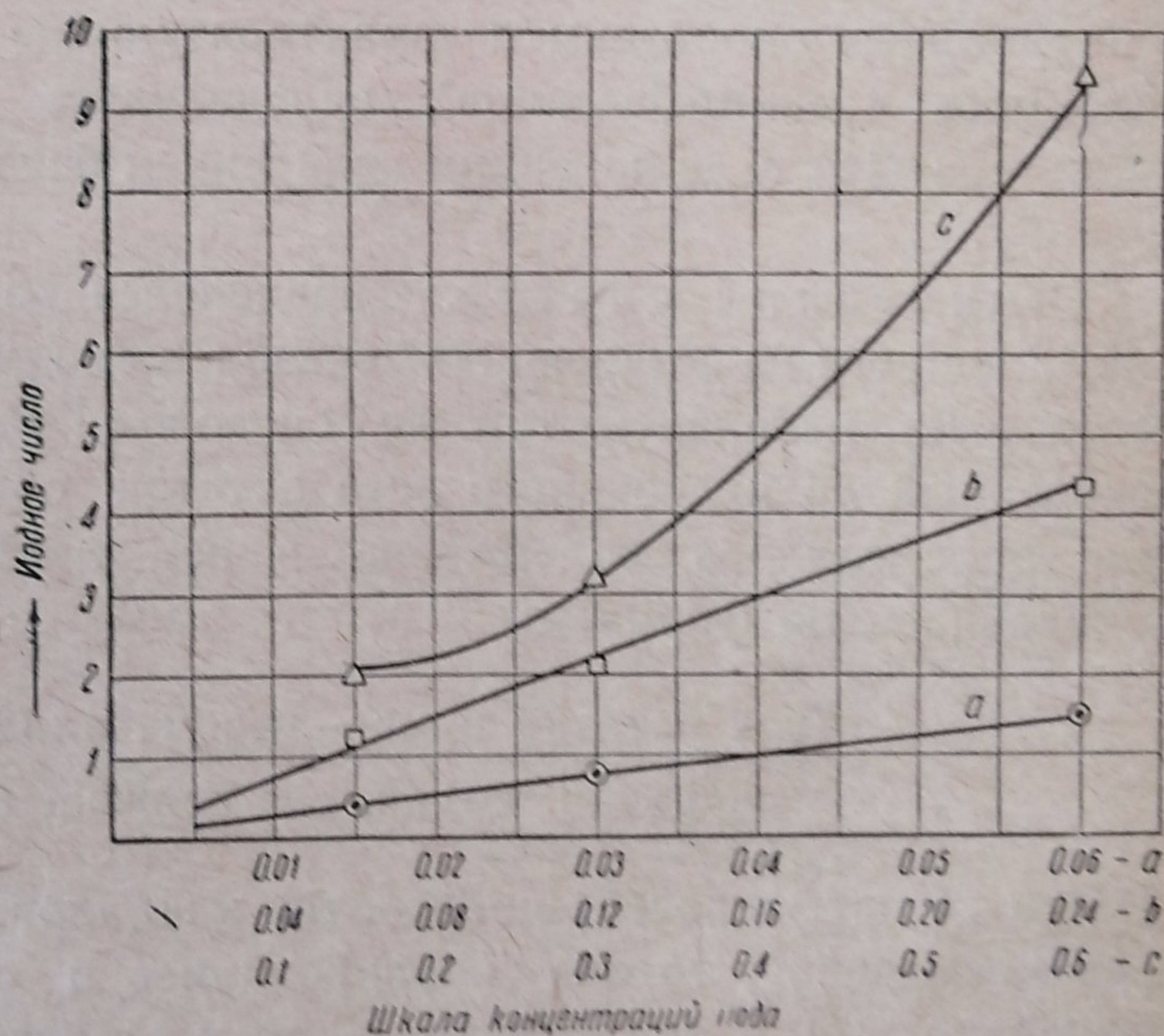
стого водорода, при-

соединяется к непредельным компонентам крекинг-бензинов и тем

самым ускользает от определения. Однако присоединение иода под-

чиняется определенным закономерностям, и, как это вытекает из при-

водимых ниже опытов, в известных пределах является функцией его



Фиг. 2. Присоединение иода к непредельным компонентам крекинг-бензинов в зависимости от его исходной концентрации

соединяется к непредельным компонентам крекинг-бензинов и тем самым ускользает от определения. Однако присоединение иода подчиняется определенным закономерностям, и, как это вытекает из приводимых ниже опытов, в известных пределах является функцией его

концентрации (см. кривую фиг. 2). Присоединение иода протекало в тех же условиях, в которых велось определение перекисного числа, с той лишь разницей, что вместо спиртового раствора иодистого калия брался спиртовой раствор иода.

Благодаря этому и возможно другим корректирующим факторам описанный метод все же позволил нам судить об относительных концентрациях перекисей в окислявшихся крекинг-бензинах и следить за их динамикой.¹

Актуальные смолотены: содержащиеся налицо в крекинг-бензинах продукты, главным образом, окисления их нестабильных компонентов, которые при известных условиях испарения бензина остаются в виде нелетучей смолистой массы, определялись по методу Гунна, Фишера и Блеквуда (15) испарением 10 см³ бензина, на кипящей водяной бане из стеклянной чашки, в струе воздуха, направленного перпендикулярно к поверхности жидкости. Остаток после испарения высушивался в электрическом термостате при температуре не выше 105°C до постоянного веса (что при больших концентрациях актуальных смолотенов требовало 25—30 час.). Результаты выражались в миллиграммах, отнесенных к 100 см³ бензина.

Потенциальные смолотены: нестойкие компоненты крекинг-бензинов, способные при известных условиях окисления превращаться в актуальные смолотены (и характеризующие своим количеством нестабильность крекинг-бензинов), определялись по способу Фурхиса и Эйзингера (16) с дальнейшим испарением бензина по описанному выше способу.

Химический состав. Определялся по методам ГрозНИИ (17). Выделившиеся из „стареющих“ бензинов смолы растворялись в ацетоне. Раствор их испарялся тем же способом Гунна, Фишера и Блеквуда, доведенный до постоянного веса остаток обычно прокаливался, и по золе определялось содержание в нем металла. Количество смолы вычислялось по формуле:

$$\frac{(\text{вес остатка в мг} - \text{вес металла в мг}) \cdot 100}{\text{первонач. колич. см}^3 \text{ бензина (в опыте)}}$$

Что касается способов обработки металлов, подвергшихся действию крекинг-бензинов, то они вариировались в соответствии с их индивидуальностью, а также характером и степенью поражения.

IV. Изучавшиеся нами бакинский и грозненский крекинг-бензины с установок „Винклер-Кох“, очищенные серной кислотой и плюмбитом натрия — характеризовались следующими константами (табл. 1):

¹ В последнее время Л. Г. Гиндину совместно с П. С. Панютиным и О. В. Васильевой на базе описанного способа удалось разработать вполне количественный метод анализа перекисных соединений крекинг-бензинов (ДАН, II, 5 (1936)).

Таблица 1

Бензин	Внешний вид	Уд. вес при 15° С	Фр. сост.	Иод. число	Химический состав				Перекисн. число	Кислотность	Актальные смологины	Потенц. смологины	Содерж. серы в %	Отношение к докторской пробе
					Ароматич.	Непредельн.	Парафин	Нафтен						
Бакинский	Прозрачный и бесцветный	0.745	См. приложен.	97.0	2.3	43.5	21.6	32.6	0.0	3.0	меньше 2 мг	0.62 на 100см³	0.022	Пробы не выдерживал
Грозненский		0.727		88.1	не о	пре	де	лялся	0.0	5.85	2.5 мг	не определялось	0.027	Выдерживал

Разгонка по Энглеру бакинского крекинг-бензина		Разгонка по Энглеру грозненского крекинг-бензина	
температура в °С	перегонялось до	температура в °С	перегонялось до
Начало 33		Начало 47	
50	1.5 см ³	60	1.5 см ³
60	4.0	70	5.5
70	7.4	80	14.0
80	12.4	90	23.8
90	18.8	100	35.2
100	26.2	110	48.0
110	35.1	120	62.0
120	45.1	130	74.0
130	55.1	140	83.0
140	64.7	150	90.0
150	72.9	160	94.0
160	80.5	170	95.5
170	87.0	179	98.0
180	91.0	Остаток 1 см ³ .	
190	94.6		
196	96.2		

Всего перегнано 96.2. Всего собрано 97.2. Остаток 1 см³.

Перейдем к изложению результатов наших основных экспериментов.

Таблица 2

Действие бакинского крекинг-бензина¹ на цинк²

№ опытов	Прод. опыта	Потеря метал. в г. на 100 см ²	Динамика констант бензина						Примечание
			Уд. вес $\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C}$	Пере-кисн. число	Иодн. число	Кислот-ность в мг КОН	Акт. смо-логены в мг	Смолы	
14	585 дн.	2.09	0.771	3.49	70.1	95.9	1333	на дне цил. желт. осад.	1
13	" "	1.23	0,761	2.47	74.5	46.9	812	"	2
27	" "	0.58	0.756	3.12	80.1	25.3	453	Дно усеян. бел. точк. Осадк.	3
25	" "	0.23	0,753	1.83	87.8	12.1	172	нет	3
26	" "	0.09	0.746	0.68	90.5	6.0	86	Нет	3

¹ В каждом опыте было 250 см³ бензина.

² Цинк содержал железа — 0.19%, кадмия — 0.09%, свинца — 1%.

Примечания: 1. Через 1.5 мес. после постановки опыта стало замечаться поражение металла — появление на нем незначительного осадка и смолистого вещества. Со временем осадок на металле увеличивался, приобретая ясное кристаллическое, игольчатое строение. Параллельно продолжалось образование на нем желтой густой смолы, постепенно с него стекавшей. К концу опыта металл оказался покрытым белым пропитанным смолой, кристаллическим осадком, бензин же — совершенно прозрачным и бесцветным. На дне сосуда был тонкий слой смолистого осадка.

2. Лишь через 7 мес. удалось констатировать на поверхности металла тонкий налет осадка. К моменту окончания опыта количество осадка на металле увеличилось. Бензин был прозрачен и бесцветен. На дне — тонкий слой смолистого осадка.

3. В опытах 27, 25, 26 процесс развивался качественно так же, как и в опытах 14 и 13, отставая лишь в своих темпах. Количество оставшегося во всех опытах бензина колебалось от 240 до 250 см³.

Осадок, образовавшийся на цинковых пластинках, в основной своей массе осторожно удалялся с них механическим путем. Вслед за тем пластинки тщательно протирались ватой, смоченной спиртом, и, наконец, для полного удаления осадка из наиболее глубоких фокусов разрушения они подвергались катодной обработке в течение 2—3 мин в 10% растворе сернокислого натрия, при свинцовых анодах и плотности тока 5—7 А/дм²*. Поверхность образцов по удалении с них осадков оказалась при наблюдении ее в бинокляр (увеличение 60 раз) неравномерно разрушенной, усеянной довольно глубокими очагами коррозии.

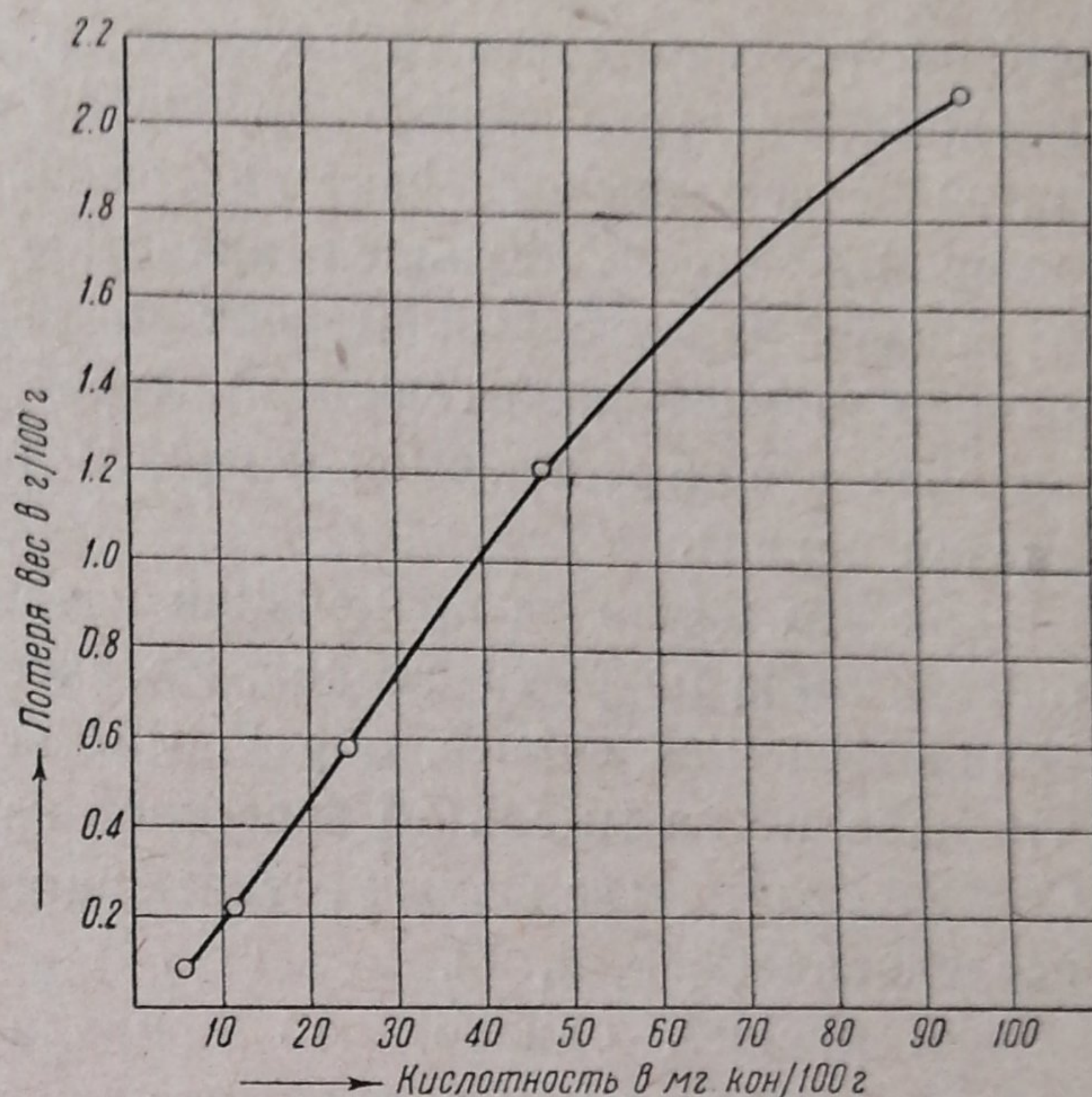
* Металл при этом не разрушался.

Микрохимическое исследование осадка, предварительно освобожденного от смол многократной обработкой его ацетоном и спиртом, обнаружило содержание в нем углекислоты, органических веществ и цинка. Осадок белого цвета имел ясное кристаллическое строение (иглы) и легко растворялся в слабой соляной кислоте. Количественный анализ совершенно свободного от смол осадка с пластинки опыта 15 дал следующие результаты:

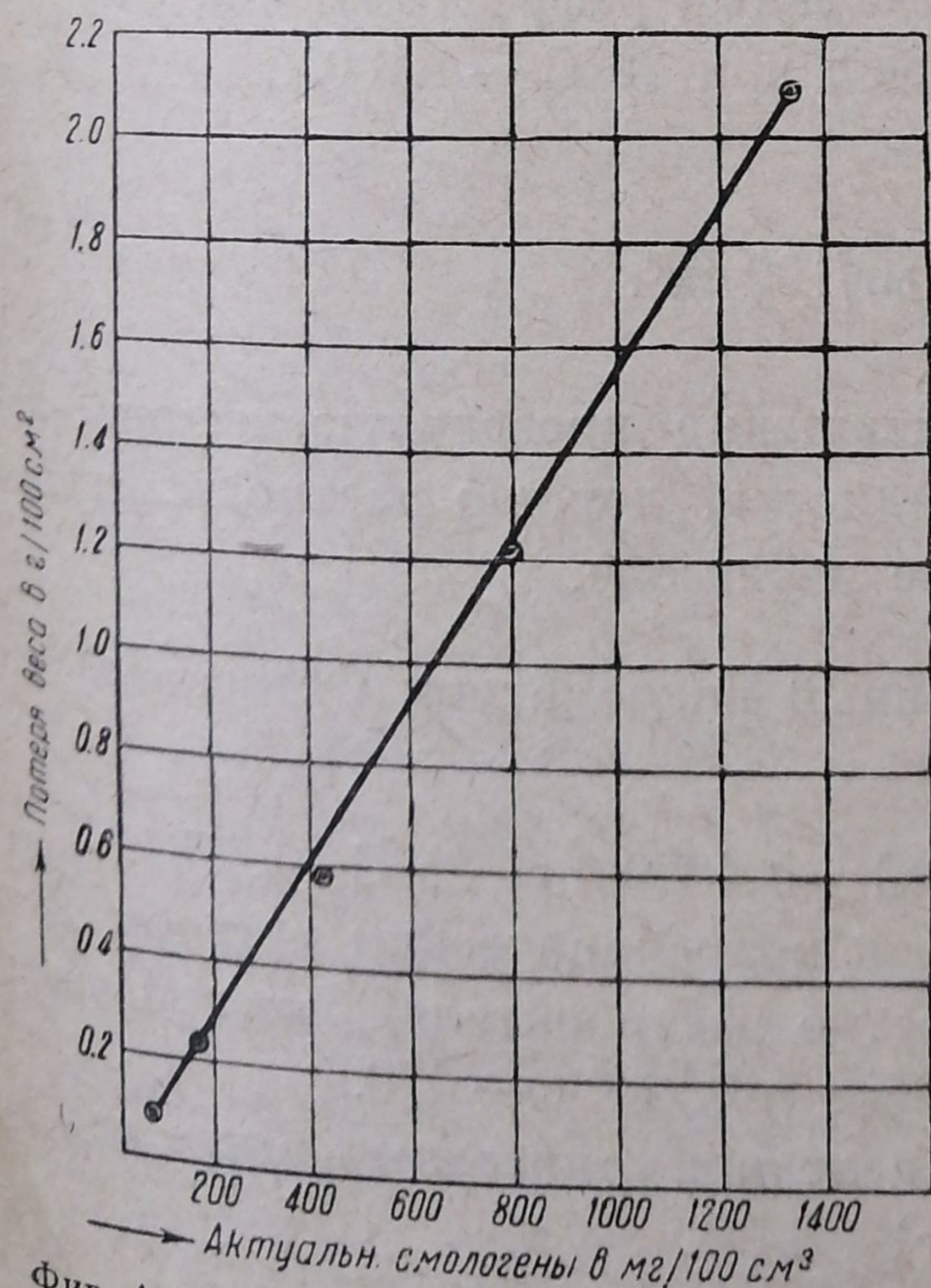
цинка — 50%,
углекислоты — 5.5%,

причем углекислоты содержалось в осадке только 16% того ее количества, которое было бы необходимо для связывания всего цинка в среднюю углекислую соль.

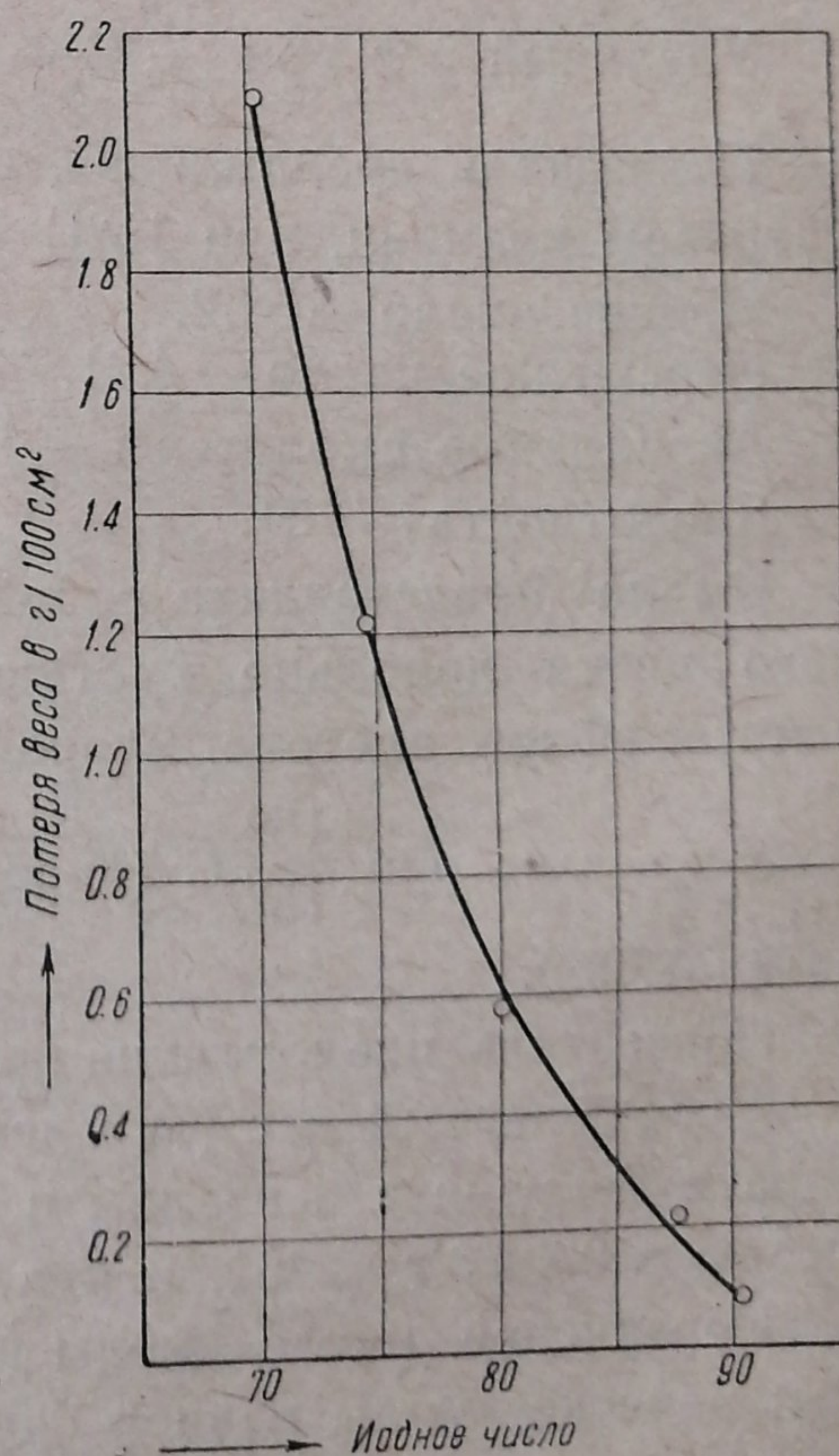
Изучить характер органического компонента не представилось возможным ввиду крайне малого количества осадка; однако, судя по



Фиг. 3. Действие бакинского крекинг-бензина на цинк



Фиг. 4. Действие бакинского крекинг-бензина на цинк



Фиг. 5. Действие бакинского крекинг-бензина на цинк

легкой растворимости последнего в слабой соляной кислоте, можно предположить, что помимо карбонатов осадок содержал цинковые соли органических кислот. Факт содержания в осадке уголекислоты, повторившийся с еще большей яркостью в осадках на других металлах, отражает характерный момент в развитии коррозионного процесса и представляет значительный интерес. К трактовке его мы попытаемся подойти в подготовляемой к печати работе по коррозии крекинг-бензинами свинца.

Как это видно из примечаний к табл. 2, поверхность цинка во всех опытах была покрыта смолой. Характерно, что смола впервые начала появляться или, вернее, образовываться именно на поверхности цинка, что наводит на мысль об известной каталитической функции металла. Состав смол, выделяемых „стареющими“ бензинами, сравнительно мало исследован (2, 3, 4, 7).

Несомненно, однако, что природа подобных смол представляет большой интерес как с точки зрения познания механизма их образования, так и с точки зрения роли их в развитии коррозионного процесса. В связи с этим нами была исследована смола, выделившаяся из того же бакинского бензина, который находился долгое время (770 дней) в контакте с цинком (опыт 15).

Бензин, слитый со смолы, был бесцветен, совершенно прозрачен и характеризовался следующими константами:

Удельный вес при $\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C} — 0.789$.

Показатель преломления, определенный рефрактометром Аббе, при натровом пламени, при $15^\circ\text{C} — 1.4380$, при $25^\circ\text{C} — 1.4303$.

Иодное число — 52.2.

Перекисное число — 4.21.

Актуальные смологены — 1970 мг/100 см³.

Кислотность — 751.

Смола¹ представляла собой совершенно прозрачную, янтарно-желтого цвета довольно густую жидкость, хорошо растворявшуюся в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе и бензоле.

Уд. вес ее при $\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C}$ (определенный пикнометром Оствальда) равнялся 1.088).

Показатель преломления при $15^\circ\text{C} — 1.4820$; при $25^\circ\text{C} — 1.4784$.

Молекулярный вес (определенный криоскопическим методом в аппарате Бекмана с бензолом в качестве растворителя) был при навеске смолы в 0.1993 г — 451, и при навеске в 0.7109 г — 470.

Перекисное число смолы (определенное описанным выше методом при навеске смолы равной 0.5724 г) — 11.2.

¹ Из 250 см³ бензина выделилось около 9 г смолы.

Иодное число по Гюблю — 41.3.

Кислотность (0.1783 г смолы, растворенной в 10 см³ спирта, титровалось 0.1 нормальным спиртовым раствором едкого калия, с индикатором алкали-блау) — 8940.

Число омыления — количество миллиграмм едкого калия, необходимое для нейтрализации всех кислот (как свободных, так и связанных¹), содержащихся в 100 г смолы — 19 840 (0.44 г смолы нагревалось в течение 4 час. на кипящей водяной бане с 20 см³ 0.25 нормального спиртового раствора КОН, параллельно с контрольным опытом — спиртовым раствором КОН без смолы; охлажденные растворы титровались соляной кислотой с индикатором алкали-блау); следовательно, на нейтрализацию связанных кислот ушло 10 900 мг КОН/100 г.

Смола обладала резкими редуцирующими свойствами: моментально на холоду восстанавливала аммиачный раствор окиси серебра и давала положительную пробу Троммера. Реакция с фуксино-сернистой кислотой также была положительной.

Микрохимический анализ смолы обнаружил содержание в ней следов цинка.

Изученная смола представляла, как видим, сложный конгломерат разнообразных соединений довольно высокого молекулярного веса. Судя по приведенным выше данным, среди этих соединений фигурировали как перекиси и альдегиды, так и неопредельные кислоты, а также способные омыляться вещества (лактоны, эфиры и т. д.) Причем не исключена возможность того, что некоторые из этих соединений сочетали в себе одновременно несколько функций (перкислоты и т. д.). Пестрота состава смолы дает повод предположить, что она брала свое начало из нескольких источников и что в формировании ее принимало участие много соединений, с превалирующей ролью среди них перекисей и неопредельных кислот. Огромная кислотность смолы дает все основания предположить о ее значительной агрессии как в отношении цинка, так и многих других металлов.

Наличие же в смоле лишь следов цинка объясняется, видимо, тем, что основная масса ее была очень непродолжительное время в контакте с цинком, причем реагировал с ним лишь тонкий слой смолы, непосредственно прилегавший к поверхности металла.

Данные табл. 2 и кривые фиг. 3, 4, 5 целиком подтверждают наше предположение о том, что агрессивное поведение крекинг-бензинов является следствием их аутооксидации. Кривая фиг. 3 красноречиво говорит за то, что величина потери металла, интенсивность его разрушения являются функцией кислотности действовавшего на него бензина. Кривая фиг. 4 вскрывает аналогичную зависимость величины потери металла от концентрации актуальных смологеновых веществ.

¹ А также, возможно, и вновь образовавшихся в процессе омыления, путем дисмутации.

При взгляде на эти кривые может возникнуть, однако, ряд вопросов. Первый вопрос:—не является ли кривая фиг. 3 парадоксом, ибо естественнее было бы ожидать меньшую концентрацию кислот в тех бензинах, которые успели именно благодаря кислотам сильнее разрушить металл? Действительно, это имело бы место в том случае, если бы параллельно с расходом кислот не шел процесс их образования из потенциальных ресурсов среды. В бензинах же, где параллельно с взаимодействием кислот с металлами шло в гораздо более ускоренных темпах их образование, в итоге развивающихся процессов самоокисления, мы встречаемся с соотношениями, одним из выражений которых является кривая фиг. 3.

Второй вопрос—это физический смысл кривой фиг. 4 (актуальные смологены — потеря металла). Является ли эта кривая подобно кривой фиг. 5 (иодное число — потеря металла) лишь выражением общих закономерностей в сдвигах состава крекинг-бензинов, координированных посредством кислот с потерями металла, или же она характеризует количественную сторону коррозии цинка самими актуальными смологенами? Ответ на этот вопрос затруднителен в связи со смутностью наших представлений о химической сущности актуальных смологенов.

Весьма вероятно, однако, что смологеновые вещества разрушают цинк. Быть может те же кислоты являются основными компонентами смологенов. На эту мысль наталкивают как сходство между собой кривых 3-ей и 4-ой, так и огромная кислотность изученной нами смолы, генетически несомненно связанной с актуальными смологенами.

Таблица 3

Действие грозненского крекинг-бензина на цинк

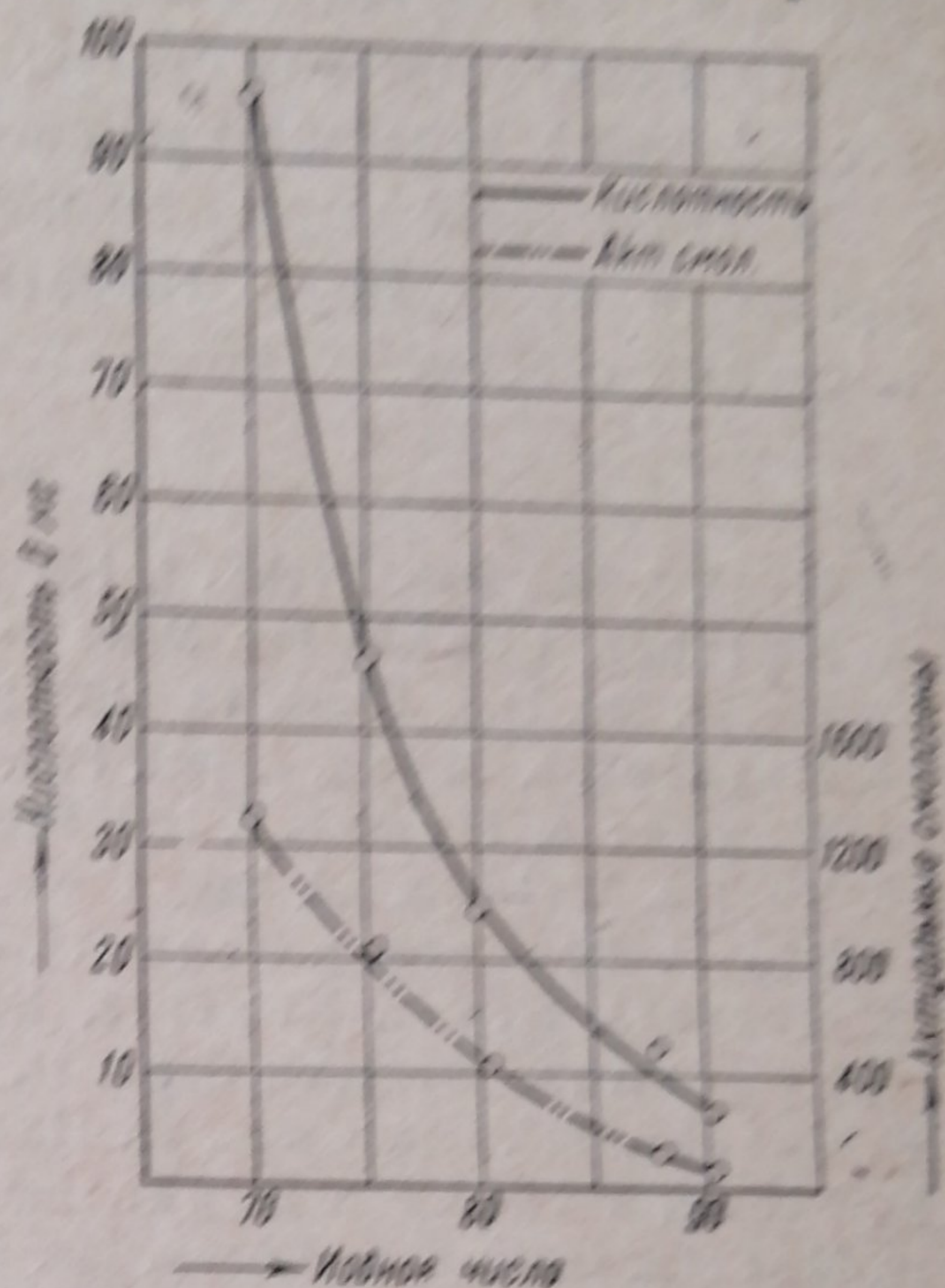
№ опытов	Продолж. опытов	Потеря металла в г/100см ²	Динамика констант бензина					
			Уд. вес $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ С	Перекис. число	Иодн. число	Кислотность	Акт. смологены	Смола
50	600 дн.	0.17	0.753	1.76	61,5	250	615	505
51	600 "	0.14	0.749	2.25	67.0	168	422	222
52	600 "	0.16	0.736	0.82	80.3	45	272	52

Из этой таблицы видно, что аутоокислация грозненского крекинг-бензина протекала с теми же закономерностями, которые имели место при самоокислении бакинского крекинг-бензина (кривые фиг. 6, 7, 8).

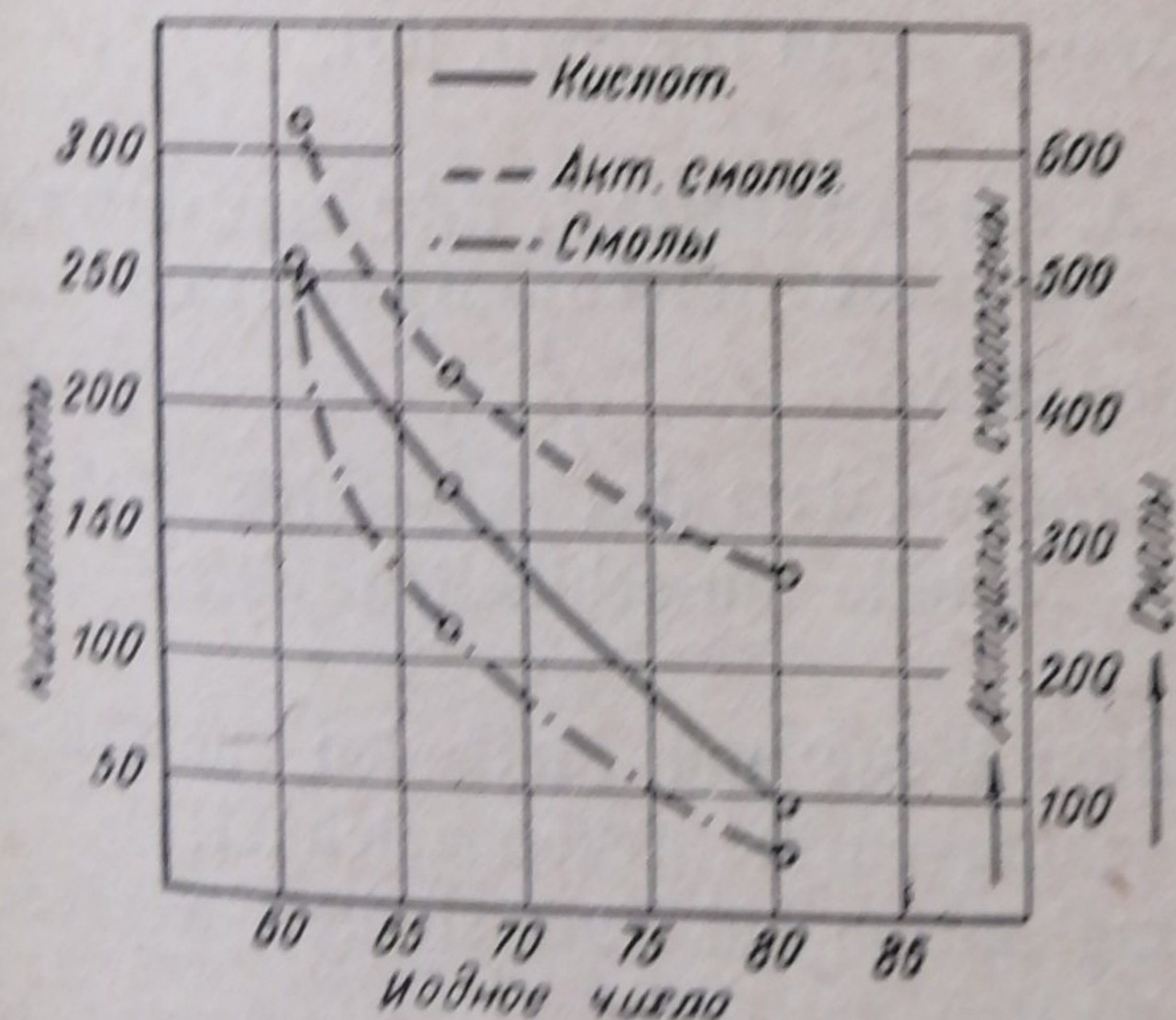
Однако бросается в глаза то, что, несмотря на значительные сдвиги в бензине, образцы цинка очень мало потеряли в своем весе. Исследование показало, что поверхность их была покрыта плотной пленкой,

удаление которой представило большие затруднения и которая, возможно, состояла из цинк-органических соединений. Защитная роль этой пленки особенно ярко выявилась в том факте, что освобожденная от нее пластинка довольно сильно разрушалась в том же бензине (опыт 50), откуда она была взята, а именно: за 48 час. она потеряла в весе в полтора раза больше, чем за 1,5 года своего пребывания в том же бензине.

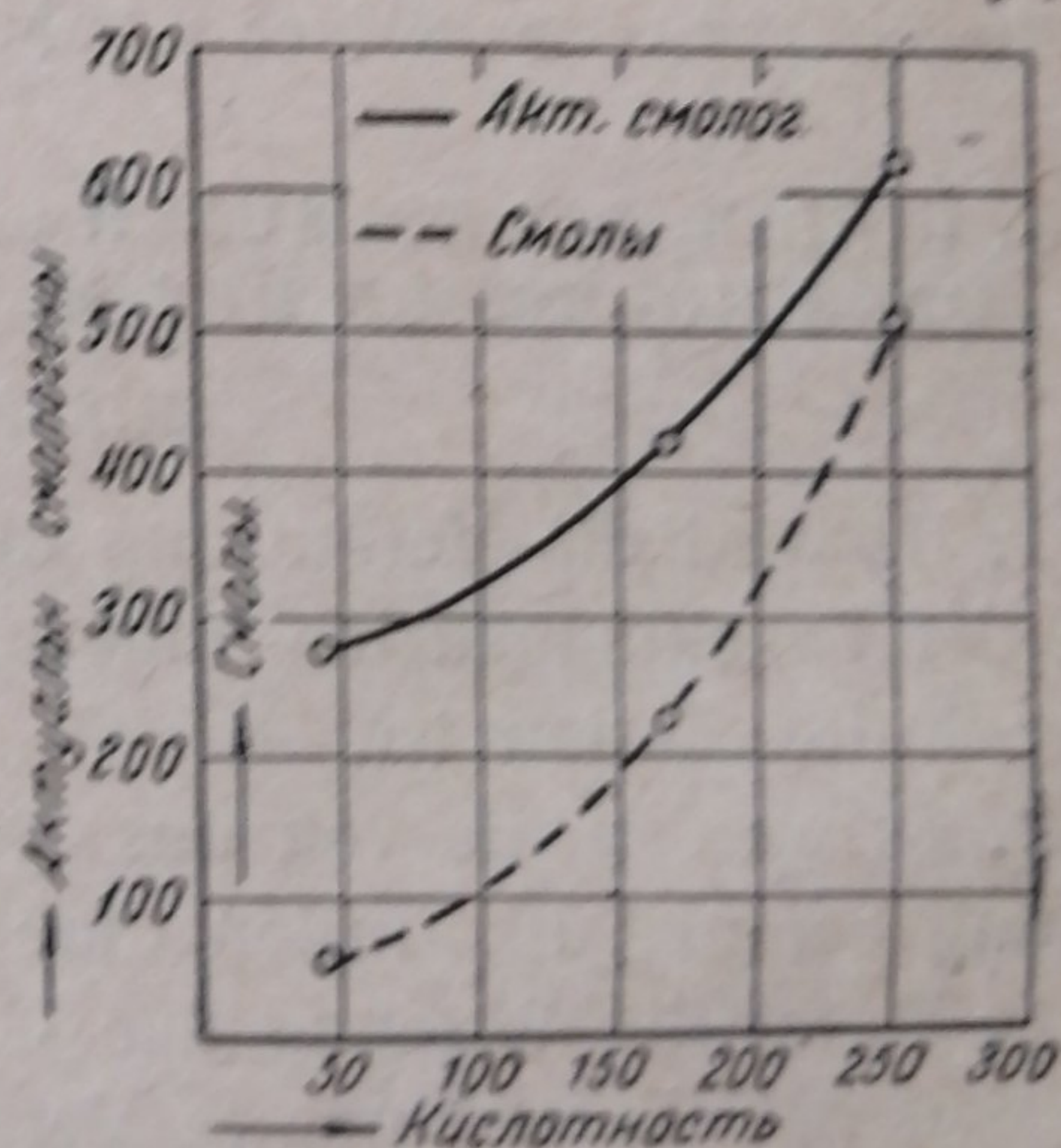
Из приведенного материала следует, что вопрос о стойкости цинка перерастает в вопрос о стабильности крекинг-бензина. Если бензин не склонен к аутоокислации, то не будет иметь места и коррозия им цинка. И обратно, если бензин не стабилен, подвергается самоокислению, то разрушение цинка может достигнуть значительных размеров, что очень наглядно иллюстрируется табл. 2. Правда, при известных условиях происходит „пассивирование“ цинка, спасающее его от разрушения, что лишний раз подтверждает, в полном согласии с пленочной теорией академика



Фиг. 6. Действие бакинского крекинг-бензина на цинк



Фиг. 7. Действие грозненского крекинг-бензина на цинк



Фиг. 8. Действие грозненского крекинг-бензина на цинк

В.А. Кистяковского, всю роль и значимость даже таких своеобразных фильмов в процессах коррозии. Однако, в связи с тем, что причины и сущность этого „пассивирования“ остаются для нас пока

невыясненными, становится весьма затруднительным оптимистический прогноз о поведении цинка в нестабильных бензинах. К этому вопросу, как и к ряду других, связанных с коррозией цинка, мы надеемся вернуться в синтетической статье, которая подведет итоги всему циклу исследований действия крекинг-бензинов на металлы и сплавы.

В заключение выражаем искреннюю признательность проф. В. О. Крениг и проф. П. С. Панютину за их большое внимание к работе и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall, J. Inst. Petr. Techn., **1**, 147, 1915.
2. Smith a. Cooke., Bur. Mines Rept. of Invest, № 2394, 1922. № 2686, 1925.
3. Brooks. Ind. Eng. Chem, **18**, 1198, 1926.
4. Mardles a. Moss., J. Inst. Petr. Techn., **15**, 657, 1929.
5. Wagner a. Hyman, J. Inst. Petr. Techn, **15**, 674, 1929.
6. Yuli a. Wilson, Ind. Eng. Chem., **23**, 1254, 1931.
7. Story, Provein a. Bennett, Ind. Eng. Chem., **21**, 1079, 1929.
8. Morrell, Dryer, Loury a. Egloff, Ind. Eng. Chem., **26** № 5, 6. 8, 1934.
9. Kogerman, Brennstoff Chem, **11**, 377, 1930.
10. Cassar, Ind. Eng. Chem., **23**, 1132, 1931.
11. Flood, Hladky a. Edgar, Ind. Eng. Chem., **25**, 1234, 1933.
12. Martin. Gruse a. Lowy. Ind. Eng. Chem., **25**, 381, 1933.
13. Акад. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы, СПб., 1910.
14. Акад. В. А. Кистяковский. Изв. Акад. Наук СССР, Отд. физ.-мат. наук, № 8715, 1930.
15. Marks a. Morrell, Analyst. **54**, 503, 1929.
16. Hunn, Fischer a. Blackwood, Nat. Petr. News **21**, № 43, 65, 1929.
17. Voorhees a. Eisinger Nat. Petr. News, **20**, **51**, 75, 1928. S. A. E. Journ. **24**, 584, 1929.
18. Химический состав нефтей и нефтепродуктов, Труды ГрозНИИ, 1931.

L. G. GINDIN, I. I. TORSUJEV und R. A. AMBARZUMIAN, UNTERSUCHUNG ÜBER KORROSION DER METALLE DURCH NICHELEKTROLYTE

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass das aggressive Verhalten der Crackingbenzine inbezug auf Metalle ausschliesslich eine Folge ihrer Autoxydation ist.
2. Es werden die von uns gewählten Wege und Methoden zur Erforschung der Metallkorrosion durch Crackingbenzine gekennzeichnet.
3. Es ist die Wirkung der Crackingbenzine auf Zink studiert worden; für diesen Fall fand unsere Vermutung ihre Bestätigung.
4. Es wird festgestellt, dass die Zerstörung des Zinks eine Funktion der Säurekonzentration, sowie auch der im Kontakt mit Zink stehenden, aktuellen, teerbildenden Bestandteile des Benzins ist.
5. Es wird gezeigt, dass sich auf dem Zink ein eigentümlicher Film bilden kann, der das Metall vor Zerstörung schützt. Die Entstehungsbedingungen des Films konnten bisher noch nicht erfasst werden.

6. Es ist eine Anzahl charakteristischer Eigenschaften des Teers erforscht worden, welcher aus dem im Kontakt mit Zink befindlichen Benzin gewonnen wurde. Der grosse Säuregehalt des Teers gibt Veranlassung letztern als energischen Aggressor zu betrachten.

7. Es ist gelungen, eine Anzahl von Gesetzmässigkeiten festzustellen, denen sich die Crackingbenzine im Prozesse ihrer Autoxidation fügen. Diese Gesetzmässigkeiten finden in der korrelativen Änderung einiger der charakteristischsten Konstanten der Crackingsbenzine ihren Ausdruck.

И. Ф. БОГДАНОВ и Е. И. БАШКИРОВА

О СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВАХ Pt ПРИ ГИДРИРОВАНИИ СМЕСЕЙ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей работе проведено экспериментальное изучение гидрирования бинарных смесей: аллиловый спирт + олеиновая кислота, аллиловый спирт + коричная кислота и олеиновая кислота + коричная кислота с платиновым катализатором при нескольких температурных точках и с разным количеством Pt. Найдено, что, независимо от изменения условий, бинарная смесь из одно- и двух замещенных этиленовых производных гидрируется последовательно. Далее найдено, что добавка к двухзамещенному производному во время процесса гидрирования его однозамещенного производного вызывает как бы временное отравление катализатора для первой реакции. Когда гидрирование добавки кончается, снова продолжается реакция с первым компонентом.

Введение

Применение платины и палладия в качестве катализаторов для реакций гидрирования непредельных соединений описано в литературе на примере самых разнообразных соединений. Несмотря на это, весьма интересный вопрос о специфическом поведении Pt и Pd в случае гидрирования не индивидуальных соединений, а смесей, до сих пор остается мало освещенным. Впервые на особенности платинового катализатора в реакции со смесями было указано Вавоном и Хуссоном (1), которые установили, что скорости гидрирования компонентов в смеси не совпадают со скоростями, найденными для индивидуальных соединений, и что распределение водорода, взятого в количестве около половины теоретически необходимого, между двумя компонентами смеси нельзя предсказать на основании изучения кинетики реакции гидрогенизации индивидуальных соединений. Несколько позднее Т. Адкинс (2) проверил и целиком подтвердил опыты Вавона и Хуссона. Еще более полное освещение вопрос о гидрировании бинарных смесей в присутствии платины получил в работах С. В. Лебедева с сотрудниками (3). На основании большого экспериментального материала (всего было изучено около 100 бинарных смесей) им было дока-

зано, что платиновый катализатор проявляет в некоторых случаях по отношению к компонентам смеси резко выраженную избирательность, зависящую от степени замещения водородов в этилене радикалами. Эта избирательность проявляется настолько сильно, что гидрирование компонентов протекает иногда поочередно, а не одновременно. Для определения очередности С. В. Лебедевым установлены следующие правила:

1. Смеси этиленовых производных одинаковой степени замещения гидрируются одновременно, а разной степени замещения — раздельно.
2. В смеси производных разной степени замещения в первую очередь гидрируется наименее замещенное производное. Например, в смеси однозамещенного и двузамещенного производных в первую очередь гидрируется однозамещенное и т. д.

Понятно, что вопрос о селективных свойствах катализаторов представляет большой интерес, особенно для выяснения механизма каталитических реакций и, следовательно, возможности управления ими. Однако до сих пор остается неясным, какими причинами обусловлена селективность. Например, С. З. Рогинский в статье о механизме адсорбционного катализа (4) заявляет, что неразрешенными вопросами катализа до сих пор являются: закон подбора и специфика. Поэтому нами было решено углубить изучение вопроса о гидрировании смесей непредельных соединений с целью выяснения влияния на механизм реакции таких факторов, как: природа катализатора, количество его, температура и т. д. Это было тем более необходимо, что справедливость правил Лебедева, указанных выше, вообще ставится под сомнение. Так, например, Н. К. Юрашевский (5) в работе, посвященной гидрогенизации смесей непредельных соединений, заявляет, правда, может быть, без достаточных оснований, что „степень замещения двойной связи хотя и дает некоторые указания, но, вопреки заключению Лебедева, отнюдь не является решающим и руководящим фактором“.

В первом предварительном сообщении одного из нас совместно с В. В. Ипатьевым (6) о гидрировании в присутствии платины смеси аллиловый спирт + олеиновая кислота уже было показано, что несмотря на условия, отличные от условий опытов Лебедева, — в частности был применен значительно больший избыток водорода, — раздельность гидрирования сохраняется. В данном случае исследование проводилось на примере соединений аллиловый спирт, олеиновая кислота и коричная кислота, взятых отдельно и соответственно попарно.

Исходные продукты и методика работ

Аллиловый спирт для гидрирования был получен от Кальбаума. Перед употреблением продукт был высушен поташом, как рекомендовано в справочнике „Синтезы органических препаратов“ (7), и затем перегнан. Для опытов была взята фракция, кипевшая при 94 — 97 °С.

Олеиновая кислота была также получена от Кальбаума и никаким операциям дополнительной очистки не подвергалась. Степень чистоты ее была проверена определением иодного и кислотного чисел, показавших, что исходный продукт имел достаточную для наших работ степень чистоты.

Коричная кислота синтезировалась обычным способом по методу Перкина. После двухкратной перекристаллизации из воды получался продукт с точкой плавления 133°C , что соответствует литературным данным для транс-коричной кислоты. Проверка, кроме того, производилась определением кислотного и иодного чисел.

Катализатор — платиновая чернь — готовился по методу Вилльштеттера-Майера (8) восстановлением платинохлористоводородной кислоты формалином в щелочной среде. Катализатор хранился в стаканчике с притертой крышкой без особых предосторожностей. Нами не наблюдалось сколько-нибудь значительной потери активности катализатора при стоянии в течение 2—3 месяцев.

Водород для гидрирования получался электролизом раствора едкого кали. Сила постоянного тока по амперметру на щитке была 8.5—9 ампер. По выходе из электролизера водород пропусклся через промывную склянку с серной кислотой, а затем через трубку с палладированным асбестом.

Опыты гидрирования проводились в круглодонном стакане, емкостью около 250 см^3 , с мешалкой, приводимой в движение от мотора. Мешалка представляла стеклянную палочку с припаянной снизу воронкой, на стенках которой были сделаны отверстия. Водород подводился по трубке под воронку мешалки, при вращении которой достигалось очень хорошее распыление газа. Скорость вращения мешалки колебалась в пределах от 500 до 700 об/мин. Сверху стакан закрывался пробкой, имеющей два дополнительных отверстия для выхода газа и трубки для отбора проб. Реакционный стакан во время опыта помещался в водяной термостат, в котором поддерживалась постоянной определенная температура.

Непределенные соединения применялись исключительно в растворах. Растворителем служил 96 % винный спирт, предварительно перегнанный. Концентрация всех растворов была во всех опытах приблизительно 0.1 н. Опыты гидрирования проводились следующим образом. В стакан вливались пипеткой растворы непределенных соединений по 75 см^3 . В тех случаях, когда проводилось гидрирование индивидуальных соединений, кроме 75 см^3 раствора непределенного соединения еще прибавлялось 75 см^3 спирта, так, что общий объем раствора всегда был 150 см^3 , а концентрация для каждого непределенного соединения была в смеси около 0.05 н. Затем пускался ток водорода в течение 5—10 мин. для вытеснения из прибора воздуха, отбиралась в случае надобности контрольная проба, быстро всыпалась навеска

катализатора и включалась мешалка. С пуском мешалки включался секундомер и этот момент считался началом реакции. По прошествии известного промежутка времени, без остановки мешалки и тока водорода отбирались пипеткой пробы для анализа. Обычно отбиралось 22—23 см³ раствора, который отфильтровывался от катализатора и затем уже анализировался на содержание непредельных соединений. За время процесса всего отбиралось до четырех проб. Вследствие отбора проб часть катализатора удалялась из реакционного сосуда. Однако, сильного влияния на изменение скорости процесса это не оказывало, так как вначале, при избытке катализатора, реакция с платиновым катализатором идет с постоянной скоростью, и нужно было сильно уменьшить количество катализатора, чтобы реакция шла с убывающей скоростью, чего, конечно, не было в наших условиях. Уменьшение количества катализатора сказывается лишь к концу гидрирования второго компонента в случае раздельного гидрирования. Поскольку, однако, нас интересовал главным образом момент переключения гидрирования с одного вещества на другое, то скорость гидрирования в конце процесса особого интереса для нас не представляла.

Методика анализа

Точное количественное определение компонентов реагирующей смеси непредельных соединений имеет важное значение для суждения о механизме процесса. Однако проведение такого определения представляет значительную трудность в случае наличия в смеси соединений, одинаковых между собой по химическим свойствам. В некоторых работах по гидрогенизации смесей наблюдается тенденция к применению вместо прямых косвенных методов определения компонентов смеси. Так, например, в работах Лебедева, а также в работе Юрашевского, степень гидрирования того или иного компонента смеси определялась на основании анализа кривой поглощения водорода смесью через равные промежутки времени. Мы считаем, что такой метод суждения о ходе гидрирования применим далеко не во всех случаях. В основе его лежит предположение, что водород присоединяется к отдельным непредельным соединениям с постоянной скоростью, различной для каждого производного. Действительно, в случае применения платины в качестве катализатора это предположение в большинстве случаев оправдывается. Однако следует отметить, что наши наблюдения, например, показали, что постоянная скорость присоединения водорода зависит от многих факторов, из которых важнейшим является количество катализатора. Обыкновенно имеется некоторый предел навески платины, ниже которого скорость уже не является постоянной, а постепенно убывает. Для каждого соединения этот предел различен. Кроме того, при гидрировании смесей скорость гидрирования отдельных компонентов может

резко меняться. Еще меньше указанный метод применим при гидрировании смесей с палладиевым катализатором, так как скорости гидрирования в этом случае очень велики и для большинства компонентов одинаковы. Следовательно, характерный перелом кривой при переключении реакции гидрирования с одного компонента на другой не всегда удастся наблюдать.

Поэтому мы стремились применить в своих исследованиях химическую методику анализа, посвятив при этом значительную часть времени на ее разработку, поскольку в литературе мы не нашли указаний на способы анализа смесей неопределенных соединений в комбинациях, применявшихся нами. Не давая полного изложения всего материала относительно разработки методов анализа, что мы предполагаем сделать в другом месте, мы здесь только кратко опишем основные методы, признанные нами наилучшими, которые и применялись для анализа изучаемых соединений.

При анализе этиленовых производных был использован неопределенный характер и наличие у некоторых из них кислотной группы. Определение неопределенности производилось при помощи двух реактивов — раствора хлористого иода в ледяной уксусной кислоте и водного раствора бромид-бромата.

Раствор JCl или иначе реактив Вийса (8) является очень удобным реактивом для быстрого определения иодного числа, однако он непригоден для определений в водной среде и, кроме того, реагирует не со всеми неопределенными соединениями. В этих случаях применялся бромид-броматный способ (12). По сравнению с JCl бромид-бромат дает обычно результаты повышенные на 2—3%. Анализ индивидуальных соединений и смесей проводился в основном следующим способом.

Аллиловый спирт. Определение аллилового спирта в спиртовом растворе производилось с реактивом Вийса, который готовился растворением иода в ледяной уксусной кислоте и пропусканием в раствор сухого хлора до перехода окраски в светлооранжевую. Титр раствора определялся перед каждым анализом путем добавки водного раствора KJ и титрования иода гипосульфитом. При анализе аллилового спирта к пробе приливался приблизительно двухкратный избыток 0.1н раствора JCl, смесь выдерживалась в закрытой склянке в течение 30 мин. Одновременно ставился контрольный опыт с растворителем, но без аллилового спирта. Затем избыток JCl разлагался путем прибавления водного раствора KJ и выделившийся иод оттитровывался гипосульфитом с крахмалом в качестве индикатора.

Определение аллилового спирта в водном растворе производилось при помощи раствора бромид-бромата. Для этого к пробе в склянке с притертой пробкой приливался избыток 0.1н раствора бромид-бромата, серная или соляная кислота. Затем смесь взбалтывалась в течение

3 мин., прибавлялся раствор KI, и выделившийся иод оттитровывался гипосульфитом. Контрольное определение проводилось в аналогичных условиях с растворителем без аллилового спирта.

Олеиновая кислота. Содержание олеиновой кислоты в спиртовом растворе определялось с раствором JCl по методике, аналогичной определению аллилового спирта. Время выдержки с реактивом Вийса здесь может быть сокращено до 15 мин.

Коричная кислота. Раствор JCl не пригоден для определения коричной кислоты. Содержание ее, однако, легко может быть установлено титрованием раствором брома в четыреххлористом углероде или при помощи бромид-бромата. Мы обычно применяли титрование бромид-броматом в водной среде по методике, аналогичной определению аллилового спирта в водной среде.

Следует отметить, что определение указанных индивидуальных непредельных соединений не представляло каких-либо затруднений и ошибка в определении их не превышала 1—2%. Гораздо более сложной задачей явилось аналитическое определение этих соединений в смеси. В этом случае применяемые нами методы допускают уже гораздо большую ошибку до 5—6%. Анализ смесей производился следующим образом.

Аллиловый спирт + олеиновая кислота. Определение производилось в двух пробах по 10 см³. В одной пробе спиртового раствора обоих компонентов определялось общее количество непредельных соединений титрованием раствором JCl по методу, описанному выше. В другой пробе производилось разделение компонентов, основанное на весьма плохой растворимости бариевой соли олеиновой кислоты. Для этого проба нейтрилизовалась в присутствии фенолфталеина водным раствором едкого кали. Затем приливался малыми порциями и при взбалтывании избыток раствора хлористого бария, выпавший осадок бариевых солей отфильтровывался, промывался несколько раз водой, и в фильтре производилось определение аллилового спирта титрованием бромид-броматом с соляной кислотой.

Аллиловый спирт + коричная кислота. При подыскании способов количественного определения этих компонентов в смеси нами было использовано имеющееся в литературе указание (9), что коричная кислота весьма медленно и в незначительной степени (не больше чем на 8—9%) реагирует с хлористым иодом. Проверив действие раствора JCl на коричную кислоту в наших условиях, мы установили, что при выдержке в 15—30 мин. расход на титрование кислоты не превышает 0.30 см³ 0.1 н раствора, что составляет 1.5% от вычисленного расхода. На основании этих данных анализ смеси легко удалось осуществить следующим образом. В одной пробе определялось общее количество непредельных соединений титрованием бромид-броматным раствором, а во второй пробе определялось содержание аллилового спир-

та при помощи раствора JCl. Содержание коричной кислоты находилось по разности.

Коричная + олеиновая кислоты. Метод анализа этой смеси был основан на том же принципе, что и анализ смеси аллилового спирта с коричной кислотой, а именно: на отсутствии взаимодействия между раствором JCl и коричной кислотой. Определение проводилось в двух пробах. В одной пробе определялось общее количество непредельных соединений при помощи бромид-бромата или раствора брома в четыреххлористом углероде. Во второй пробе при действии раствора JCl определялось содержание олеиновой кислоты по способу, описанному выше. Содержание коричной кислоты в смеси находилось затем по разности.

Гидрирование индивидуальных соединений

Аллиловый спирт. О гидрировании аллилового спирта в наших условиях частично сообщалось уже ранее. В данном случае был поставлен ряд опытов исключительно с целью сравнения активностей платиновых катализаторов разного приготовления, а также для сравнений с результатами дальнейших опытов по гидрированию бинарных смесей. Дополнительно выяснено влияние на скорость гидрирования спирта количества катализатора и температуры. Полученные результаты даны в табл. 1 и изображены на фиг. 1, на которой с целью сохранения наилучшей наглядности даны кривые для наиболее характерных опытов.



Фиг. 1. Гидрирование аллилового спирта на Pt

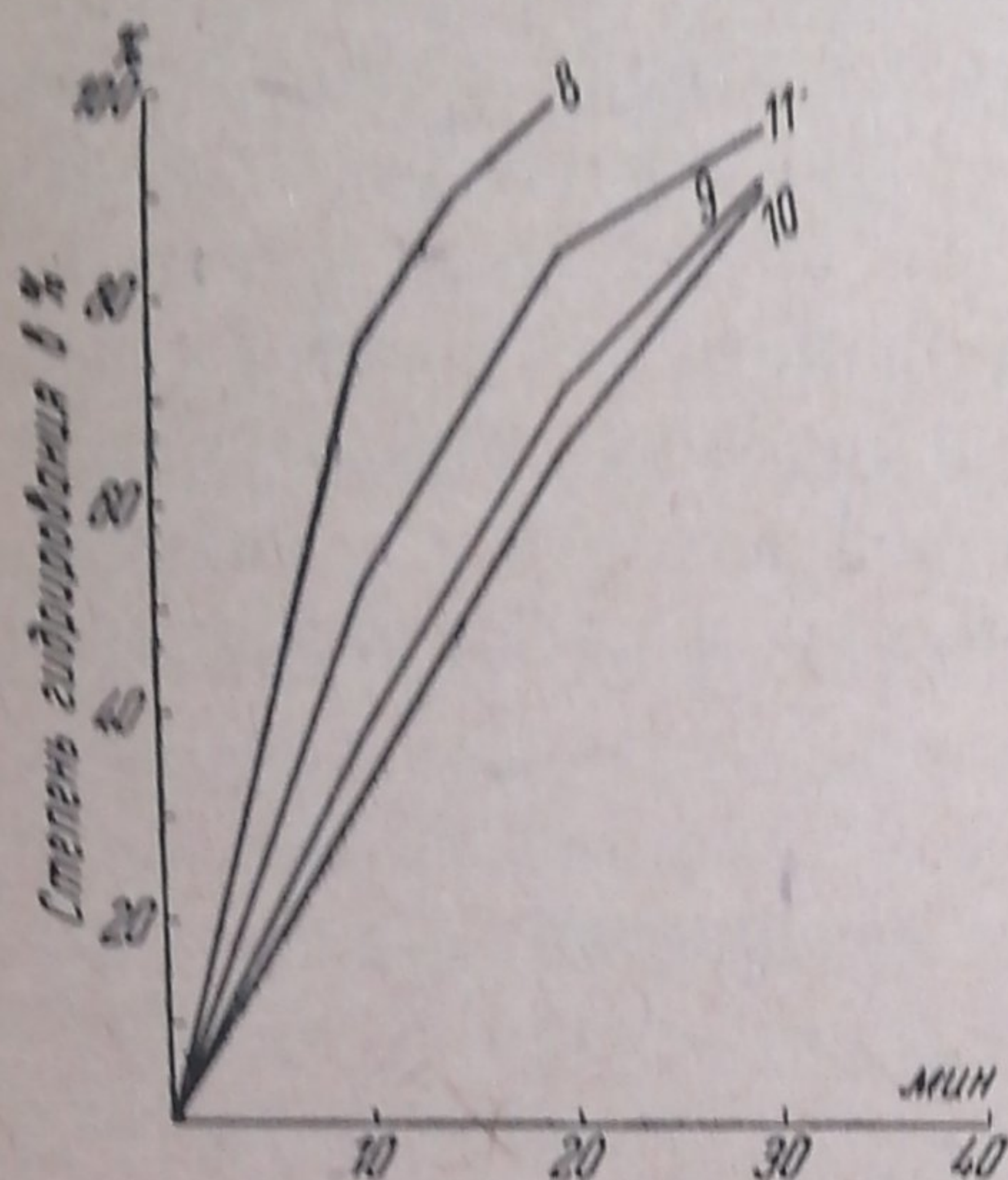
Таблица 1

Гидрирование аллилового спирта на Pt

№ опытов	Температура в °C	Навеска Pt в г	Прогидрировано аллилового спирта в процентах за время					
			5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	30 мин.	60 мин.
1	20	0.1	—	88.4	—	100	—	—
2	20	0.1	32.6	84.1	100	—	—	—
3	20	0.05	12.8	29.0	47.1	62.3	—	—
4	20	0.05	—	—	—	61.8	88.4	100
5	10	0.1	9.0	30.3	56.5	85.6	—	—
6	10	0.1	22.4	40.8	—	88.2	100	—

7

Приведенные цифры показывают, что с 0.1 г Pt гидрирование заканчивается за 15—20 мин., т. е. оно идет с такой же скоростью, какая отмечалась ранее (6). Понижение температуры с 20 до 10° С замедляет скорость гидрирования приблизительно в два раза. Уменьшение количества катализатора в два раза вызывает уменьшение скорости также приблизительно в два раза. Опыт 4 был поставлен с целью выяснения влияния на процесс отбора проб. Как видно, пробы через 20 мин. опытов 3 и 4 целиком совпадают. Кривые скоростей гидрирования во всех случаях в большей части отрезков изображаются прямыми линиями.



Фиг. 2. Гидрирование олеиновой кислоты на Pt

Олеиновая кислота. Гидрирование олеиновой кислоты было поставлено также для сравнения с последующими опытами. В дополнение к ранее сообщенному материалу здесь отмечено влияние количества катализатора и температуры. Цифровой материал приведен в табл. 2, а также частично изображен на фиг. 2.

Таблица 2

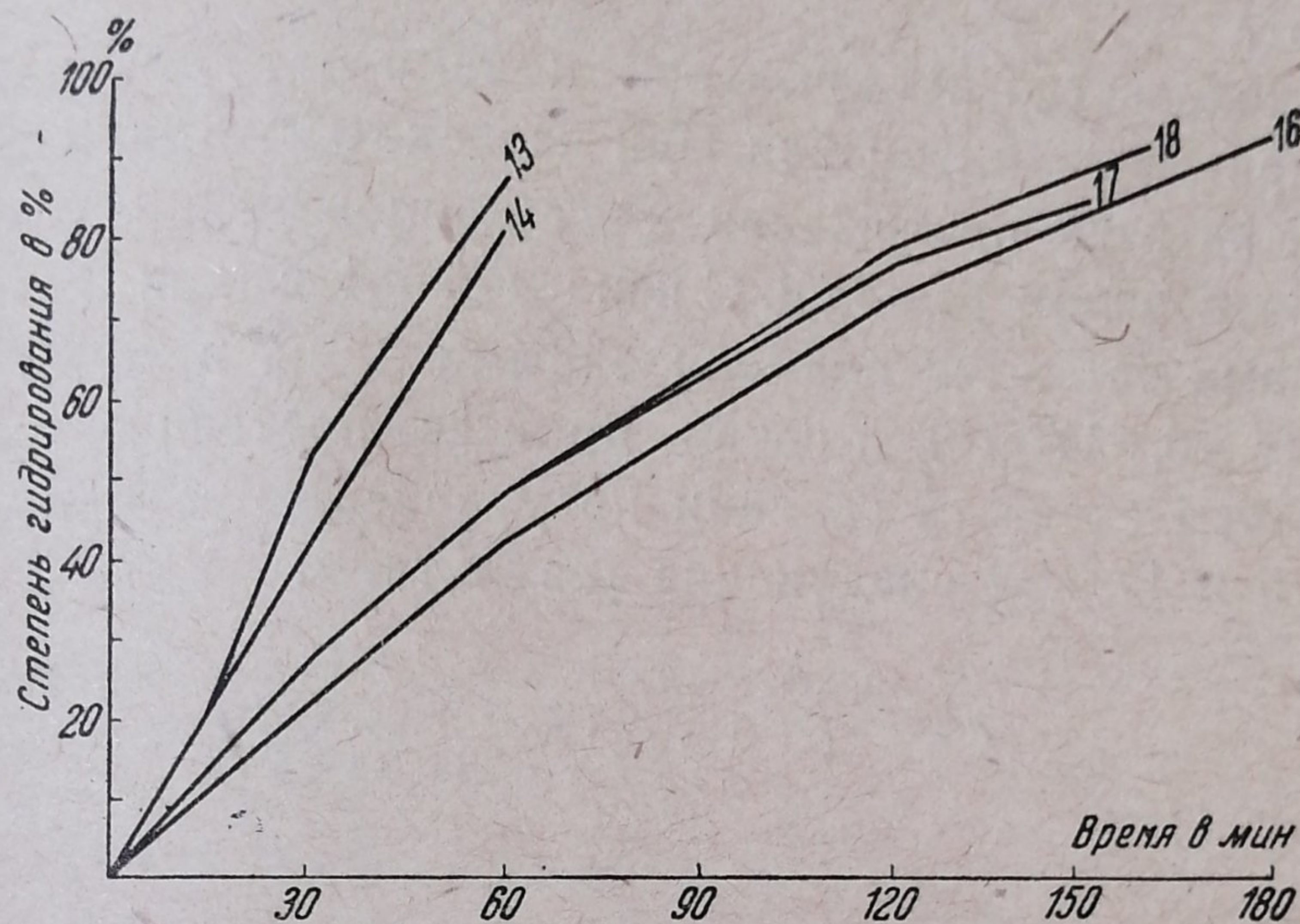
Гидрирование олеиновой кислоты на платине

№ опы- тов	Темп. в °С	Навеска Pt в г	Прогидрировано олеин. кислоты в процентах за время					
			5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	30 мин.	60 мин.
7	20	0.1	—	93.5	—	100	—	—
8	20	0.1	35.2	74.1	90.0	99.2	—	—
9	20	0.05	—	38.4	—	70.7	91.1	—
10	20	0.05	—	32.7	49.0	65.7	90.1	—
11	10	0.1	—	52.2	—	84.0	96.0	—
12	10	0.1	—	—	41.6	50.0	6.21	58.7

Данные этой таблицы показывают, что олеиновая кислота гидрируется при 20°С и навеске Pt 0.1 г с такой же скоростью, как и аллиловый спирт. Реакция заканчивается в наших условиях через 15—20 мин. С навеской катализатора 0,05 г. реакция идет приблизительно в два раза медленнее. В этом случае (опыты 9, 10) можно отметить прекрасную повторяемость опытов. Понижение температуры замедляет скорость реакции, однако, относящиеся сюда опыты не дают возможности установить пропорциональность между температурой и скоростью реакции. Интересно еще отметить, что кривые гидрирования вначале идут

прямолинейно, а после того, как насыщено 60—80% соединения, наблюдается замедление процесса.

Коричная кислота. Коричная кислота была новым объектом исследования в наших условиях. Опыты с ней проведены в тех же условиях, что и для предыдущих соединений. Результаты сведены в табл. 3 и представлены на фиг. 3.



Фиг. 3. Гидрирование коричной кислоты на Pt

Таблица 3

Гидрирование коричной кислоты на Pt

№ оп.	Темп. в °C	Навеска Pt в г	Прогидрировано коричной кислоты в процентах за время						
			15 мин.	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	150 мин.	180 мин.
13	ок. 20	0.18	20.4	52.4	88.0	100	—	—	—
14	ок. 20	0.20	—	49.3	81.7	100	—	—	—
15	20	0.2	—	—	76.1	—	98.2	—	—
16	20	0.1	—	20.6	43.8	—	75.4	—	97.4
17	20	0.1	—	27.2	49.3	—	79.5	87.9	—
18	10	0.2	—	27.1	52.6 ¹	—	81.0	95.7 ²	—

¹ Через 67 мин.

² Через 190 мин.

Первый вывод, который можно сделать из приведенных цифр, что коричная кислота гидрируется значительно медленнее аллилового спирта и олеиновой кислоты. С навеской Pt 0.1 г реакция заканчивается только через три с лишним часа, даже с 0.2 г Pt нужно около 1½ час. Это заключение целиком совпадает с высказанным С. В. Лебедевым (3) на основании его наблюдений, положением, что производные этилена с ароматическими заместителями гидрируются медленнее алифатических производных. Между количеством ка-

тализатора и скоростью реакции. Здесь также наблюдается почти пропорциональная зависимость. С 0.2 г Pt реакция идет приблизительно в два раза скорее, чем с 0.1 г. Понижение температуры уменьшает скорость реакции, причем эффект от понижения температуры процесса почти совпадает с влиянием количества катализатора. Так, например, опыты 17 и 18, где взято 0.1 г Pt при 20°C и 0.2 г при 10°C, целиком совпадают.

Наконец, количество катализатора и температура сказываются и на характере кривых гидрирования. При навеске 0.2 г и температуре 20°C кривые почти на всем протяжении идут прямолинейно, т. е. указывают на нулевой порядок реакции. С навеской 0.1 г при 20°C или 0.2 г при 10°C кривые остаются прямолинейными лишь в небольшом промежутке (опыт 16, 17, 18), а затем процесс постоянно замедляется. Расчет константы скорости реакции по уравнению реакции 1 порядка для опытов 16 и 17 дал следующие результаты:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}; a = 10.24.$$

Таблица 4

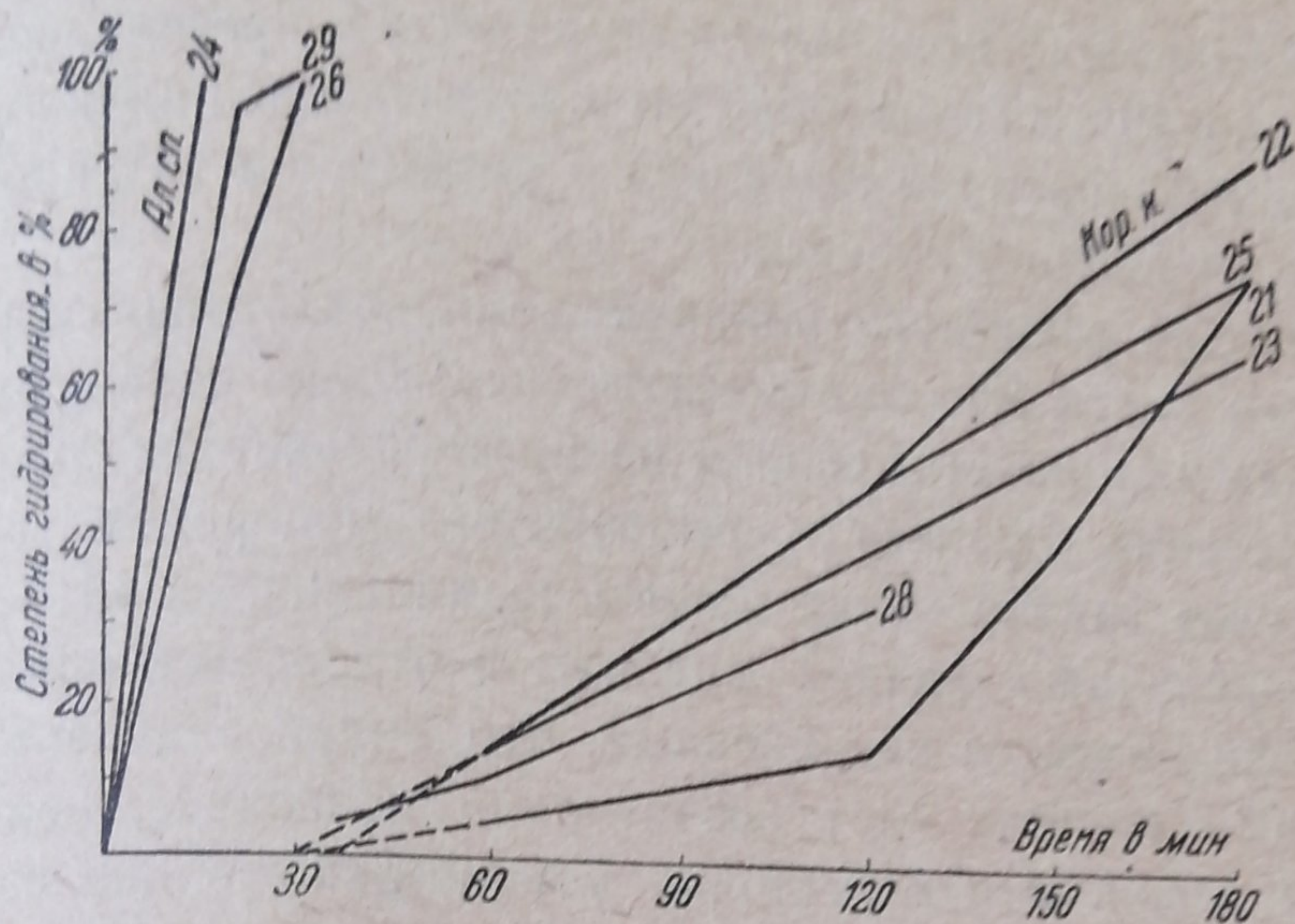
Константы скоростей реакции

Время: в мин.	x		k	
	опыт 16	опыт 17	опыт 16	опыт 17
30	2.04	2.79	0.007407	0.01060
60	4.33	5.06	0.009162	0.01136
120	7.44	8.14	0.01081	0.01322
150	—	9.00	—	0.01408
195	9.61	—	0.01801	—

Как видно, порядок реакции несколько отклоняется от уравнения мономолекулярной реакции.

Гидрирование смесей

Коричная кислота + аллиловый спирт. При изучении каталитических свойств платины в процессе гидрирования этой бинарной смеси были подвергнуты выяснению следующие вопросы: 1) относится ли катализатор селективно к компонентам смеси согласно правилам С. В. Лебедева или нет; 2) как влияет на селективные свойства температура и количество катализатора и 3) как изменяются скорости гидрирования каждого компонента при их совместном гидрировании. Сводная таблица результатов приведена далее (таблица 5). Результаты отдельных опытов изображены также на фиг. 4.



Фиг. 4. Гидрирование на Pt смеси: аллиловый спирт +
+ коричневая кислота

Таблица 5

Гидрирование на Pt смеси аллиловый спирт + коричневая кислота

№ опытов	Темп. в °C	Навеска Pt в г	Прогидрировано в процентах за время													
			10 мин.		15 мин.		20 мин.		30 мин.		60 м.	120 м.	150 м.	180 м.	210 мин.	240 мин.
			алл. сп.	кор. к.	алл. сп.	кор. к.	алл. сп.	кор. к.	алл. сп.	кор. к.	кор. к.	кор. к.	кор. к.	кор. к.	кор. к.	кор. к.
19	20	0.2	97.2	нет	100	3.2	—	5.0	—	12.0	37.0	—	—	—	—	—
20	20	0.2	77.2	нет	98.7	нет	—	следы	—	6.3	32.8	—	—	—	—	—
21	20	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	5.1	14.7	41.4	77.0	90.2	—
22	20	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	14.0	48.4	74.0	92.0	93.5	—
23	20	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	14.0	40.8	—	66.2	—	91.5
24	20	0.1	68.6	—	99.2	нет	—	5.4	—	12.7	—	—	—	—	—	—
25	20	0.1	68.1	—	—	—	—	—	—	1.6	14.3	48.5	—	78.0	—	—
26	20	0.05	34.0	—	—	—	71.8	нет	98.2	—	4.5	—	—	—	—	—
27	20	0.05	61.0	—	—	—	96.0	нет	следы	следы	4.2	21.6	—	—	—	—
28	10	0.2	—	—	—	—	—	—	—	5.4	11.10	33.0	—	—	—	—
29	10	0.1	—	—	68.7	нет	95.0	нет	100	0	8.0	16.5	(через 90 мин.)			

Как видно из табл. 5, большое количество проб, взятых в разное время, дает возможность сделать заключение, что гидрирование компонентов смеси идет отдельно. Сперва нацело или почти нацело гидрируется аллиловый спирт, а затем коричневая кислота. Это подтверждается тем, что присутствие аллилового спирта констатируется только в пробах, взятых в течение первых 30 мин. от начала реакции, в то время как уменьшение количества коричневой кислоты в этих пробах найдено ничтожным, либо последнее совсем не наблюдалось. Между тем при гидрировании одной коричневой кислоты пробы,

взятые через 30 мин., показывали количество прогидрированной кислоты от 20 до 40%. Таким образом в случае смеси аллиловый спирт + коричная кислота правило Лебедева о раздельном гидрировании такой смеси целиком подтверждается.

Относительно взаимного влияния компонентов на скорости гидрирования их в смеси можно высказать следующие положения. Скорость гидрирования аллилового спирта не претерпевает сколько-нибудь заметных изменений. Процесс насыщения его водородом заканчивается, как и в случае гидрирования одного соединения, за 15—20 мин. Скорости гидрирования коричной кислоты в отдельных опытах неодинаковы. Однако является несомненным, что гидрирование коричной кислоты во всех случаях идет значительно медленнее, чем при гидрировании ее одной. Это достаточно убедительно видно из сопоставления некоторых результатов из табл. 3 и 5.

Таблица 6

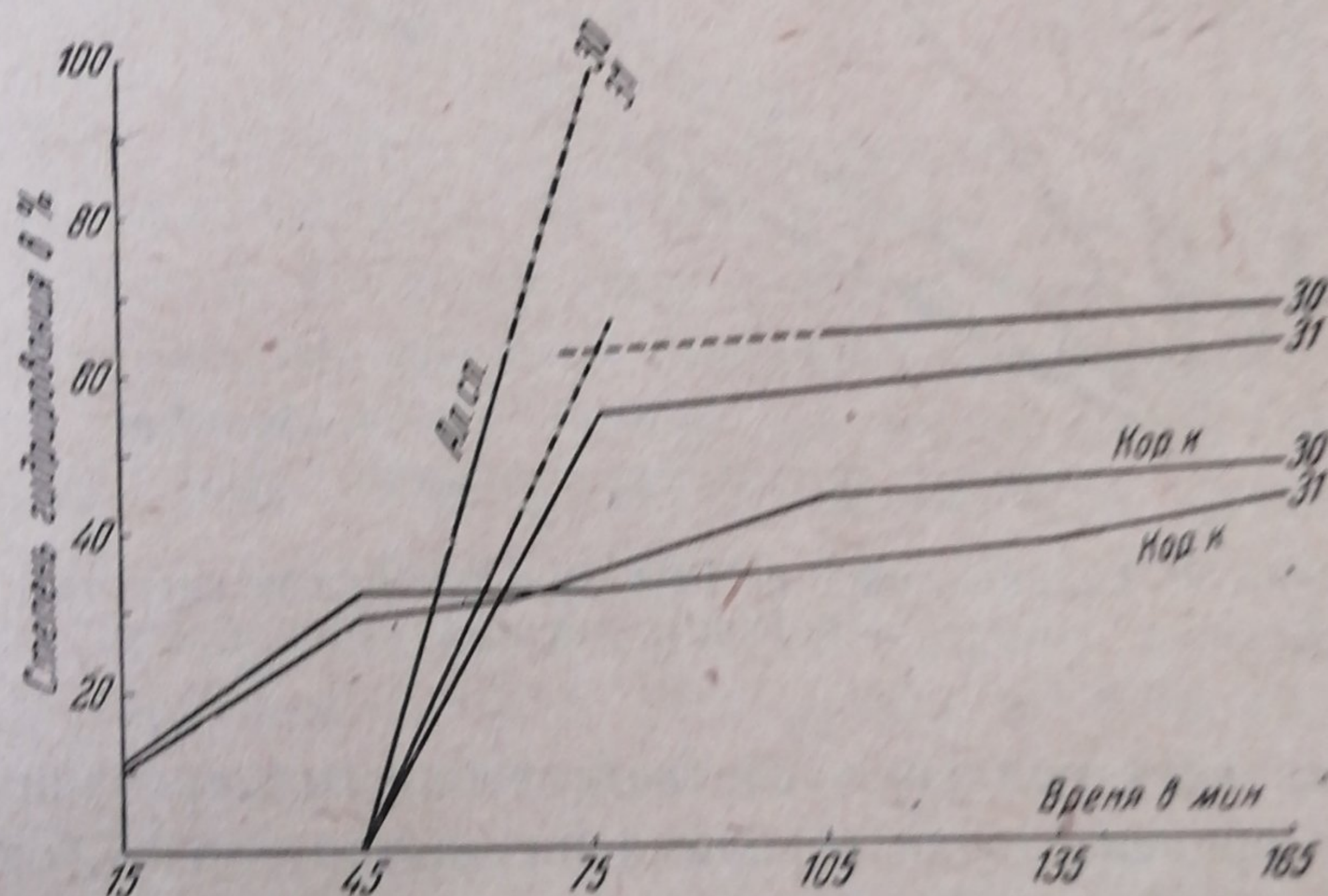
Скорости гидрирования коричной кислоты

№ опытов	Навеска Pt в г	Темп. в °C	Прогидрировано в проц. за время		Примечание
			60 мин.	120 мин.	
23	0.2	20	14.0	40.8	В смеси с аллилов. спиртом
25	0.1	20	14.3	48.5	
15	0.2	20	76.1	98.2	Одна коричная кислота
17	0.1	20	49.3	79.5	

Здесь первые две строчки указывают количество прогидрированной коричной кислоты в опытах со смесью аллиловый спирт + коричная кислота, а две последние—в случае гидрирования одной коричной кислоты. Если даже отбросить 30 мин. на задержку гидрирования коричной кислоты аллиловым спиртом, то все равно скорости гидрирования остаются замедленными. Создается впечатление, что аллиловый спирт как бы частично отравляет катализатор. В связи с этим интересно отметить следующий факт. В двух случаях (опыты 21 и 22) ввиду медленности процесса гидрирование было прервано на ночь и продолжено на другой день. В обоих опытах скорости реакции резко возрастали. На кривых мы наблюдаем скачок вверх, особенно в опыте 21. Таким образом мы здесь сталкиваемся с таким явлением, что катализатор как бы „отдыхает“ и опять восстанавливает свою активность. Переломы кривой скорости гидрирования коричной кислоты не наблюдаются при непрерывном гидрировании. Так в опытах 23 и 25 кривые идут совершенно прямолинейно на большом промежутке, хотя в опыте 25 навеска катализатора взята 0.1 г, а следовательно, на основании наблюдений гидрирования одной коричной кислоты, здесь можно бы ожидать отклонения от прямой линии и приближения к кривой скорости реакции первого порядка.

Количество катализатора влияет на скорость реакции, но не изменяет селективного характера процесса. Независимо от того, взято ли 0.05, 0.1 или 0.2 г Pt аллиловый спирт гидрируется в первую очередь.

Задержка гидрирования коричной кислоты прибавлением аллилового спирта. Поскольку платина обладает ярко выраженными избирательными свойствами в случае гидрирования смеси коричная кислота + аллиловый спирт, то, естественно, возник вопрос: вызовет ли задержку гидрирования коричной кислоты прибавка аллилового спирта или, иначе говоря, проявятся ли избирательные свойства платинового катализатора, находящегося в рабочем состоянии. Для выяснения этого были поставлены два опыта следующим образом. Вначале было взято 100 см³ раствора коричной кислоты, которая была подвергнута гидрированию при 20° С и навеске Pt 0.1 г. Через 45 мин., когда реакция по расчету должна пройти приблизительно на 30%, не останавливая размешивания и тока водорода, было влито 75 см³ раствора аллилового спирта. Результаты опытов, проведенных в идентичных условиях и близко совпадающих между собою, приведены в табл. 7 и на фиг. 5



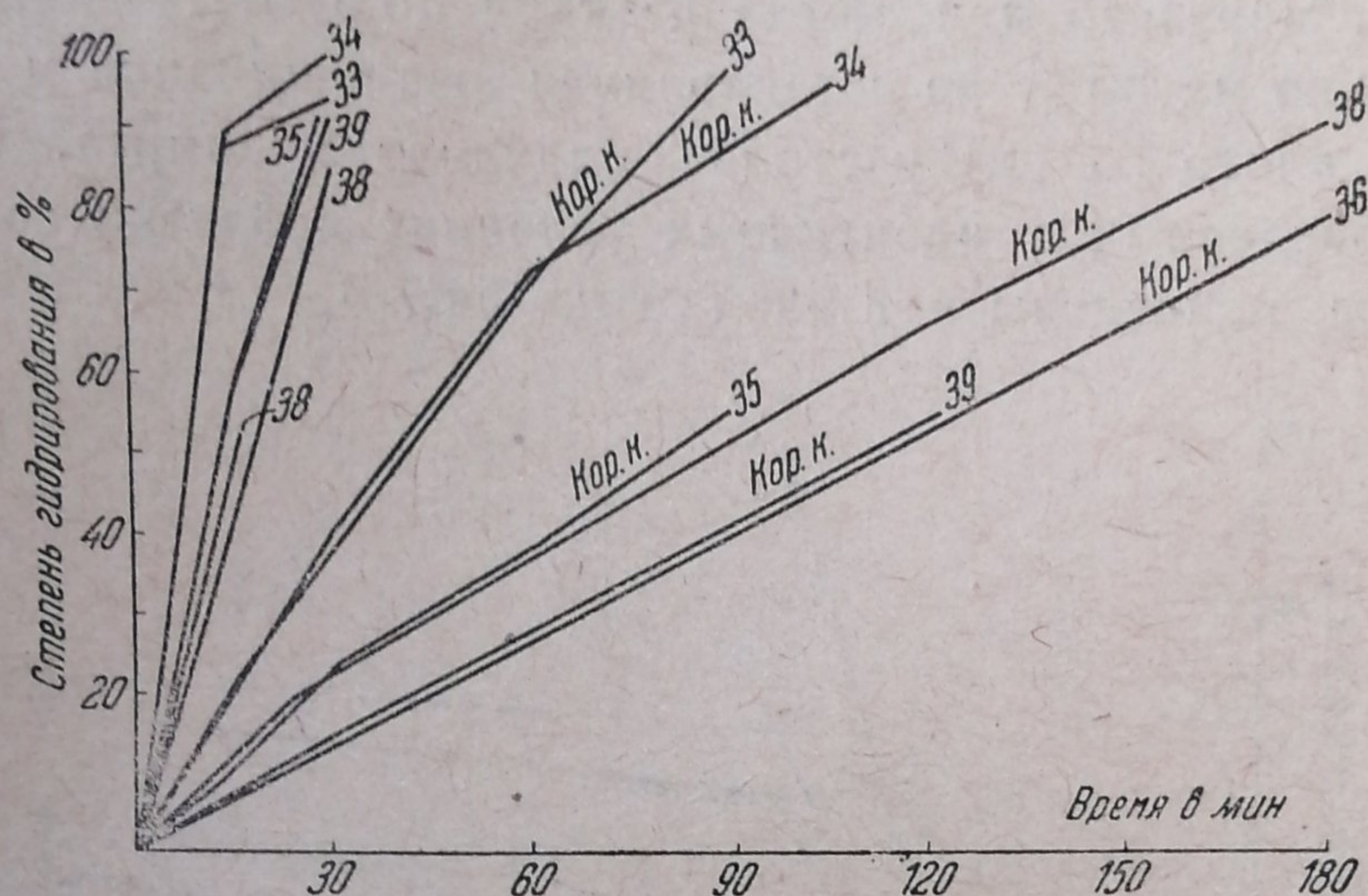
Фиг. 5. Задержка гидрирования на Pt коричной кислоты прибавлением аллилового спирта

Таблица 7

Задержка гидрирования коричной кислоты

№ опытов	Прогидриров. кор. к-ты до прибавл. алл. спирта (за 45 мин.)	Прогидрировано в смеси через														
		10 мин.			20 мин.			30 мин.			60 мин.		90 мин.		120 мин.	
		кор. к-ты	алл. сп.	всего не- пределън.	кор. к-ты	алл. сп.	всего не- пределън.	кор. к-ты	алл. сп.	всего не- пределън.	кор. к-ты	всего не- пределън.	кор. к-ты	всего не- пределън.	кор. к-ты	всего не- пределън.
30	29.4	31.0	31.5	19.3	31.9	65.9	41.4	—	—	—	44.8	63.5	—	—	49.0	69.1
31	32.8	—	—	—	—	—	—	33.0	97.8	55.1	—	—	39.0	61.3	44.7	64.8

Данные табл. 7 отчетливо показывают, что несмотря на начавшийся процесс гидрирования коричной кислоты, прибавка аллилового спирта останавливает первую реакцию и вызывает переключение процесса на гидрирование прибавленного спирта. Аллиловый спирт, судя по обоим опытам, целиком насыщается водородом, приблизительно за 30 мин. В течение этого времени содержание коричной кислоты остается неизменным. В дальнейшем по окончании гидрирования спирта опять возобновляется гидрирование коричной кислоты. Высказанные положения подтверждаются и ходом кривых уменьшения суммарного количества непредельных. Вначале наблюдается быстрое уменьшение непредельных соответственно большой скорости гидрирования аллилового спирта, затем кривая имеет перелом и уменьшение количества



Фиг. 6. Гидрирование на Pt смеси: олеиновая кислота +
+ коричная кислота

непредельных идет медленно, соответственно гидрированию коричной кислоты. По времени точки перелома находятся близко, около 30 мин. после прибавки аллилового спирта, т. е. перелом наступает при окончании гидрирования последнего. Наконец, точки перелома соответствуют уменьшению непредельных на 55 и 60%, что близко совпадает с содержанием аллилового спирта в исходной смеси (56.3% — опыт 31 и 58.2% в опыте 30).

Таким образом избирательность платины в данном случае проявляется настолько сильно, что добавленный аллиловый спирт как бы вызывает временное отравление катализатора, работающего на гидрировании коричной кислоты.

Коричная кислота + олеиновая кислота. Изучение этой смеси представляло интерес в том отношении, что оба соединения представляют производные этилена одинаковой степени замещения. Поэтому важно было выяснить, проявляются ли здесь избирательные свойства

платинового катализатора, и какое влияние оказывают на них изменение количества катализатора и температуры. Результаты опытов собраны в табл. 8 и частично — представлены на фиг. 6.

Таблица 8

Гидрирование смеси коричная кислота + олеиновая кислота

№ опы- тов	Темп. в °C	Навес- ка Pt в г	Прогидрировано в процентах за время									
			15 мин.		30 мин.		60 мин.		90 мин	120 м.	150 м.	180 м.
			ол. к-ты	кор. к-ты	ол. к-ты	кор. к-ты	ол. к-ты	кор. к-ты	кор. к-ты	кор. к-ты	кор. к-ты	кор. к-ты
32	20	0.2	96.0	19.8	100	42.7	—	86.0	100	—	—	—
33	20	0.2	87.6	21.1	94.3	37.4	100	72.0	98.5	—	—	—
34	20	0.2	86.1	20.2	100	40.2	—	73.5	96.9	через	105 м.	—
35	20	0.1	57.2	10.6	92.0	23.0	100	38.5	56.5	—	—	—
36	20	0.1	50.2	6.2	—	—	100	27.0	—	53.7	—	81.7
37	20	0.1	—	—	81.4	18.2	100	31.9	—	64.5	78.7	—
38	10	0.2	—	—	84.5	19.6	—	—	—	67.0	—	92.7
39	10	0.2	56.3	—	90.5	15.0		27.3	—	55.2	—	—

Данные таблицы и фигура показывают, что эта смесь гидрируется одновременно и, следовательно, на этом примере также подтверждается правило Лебедева. Скорости гидрирования отдельных компонентов смеси не претерпевают заметных изменений. Как олеиновая кислота, так и коричная гидрируются с такими же закономерностями, как и в случае гидрирования отдельных соединений, или, иначе говоря, компоненты смеси не оказывают влияния друг на друга. Уменьшение количества катализатора вдвое, а также понижение температуры не изменяют общей картины. С 0.2 г Pt коричная кислота гидрируется приблизительно в два раза медленнее, чем с 0.1 г катализатора. Таким образом можно заключить, что в случае гидрирования данной смеси по отношению к каждому компоненту смеси действующим является общее количество взятого катализатора, т. е. присутствие одного компонента не влияет на механизм реакции с другим компонентом.

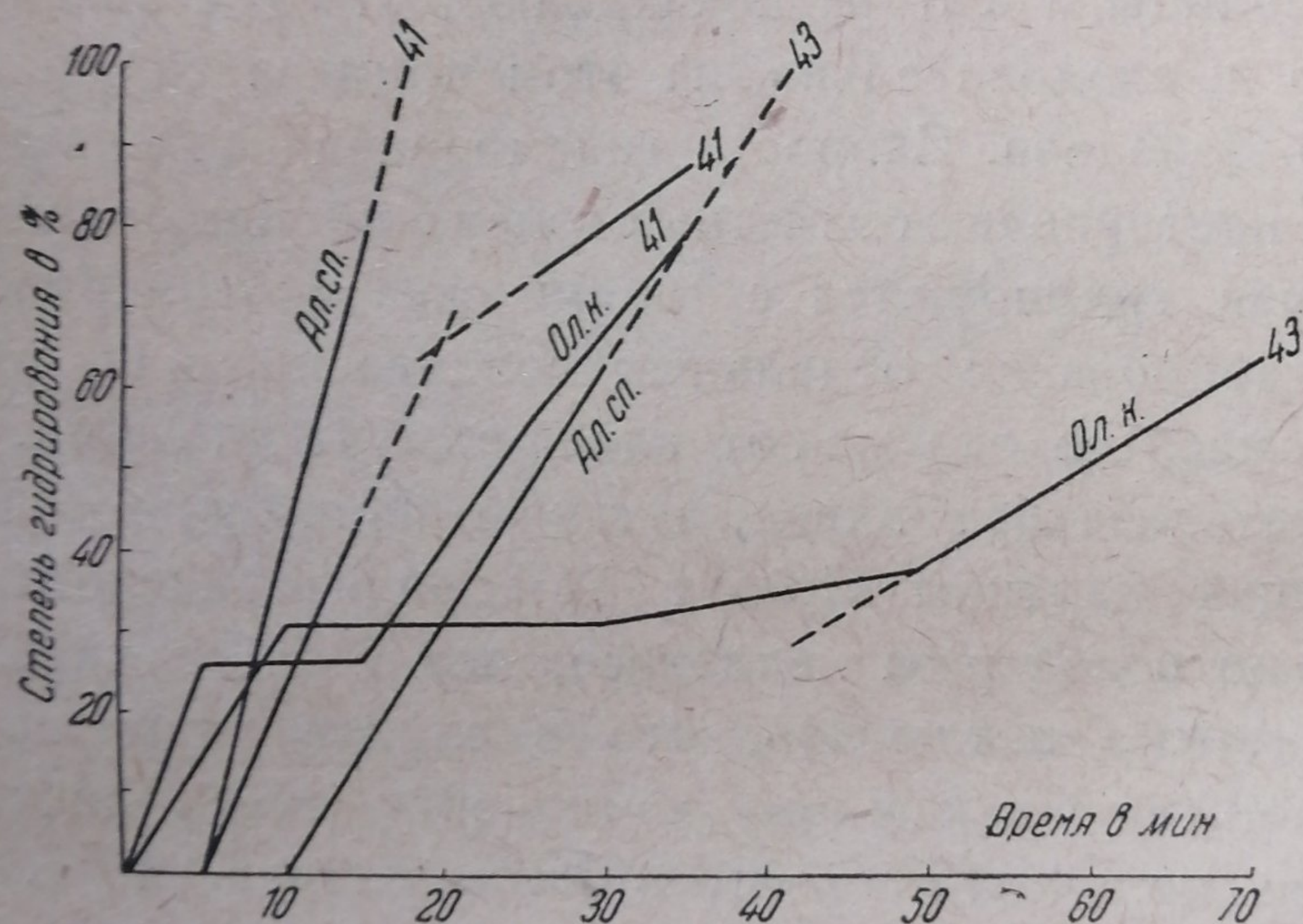
Аллиловый спирт + олеиновая кислота. О гидрировании этой смеси в условиях аналогичных нашим уже сообщалось ранее (6).

Здесь лишь было выяснено: задерживает ли прибавка аллилового спирта начавшуюся реакцию гидрирования олеиновой кислоты, как это наблюдалось в смеси аллиловый спирт + коричная кислота. С этой целью было поставлено четыре опыта с различным количеством катализатора и при температурах 10 и 20° C. Методика опытов была такая же, как раньше. Результаты даны в табл. 9 и представлены на фиг. 7.

Задержка гидрирования олеиновой кислоты

№ опытов	Темп. в °C	Навеска Pt в г	Прогидриро- вано олеинов. к-ты до при- бавки алл. спирта	Прогидрировано в смеси через												
				10 мин.			20 мин.			30 мин.			40 мин.		60 мин.	
				ол. к-ты	алл. сп.	всего не- предельн.	ол. к-ты	алл. сп.	всего не- предельн.	ол. к-ты	алл. сп.	всего не- предельн.	ол. к-ты	всего не- предельн.	ол. к-ты	всего не- предельн.
40	10	0.1	48% через 10 мин.	51.7	64.7	44.2	55.4	100	69.6	68.0	—	78.0	—	—	92.4	94.6
41	10	0.1	26.7% через 5 мин.	27.4	80.1	46.7	56.3	100	74.3	80.5	—	88.7	—	—	—	—
42	20	0.05	37,4% через 10 мин.	38.7	28.8	18.4	37.4	52.8	32.8	41.0	74.8	48.6	—	—	57.3	74.0
43	20	0.05	31,5% через 10 мин.	—	—	—	32.4	65.0	—	—	—	—	40.8 алл. сп. нет	—	65.3	—

Опыты ставились с таким расчетом, чтобы гидрирование аллилового спирта шло не слишком быстро и, следовательно, чтобы можно было наблюдать задерживающее действие прибавки последнего. Действительно, из данных анализа отчетливо видно, что после прибавки ал-



Фиг. 7. Задержка гидрирования на Pt олеиновой кислоты прибавкой аллилового спирта

лилового спирта начавшаяся реакция с олеиновой кислотой останавливается почти совершенно или по крайней мере проходит лишь на 2—3% за все время, пока не прогидрируется аллиловый спирт, т. е. за время от 10 до 30 мин. Затем гидрирование олеиновой кислоты возобновляется, правда, уже с меньшей скоростью, чем вначале процесса, что, вероятно, объясняется уменьшением к концу опыта количества катализатора в реакционной смеси. Задерживающее влияние аллилового спирта особенно показательно в опыте 43. Вначале за

10 мин. олеиновая кислота гидрируется на 31.5%, каковая величина сохраняется в течение продолжительного периода. Например, через 20 мин. степень гидрирования остается 32.4%, в то время как аллиловый спирт гидрируется за этот промежуток на 65.0%. В пробе, взятой через 40 мин, аллилового спирта уже нет, а олеиновая кислота прогидрирована только на 40.8%. Если предположить, что кривая гидрирования аллилового спирта идет прямолинейно, то он должен прогидрироваться сполна через 30 мин. в то время как продолжение кривых для олеиновой кислоты, проведенное пунктиром, показывает, что гидрирование олеиновой кислоты возобновляется приблизительно через 32 мин. после прибавки аллилового спирта.

Таким образом в случае гидрирования в присутствии платины смеси олеиновая кислота + аллиловый спирт имеет место раздельное гидрирование: в первую очередь гидрируется аллиловый спирт. Кроме того, селективные свойства платинового катализатора по отношению к этой смеси выражены настолько сильно, что прибавка аллилового спирта действует по отношению к катализатору, работающему на гидрировании олеиновой кислоты, как контактный яд. Катализатор ведет себя в данном случае так же, как и со смесью аллиловый спирт + коричная кислота.

Из всего изложенного здесь материала можно в качестве первого вывода сказать, что установленные С. В. Лебедевым закономерности о порядке гидрирования в присутствии платинового катализатора этиленовых производных разной степени замещения остаются справедливыми и для изученных нами смесей независимо от наличия других условий опыта. Изменение количества катализатора и ведение процесса при более низких температурах не влияет на селективные свойства платины. Поэтому процитированное вначале статьи возражение Н. К. Юрашевского мы считаем неправильным. Это возражение тем более необоснованно, что им сделано такое заключение на основании опытов гидрирования бинарных смесей в присутствии палладиевого катализатора. Однако, как видно из наших данных, избирательные свойства палладия не тождественны с избирательностью платинового катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vavon u. Husson, Comptes rendus, 176, 989.
2. Adkins H., J. Am. Chem. Soc., 48, 1671, 1926.
3. Лебедев С. В., Коблянский Г. Г. и Якубчик, А. О. Ж., 56, 265, 1925; Лебедев С. В. и Платонов М. С., Ж., 61, 2151, 1930.
4. Рогинский С. З., Ж. Ф. Х., VI, 355, 1935.
5. Юрашевский Н. К., Ж. О. Х. V., 1038, 1934.
6. Богданов И. Ф. и Ипатьев В. В., — в печати.
7. Справ. „Синтезы органических препаратов“ т. I, стр 16.
8. Meyer H., Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen,
9. Грюн А., Анализ жиров и масел, стр. 148.

I. BOGDANOV and E. BAŠKIROVA. THE SELECTIVE PROPERTIES OF Pt
IN THE HYDROGENATION OF MIXTURES OF UNSATURATED
COMPOUNDS

SUMMARY

The selective hydrogenation of binary mixtures of unsaturated compounds is an aspect of catalytic reactions that has so far been but inadequately studied. After studying the hydrogenation of a large number of mixtures of ethylene derivatives in the presence of platinum, S. V. Lebedev and collaborators (Journal of Russian Physico-Chemical Society 56, 265; 61, 215) have found that the derivatives of the same degree of substitution hydrogenate simultaneously, while those having different degrees of substitution hydrogenate successively. His conclusions are, however, questioned by some investigators.

This paper contains the results of experiments in hydrogenation in the presence of platinum, carried out with the following binary mixtures, viz.: allylic alcohol + oleic acid, allylic alcohol + cinnamic acid, and lastly, oleic acid + cinnamic acid. Ethyl alcohol was used as solvent. The concentration of the solutions was about 0.1 N. The analysis was made by determining the iodine value by means of an aqueous solution of bromide bromate and a solution of ICl in ice-cold acetic acid. The catalyst was prepared according to Wilstätter's method. The experiments were conducted at a temperature of 10 and 20°. The amounts of platinum used ranged between 0.05 and 0.2 g.

As a result it was found that the oleic acid + cinnamic acid mixture hydrogenates simultaneously, but, if mixtures of allylic alcohol with either oleic or cinnamic acid are used, the whole of the allylic alcohol is the first to hydrogenate, the second component following suit subsequently. The order of hydrogenation of the components is not altered by a change in the amount of the catalyst within the range of 0.05 to 0.2 g. Nor is the process affected by a lowering of temperature from 20 to 10° C.

The selective action of Pt on either component of a binary mixture of ethylene derivatives of a different degree of substitution is so marked that an incipient reaction of hydrogenation of either oleic or cinnamic acid may be retarded by the addition of allylic alcohol. In this manner, the hydrogenation of the first component was retarded until the allylic alcohol added to the mixture had been fully hydrogenated. Then the hydrogenation of the first component, *i. e.* of the oleic or the cinnamic acid, was renewed.

И. Ф. БОГДАНОВ и Е. И. БАШКИРОВА

О СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВАХ Pd ПРИ ГИДРИРОВАНИИ СМЕСЕЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей работе проведено изучение гидрирования бинарных смесей непредельных соединений с палладиевым катализатором в условиях, аналогичных опытам с Pt (см. первую статью).

Найдено, что смесь: аллиловый спирт + олеиновая кислота гидрируется в присутствии Pd отдельно; в смеси аллиловый спирт + коричная кислота отдельность гидрирования выражена недостаточно резко. В смеси компонентов одинаковой степени замещения (олеиновая кислота + коричная кислота) в первую очередь преимущественно гидрируется коричная кислота, а лишь под конец оба компонента вместе. Добавка аллилового спирта, а также коричной кислоты вызывает задержку гидрирования олеиновой кислоты.

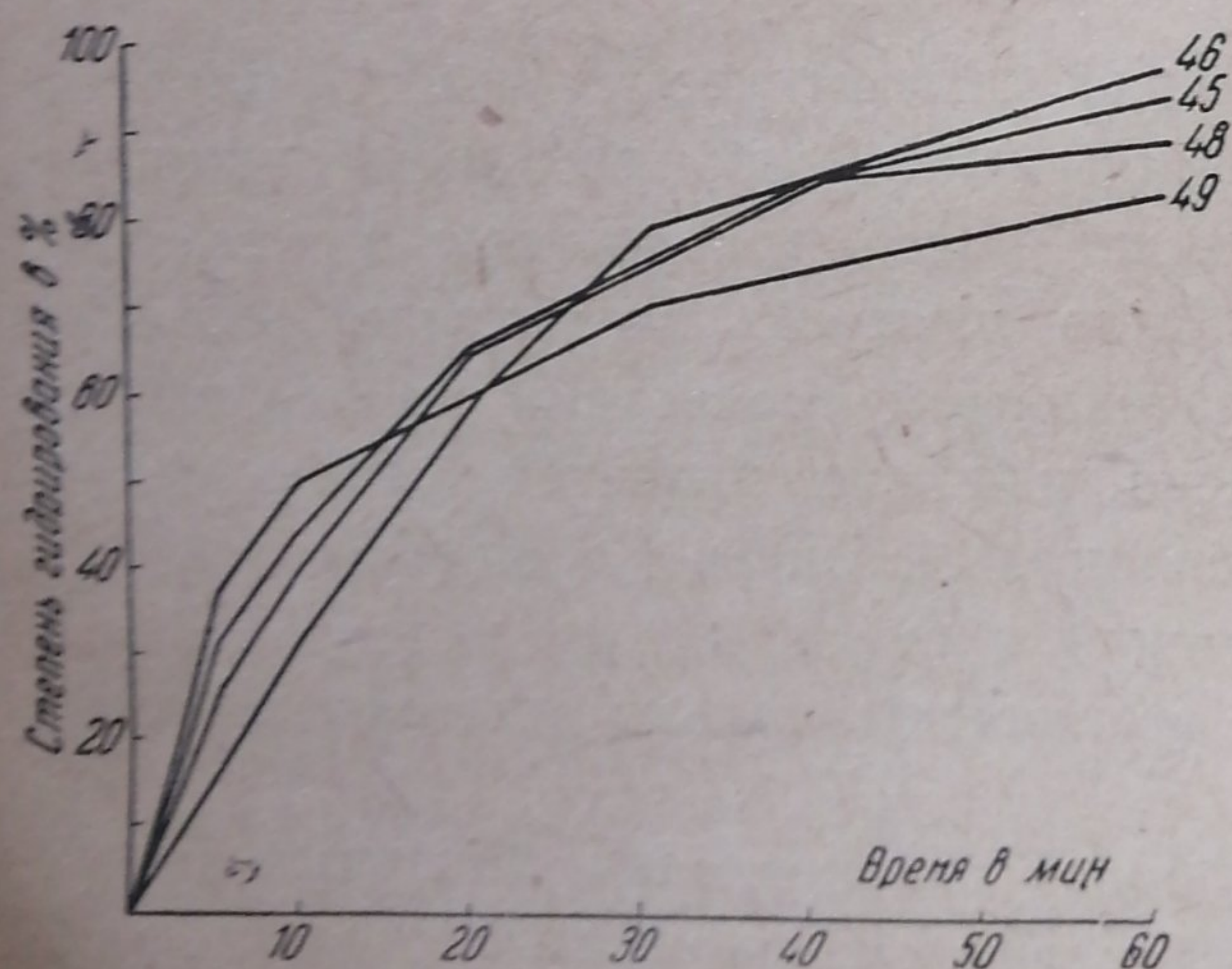
После изучения на ряде примеров каталитических свойств платины (1) было решено провести в аналогичных условиях опыты гидрирования в присутствии другого важнейшего гидрирующего катализатора — палладия. Здесь важно было выяснить следующие вопросы: 1) обладает ли палладий избирательными свойствами по отношению к различным производным этилена, или это является особенностью платины, и 2) справедливы ли правила Лебедева об очередности гидрирования непредельных соединений в смеси и для гидрирования в присутствии палладия, или они ограничены только платиновым катализатором.

Следует отметить, что по вопросу гидрирования бинарных смесей этиленовых производных в присутствии Pd пока имеется только одна работа Н. К. Юрашевского (2). Такое малое количество исследований возможно объясняется тем, что до сих пор приготовление высокоактивного палладиевого катализатора, например, по способу Пааля (3) с лизальбиново- и протальбиново-кислым натрием в качестве защитного коллоида представляло значительные трудности. Лишь только недавно предложенный А. С. Гинзбергом и А. П. Ивановым (4) способ приготовления палладиевого катализатора на металлическом носителе дает

возможность широко применять этот катализатор для реакций гидрогенизации, так как приготовление катализатора по этому способу весьма просто и дает продукт с высокой и притом постоянной активностью. В недавно вышедшей посмертной работе С. В. Лебедева с сотрудниками (5) сравнительное изучение гидрирующих свойств палладиевого катализатора, приготовленного по Паалю и по Гинзбергу, показало, что Pd на Ni в качестве носителя действует аналогично коллоидному Pd по Паалю.

Приготовление катализатора и методика работы. Палладиевый катализатор готовился по способу, предложенному в работе А. С. Гинзберга и А. П. Иванова (4). Навеска соли PdCl_2 смешивалась с хлористым натрием в отношении 1:2, смесь тщательно растиралась в ступке и затем растворялась в воде. Концентрация раствора была 3.0 г Pd в 1 л или 0.003 г в 1 см³. Для опытов бралось 2.5, 5 и 10 см³ раствора, что соответствовало содержанию Pd 0.0075, 0.015 и 0.03 г. В качестве носителя применялся металлический никель, приготовленный из окиси восстановлением электролитическим водородом при 350—360° С. Навеска никеля обычно была около 1 г. Для выяснения роли носителя ряд опытов был поставлен без носителя. Скольконибудь значительной разницы между опытами с носителем и без носителя не наблюдалось. Можно лишь отметить, что в присутствии никеля реакция идет более равномерно.

Опыты проводились следующим образом: в прибор вливались растворы изучаемых веществ, затем прибавлялся никель, пускался ток



Фиг. 1. Гидрирование аллилового спирта на Pd

индивидуальными соединениями. Хотя гидрирование в присутствии палладия изученных нами соединений уже описано рядом авторов, однако проведение таких опытов нами представлялось необходимым для целей сравнения с последующими опытами гидрирования смесей.

водорода и мешалка. Через 5—10 мин., по вытеснении воздуха, в прибор вливался пипеткой раствор $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$, и этот момент считался началом реакции. Концентрация растворов была как раньше около 0.1 н. Растворителем был этиловый спирт. Анализ проводился по методам, указанным в первой статье. (1)

Перед изучением реакции с бинарными смесями были проведены опыты с

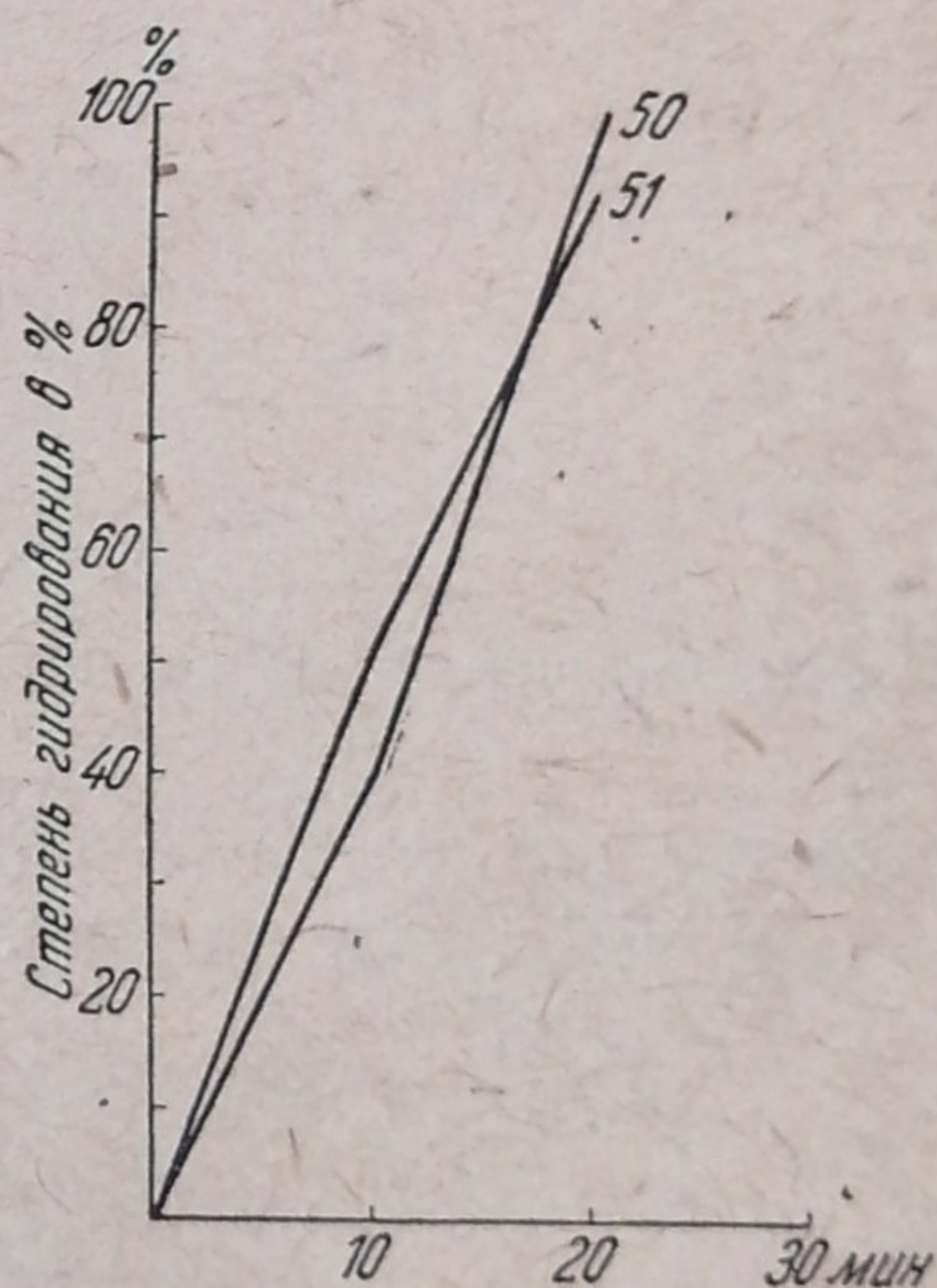
Аллиловый спирт. Опыты по гидрированию аллилового спирта проводились с различным количеством раствора PdCl_2 , с носителем и без последнего и при разных температурах. Результаты собраны в табл. 1 и представлены на фиг. 1.

Гидрирование аллилового спирта в присутствии Pd

Таблица 1

№ опы- тов	тем- пер. в °C	Катализатор	Прогидрировано аллилового спирта в процентах за время					
			5 мин.	10 м.	20 м.	30 м.	40 м.	60 м.
44	20	5 см ³ $\text{PdCl}_2 + \text{Ni}$	36.6	54.7	82.6	90.0	—	—
45	20	5 см ³ " "	30.9	44.8	66.8	—	86.4	94.0
46	20	5 см ³ PdCl_2	—	32.0	60.8	79.7	—	98.8
47	20	5 см ³ "	—	35.0	56.9	74.7	—	95.4
48	20	2.5 см ³ $\text{PdCl}_2 + \text{Ni}$	26.9	40.7	66.7	76.8	—	90.7
49	10	5 см ³ $\text{PdCl}_2 + \text{Ni}$	37.5	50.5	60.8	70.6	—	84.5

В этой таблице прежде всего можно отметить некоторую разницу между картиной гидрирования с платиной и палладием. Там кривые идут прямолинейно, а процесс заканчивается за время от 15 до 30 мин. в зависимости от условий. Здесь реакция идет с постоянным замедлением и во всяком случае гораздо медленнее, чем в присутствии платины. Для полного окончания процесса необходимо по крайней мере 60 мин. Далее весьма характерно малое влияние на процесс изменения условий. Например, с 2.5 см³ раствора PdCl_2 процесс идет так же, как и с 5 см³, в присутствии носителя так же, как и без носителя. Температура так же не дает резких изменений, при 10°C заметно только замедление конца реакции, а вначале процесс идет так же, как и при 20°C.



Фиг. 2. Гидрирование олеиновой кислоты на Pd

Олеиновая кислота. Опыты с олеиновой кислотой были поставлены в условиях, аналогичных опытам с аллиловым спиртом. Сводку результатов см. в табл. 2. Кривые скоростей даны на фиг. 2.

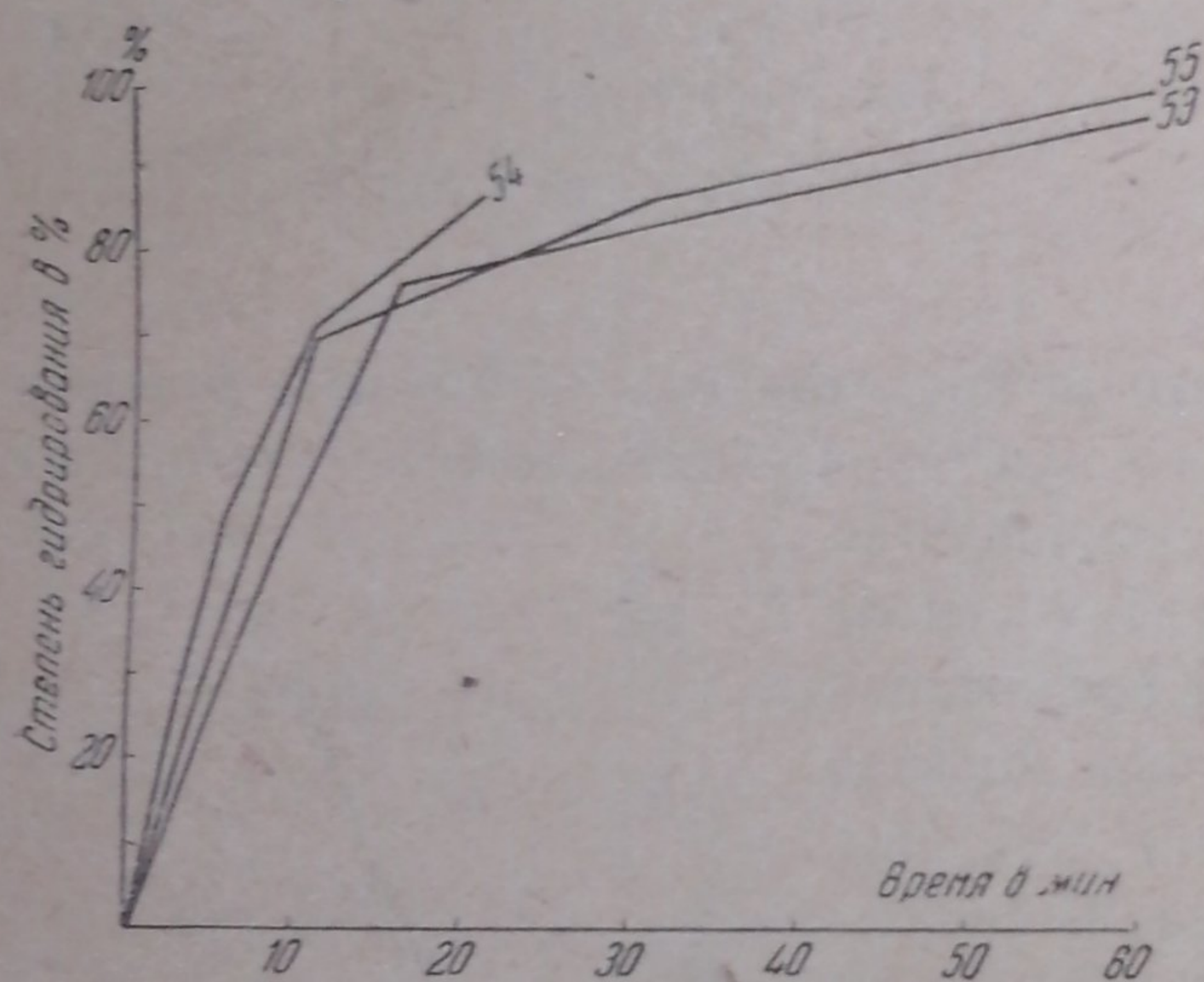
Оба опыта гидрирования дают близко совпадающие данные. Как видно, реакция протекает с постоянной скоростью и заканчивается приблизительно за 20 мин. Опыт 51 интересен еще в том отношении, что здесь выяснено влияние на процесс продуктов реакции гид-

Таблица 2

Гидрирование олеиновой кислоты

№ опы- тов	тем- пер. в °C	Катализатор	Прогидрировано олеиновой кислоты в процентах за время					
			5 мин.	10 м.	20 м.	30 м.	40 м.	60 м.
50	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	39.8	100	—	—	—
51	20	5 см ³	—	52.4	92.6	100	—	в присутств. стеар.-к-ты

рирования. Важно было установить, вызывает ли задержку процесса прибавка стеариновой кислоты. С этой целью к испытываемому раство-



Фиг. 3. Гидрирование коричной кислоты на Pd

ру вначале было прибавлено 2 г стеариновой кислоты. Несмотря на присутствие стеариновой кислоты, процесс шел так же, как и без нее. Отсюда можно сделать предположение, что наличие в смеси продуктов гидрогенизации не влияет на каталитическую реакцию восстановления олеиновой кислоты.

Коричная кислота. Опыты гидрирования коричной кислоты были прове-

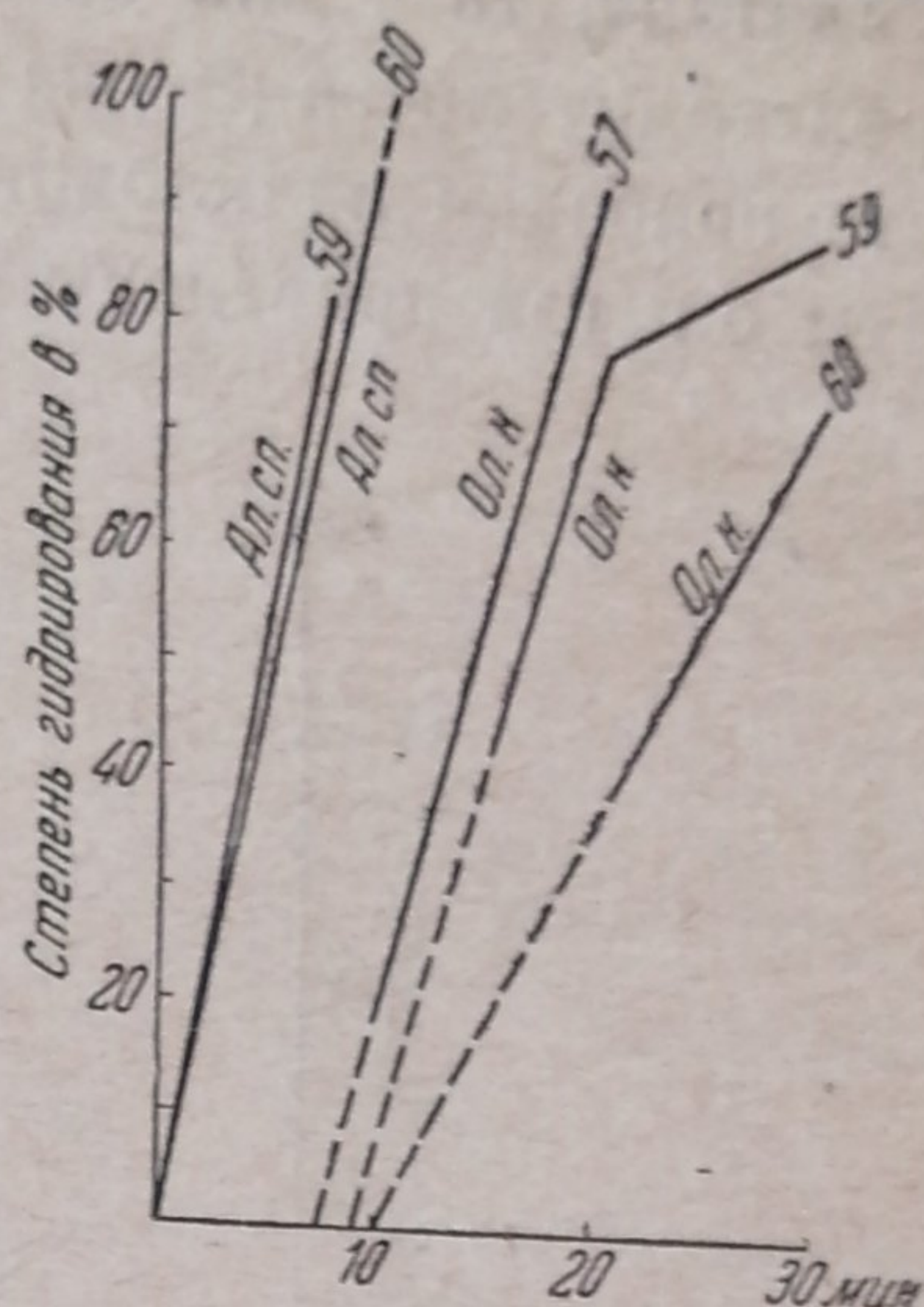
Таблица 3

Гидрирование коричной кислоты

№ опы- тов	Тем- пер. в °C	Катализатор	Прогидрировано коричной кислоты в процентах за время							
			5 мин.	7 1/2 м.	10 м.	15 м.	20 м.	22 1/2 м.	30 м.	60 м.
52	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni .	—	—	—	91.8	—	—	100	—
53	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni .	—	42.3	—	76.0	—	—	—	97.4
54	20	5 см ³ PdCl ₂	41.8	—	71.3	—	87.4	—	—	98.5
55	20	5 см ³ PdCl ₂	—	52.2	69.1	—	—	78.1	87.1	99.7

Как видно из таблицы и фигуры коричная кислота с палладиевым катализатором гидрируется значительно быстрее, чем с платиновым. При 20°C процесс заканчивается за время до 60 мин., причем наибольшее количество вещества (70—90%) насыщается за 15 мин. Затем процесс идет значительно медленнее.

Аллиловый спирт + олеиновая кислота. Опыты по гидрированию этой пары соединений показали, что палладиевый катализатор относится к компонентам смеси резко избирательно. В первую очередь гидрируется сполна аллиловый спирт, а затем насыщается олеиновая кислота. Следовательно, Pd в данном случае ведет себя, как Pt. Правило Лебедева для данной пары может быть распространено и на гидрирование ее в присутствии Pd. Результаты опытов собраны в табл. 4 и изображены на фиг. 4.



Фиг. 4. Гидрирование на Pd смеси: аллиловый спирт + олеиновая кислота

Таблица 4

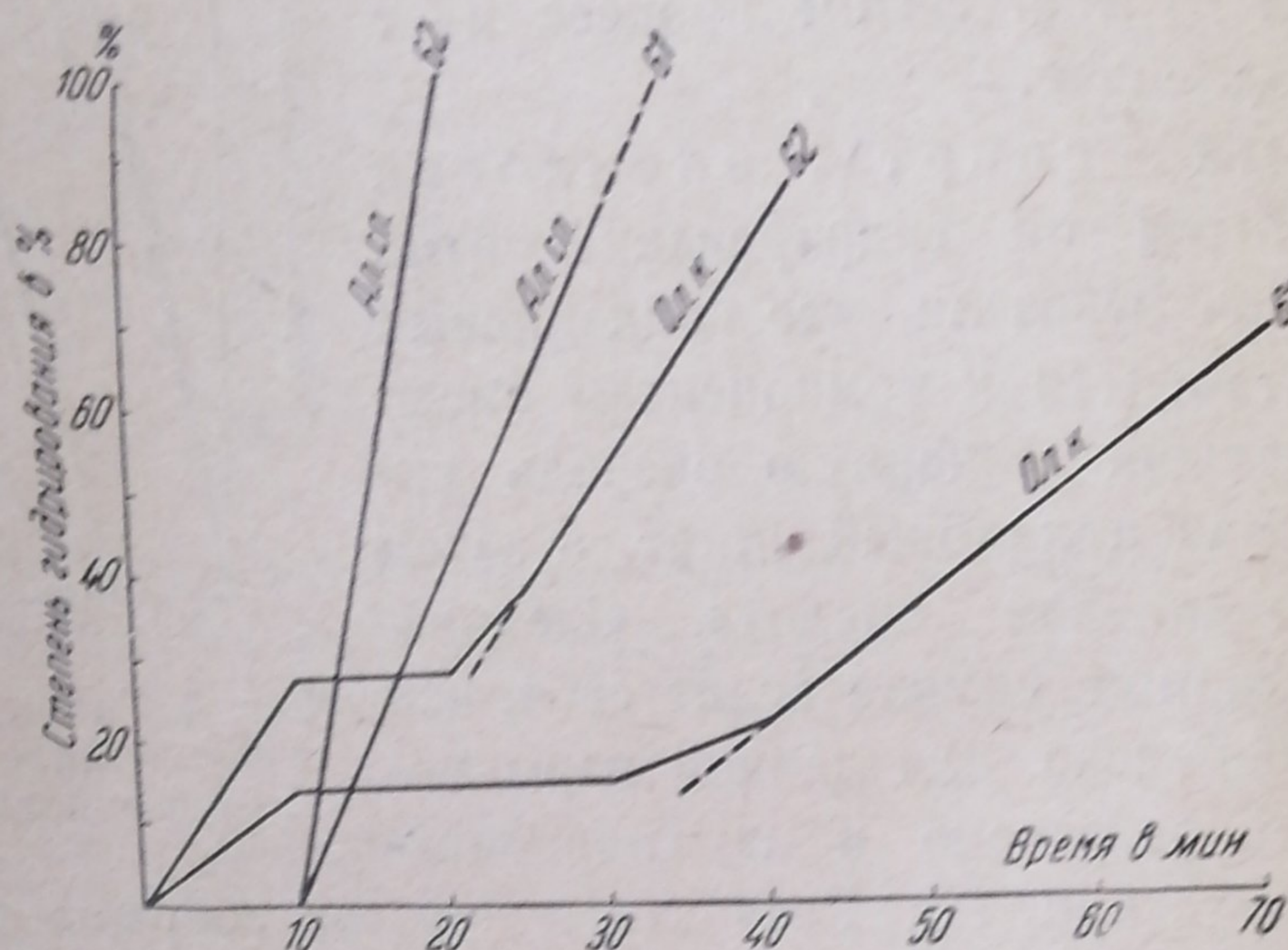
Гидрирование смеси аллиловый спирт + олеиновая кислота

№ опытов	Темпер. в °C	Катализатор	Прогидрировано в смеси в процентах за время								
			Алл. сп.	ол. к-ты	Алл. сп.	ол. к-ты	Алл. сп.	ол. к-ты	ол. к-ты	ол. к-ты	ол. к-ты
			5 мин.		7 1/2 мин.		10 мин.		15 мин.	20 мин.	30 мин.
56	20	5 см ² PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	82.0	0.5	—	35.3	77.0
57	20	5 см ² PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	100.0	18.5	—	93.0	100.0
58	20	2.5 см ² PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	100.0	5.9	—	63.5	100.0
59	20	5 см ² PdCl ₂ + Ni	—	—	81.1	1.2	—	—	41.1	78.0	89.5
60	10	5 см ² PdCl ₂ + Ni	48.5	нет	—	—	94.4	нет	—	38.1	74.0

Как видно из приведенных цифр, несмотря на большую скорость гидрирования обоих компонентов, они гидрируются отдельно, независимо от того, взято ли 5 см³ раствора PdCl₂ или 2.5 см³. Присутствие в качестве носителя металлического никеля не оказывает влияния на селективные свойства катализатора. Равным образом не отражается и понижение температуры с 20° до 10° C.

Задержка гидрирования олеиновой кислоты. Поскольку палладиевый катализатор проявляет по отношению к смеси аллиловый спирт + олеиновая кислота такую же избирательность, как

и платина, то с ним были проведены опыты, имеющие целью выяснить, происходит ли задержка гидрирования олеиновой кислоты в результате прибавки аллилового спирта, как это имело место с Pt. Результаты опытов приведены в табл. 5 и на фиг. 5



Фиг. 5. Задержка гидрирования на Pd олеиновой кислоты прибавкой аллилового спирта

Таблица 5

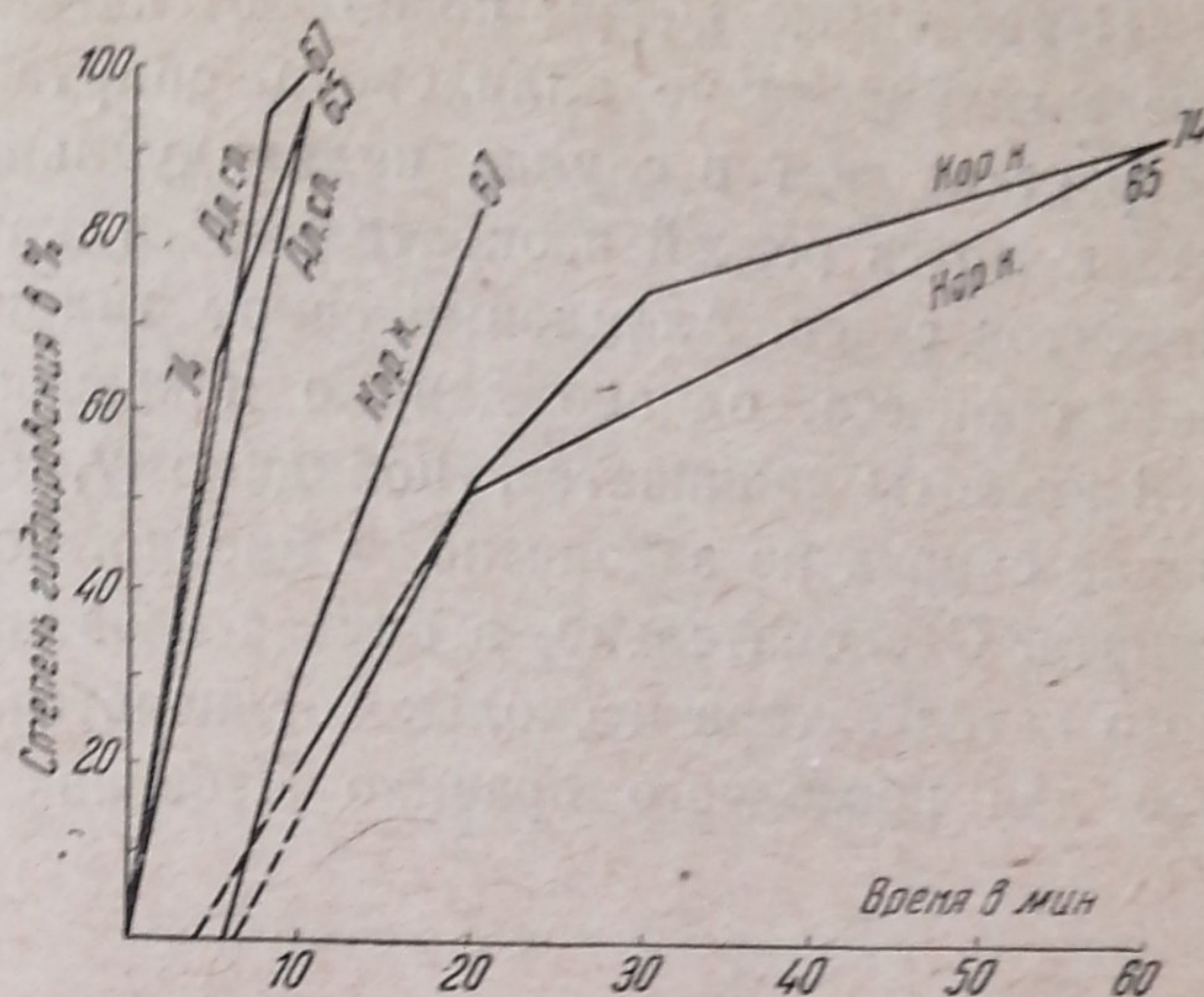
Задержка гидрирования олеиновой кислоты

№ опытов	Темпер. в °C	Катализатор	Прогидрировано ол. к-ты до при- бавки алл. спирта (через 10 мин.)	Прогидрировано в смеси в процентах через									
				5 мин.		10 мин.		15 мин.		20 мин.		30 мин. ол. к-ты	60 мин. ол. к-ты
				алл. сп.	ол. к-ты	алл. сп.	ол. к-ты	алл. сп.	ол. к-ты	алл. сп.	ол. к-ты		
61	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	15.0	—	—	42.2	15.6	—	—	85.6	15.2	23.1	69.0
62	10	10 см ³ PdCl ₂ + Ni	28.5	52.4	27.7	100.0	28.8	—	40.0	—	—	83.6	—

Так как реакция со спиртом и кислотой протекает весьма быстро, то при гидрировании в обычных (для других случаев) условиях не удастся наблюдать задерживающего влияния спирта в течение более или менее достаточного периода времени. Поэтому опыты были поставлены в условиях, замедляющих скорость реакции. В опыте 61 применялось слабое размешивание, а в опыте 62 сила тока была уменьшена с 8.5 до 2.5 ампер, т. е. был слабый ток водорода. Количество катализатора в последнем опыте было взято в два раза большее. Здесь преследовалась задача выяснить, не ослабляется ли задерживающее влияние спирта при наличии большого количества катализатора. Как видно из приведенных данных, в обоих случаях наблюдается оста-

новка начавшейся реакции гидрирования олеиновой кислоты после прибавления аллилового спирта. Следовательно, в случае названной смеси палладиевый катализатор ведет себя совершенно аналогично платиновому.

Аллиловый спирт + коричная кислота. По гидрированию этой смеси в присутствии Pd было поставлено довольно большое количество опытов. Причиной явились некоторые особенности поведения этой смеси. Относящийся сюда цифровой материал собран в табл. 6 и представлен на фиг. 6.



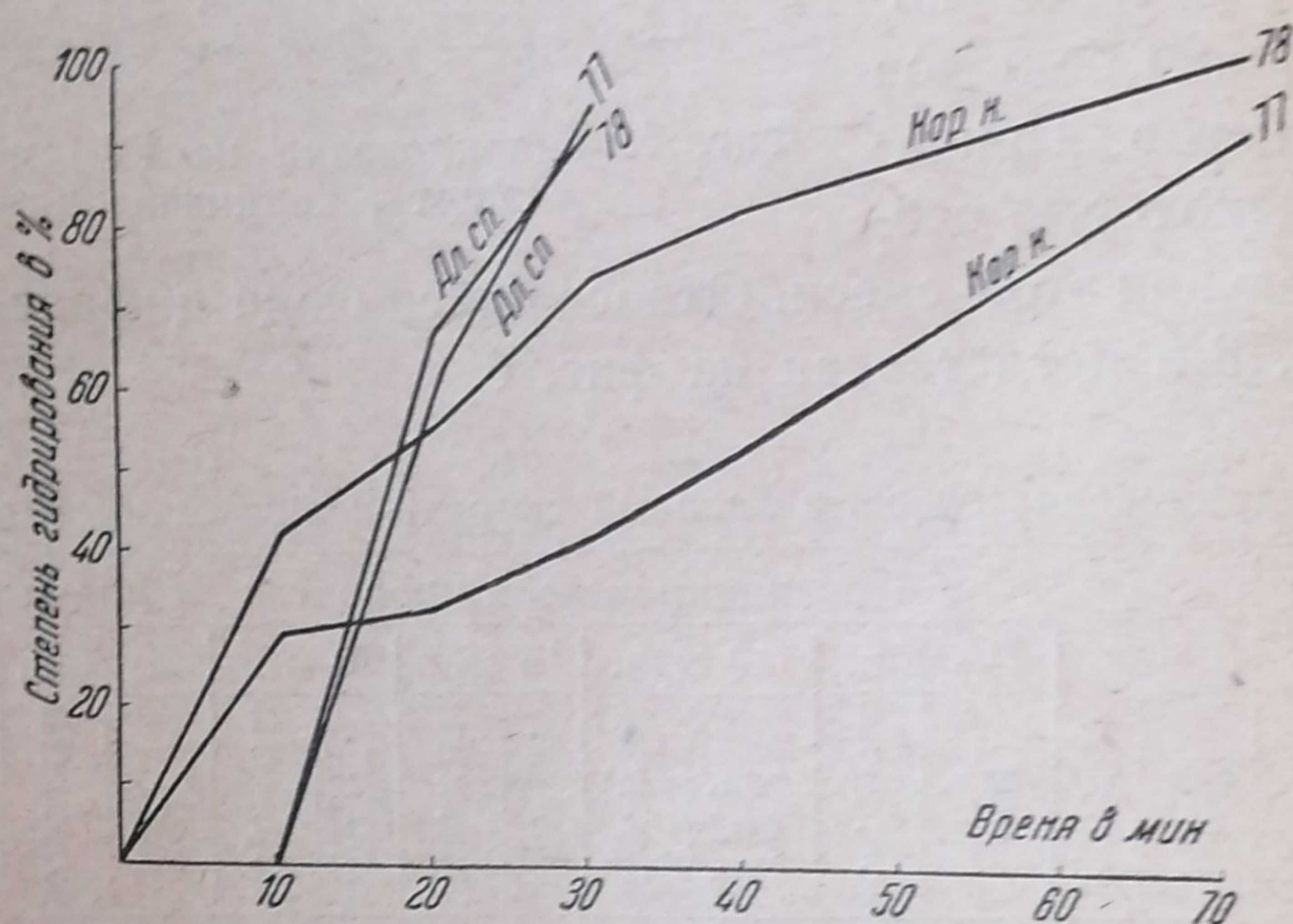
Фиг. 6. Гидрирование на Pd смеси аллиловый спирт + коричная кислота

Таблица 6

Гидрирование смеси аллиловый спирт + коричная кислота

№ опытов	Темпер. в °C	Катализатор	Прогидрировано в процентах за время															
			5 мин.		7 1/2 мин.		10 мин.		15 мин.		20 мин.		30 мин.		60 мин.		90 мин.	
			алл. сп.	кор. к-ты	алл. с п.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты
63	20	5 см ² PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	97.7	19.9	—	—	100	43.1	—	66.2	—	93.6	—	—
64	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	97.0	3.7	—	—	—	—	100	54.1	—	70.0	—	90.4	—	—
65	20	5 см ⁵ PdCl ₂ + Ni	44.5	0	—	—	97.0	14.0	—	—	100	52.4	—	—	—	96.3	—	—
66	20	5 см ⁵ PdCl ₂ + Ni	45.2	0	78.0	3.6	100.0	10.6	—	28.0	—	—	—	64.0	—	—	—	—
67	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	60.8	2.0	91.2	10.8	100.0	23.4	—	—	—	84.0	—	—	—	—	—	—
68	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	64.6	0	100.0	9.0	—	32.7	—	63.1	—	—	—	—	—	—	—	—
69	20	5 см ² PdCl ₂ . .	—	—	—	—	96.8	28.3	—	—	—	57.2	—	72.5	—	90.8	—	—
70	20	5 см ³ PdCl ₂ . .	82.6	2.6	—	—	—	—	—	52.5	—	—	—	—	—	—	—	96.2
71	20	5 см ³ PdCl ₂ . .	—	—	—	—	66.4	0	—	—	—	—	—	74.9	—	93.0	—	99.1
72	20	2,5 см ² PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	96.5	16.7	—	—	—	39.3	—	59.0	—	74.8	—	—
73	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	73.1	0	—	—	100.0	16.0	—	—	—	78.1	—	91.0	—	95.5	—	—
74	10	2 см ³ PdCl ₂ + Ni	65.0	0	—	—	97.2	20.2	—	—	—	53.0	—	75.6	—	95.5	—	—
75	10	2 см ³ PdCl ₂ + Ni	54.3	0	—	—	100.0	14.1	—	—	—	32.4	—	—	—	79.4	—	—
76	10	2 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	—	—	3.0	0	—	—	75.7	3.5	—	—	—	—

Приведенные цифры позволяют сделать заключение, что в данной смеси гидрирование аллилового спирта также протекает с большей скоростью, чем в случае индивидуального соединения. Наконец, не наблюдается резкой избирательности катализатора в отношении компонентов смеси. Аллиловый спирт гидрируется преимущественно вначале процесса, однако данные показывают, что гидрирование коричной кислоты начинается, повидимому, еще в момент, когда гидрирование спирта не закончено, а именно, когда прогидрировано 70—80% спирта. Следовательно, в случае названной смеси поведение палладиевого катализатора несколько отличается от платинового и установленное для последнего правило Лебедева о разделности гидрирования



Фиг. 7. Влияние добавки аллилового спирта на гидрирование коричной кислоты на Pd

этиленовых производных разной степени замещения не может быть распространено на случай гидрирования смеси аллиловый спирт + коричная кислота в присутствии палладиевого контакта. Следует отметить, что аналогичное поведение палладиевого контакта наблюдалось Н. К. Юрашевским и для других смесей (2). Так, например, в смесях аллиловый спирт + фумаровая кислота и аллиловый спирт + корично-кислый натрий спирт гидрогенизируется в первую очередь, а фумаровая кислота и корично-кислый натрий начинают присоединять водород лишь к концу гидрогенизации аллилового спирта.

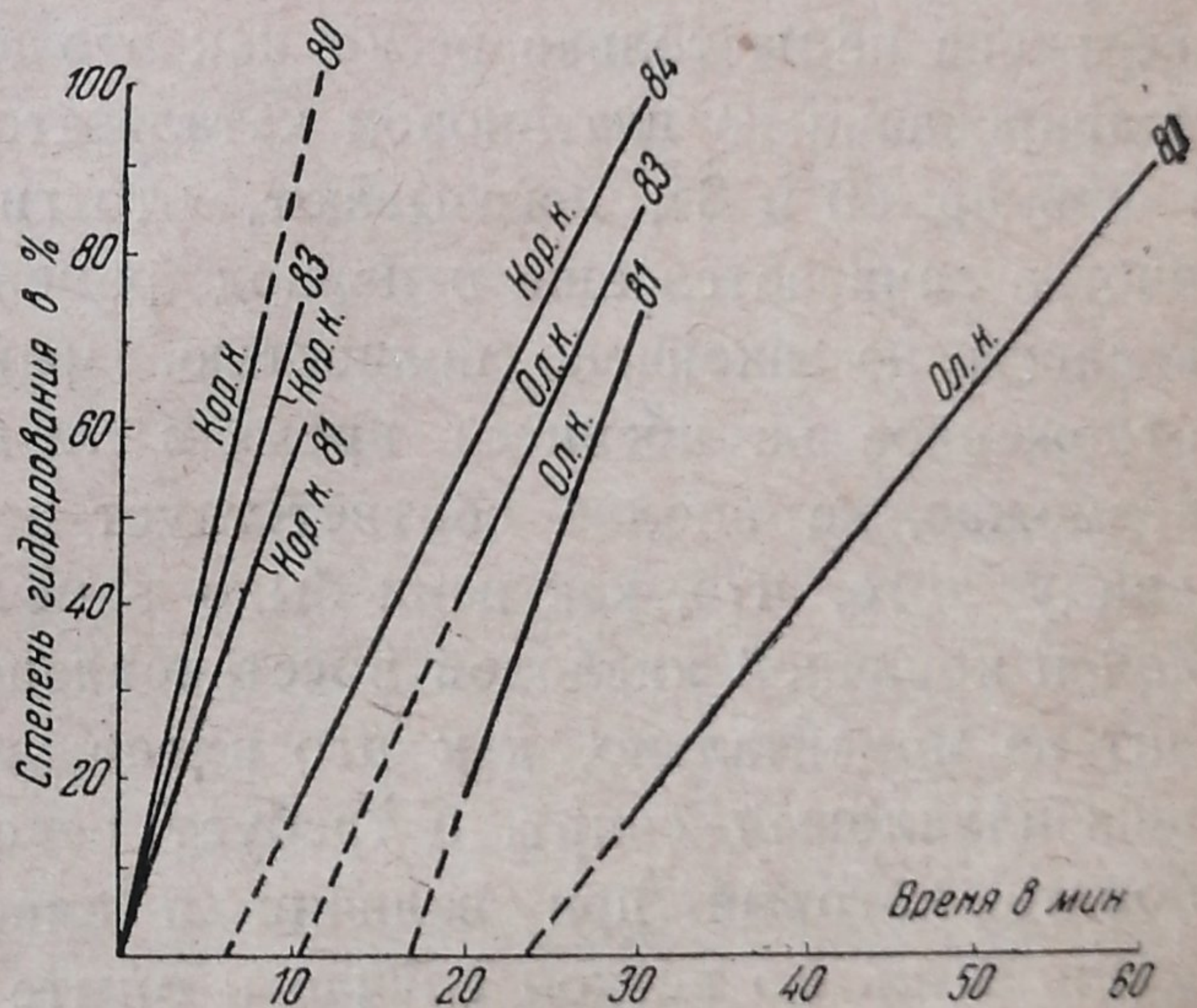
Равным образом отсутствие резко выраженной избирательности катализатора проявляется и в случае прибавки аллилового спирта к коричной кислоте во время процесса ее гидрирования. Хотя гидрирование добавленного спирта идет преимущественно и с большой скоростью, однако, остановки реакции с коричной кислотой не наблюдается. Относящиеся сюда материалы собраны в табл. 7 и даны на фиг. 7.

Таблица 7

Влияние добавки аллилового спирта на гидрирование коричной кислоты в присутствии Pd

№ опытов	Темпер. в °C	Катализатор	Прогидр. кор. к-ты до приб. алл. сп. за 10 мин.	Прогидрировано в смеси в процентах через							
				10 мин.		20 мин.		30 мин.		60 мин.	
				алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты	алл. сп.	кор. к-ты
77	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	29.9%	61.9	33.2	97.0	42.3	100	53.5	—	92.0
78	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	42.5%	67.5	56.8	94.3	74.8	100	83.2	—	100.0

Если обратиться к рассмотрению кривых скоростей гидрирования компонентов смеси, то можно отметить, что в одном случае (опыт 77), когда вначале прогидрировано 30% коричной кислоты, добавка аллилового спирта вызывает некоторую заминку в скорости гидрирования кислоты, однако процесс полностью все-таки не прекращается. После того, как спирт прогидрирован приблизительно на 70%, задерживающее влияние его уже не проявляется, и кривая скорости реакции для коричной кислоты на большом отрезке идет прямолинейно. Еще меньше сказывается прибавка спирта в опыте 78, когда вначале прогидрировано 42.5% кислоты. Здесь на кривой наблюдается лишь едва заметный перелом. Однако в дальнейшем гидрирование кислоты идет со все убывающей скоростью.



Фиг. 8. Гидрирование на Pd смеси: коричная кислота + олеиновая кислота

Коричная кислота + олеиновая кислота. Изучение гидрирования этой смеси на палладиевом катализаторе оказалось весьма интересным в том отношении, что здесь еще более резко проявляются специфические свойства катализатора. Как уже указывалось, согласно правилу Лебедева, эта смесь должна гидрироваться одновременно, что нами доказано на опытах с платиновым катализатором. В присутствии же палладиевого катализатора это правило, как показали наши наблюдения, не сохраняется. Смесь гидрируется раздельно, причем в первую очередь гидрируется вне всякого ожидания коричная кислота,

которая одна гидрируется гораздо медленнее олеиновой кислоты. Опи-
 сяющиеся к этой смеси опыты собраны в табл. 8 и изображены на
 фиг. 8.

Таблица 8

Гидрирование смеси коричная кислота + олеиновая кислота

№ опыта	Темпер., °C	Катализатор	Прогидрировано в смеси за время											
			5 мин.		7 1/2 мин.		10 мин.		15 мин.		20 мин.		30 мин.	
			кор. к-та	оле. к-та	кор. к-та	оле. к-та	кор. к-та	оле. к-та	кор. к-та	оле. к-та	кор. к-та	оле. к-та	кор. к-та	оле. к-та
79	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	36.8	нет	—	—	98.5	16.3	100	51.7	—	—	—	92.0
80	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	70.4	нет	—	—	100	52.4	—	—	—	92.8
81	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	59.4	нет	—	—	100	13.1	—	73.5
82	20	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	82.7	0.0	—	—	100	13.4	—	31.0	—	—
83	20	10 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	75.0	нет	—	—	100	42.1	—	86.5
84	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	—	—	—	—	15.4	нет	—	—	57.6	нет	98.5	17.5

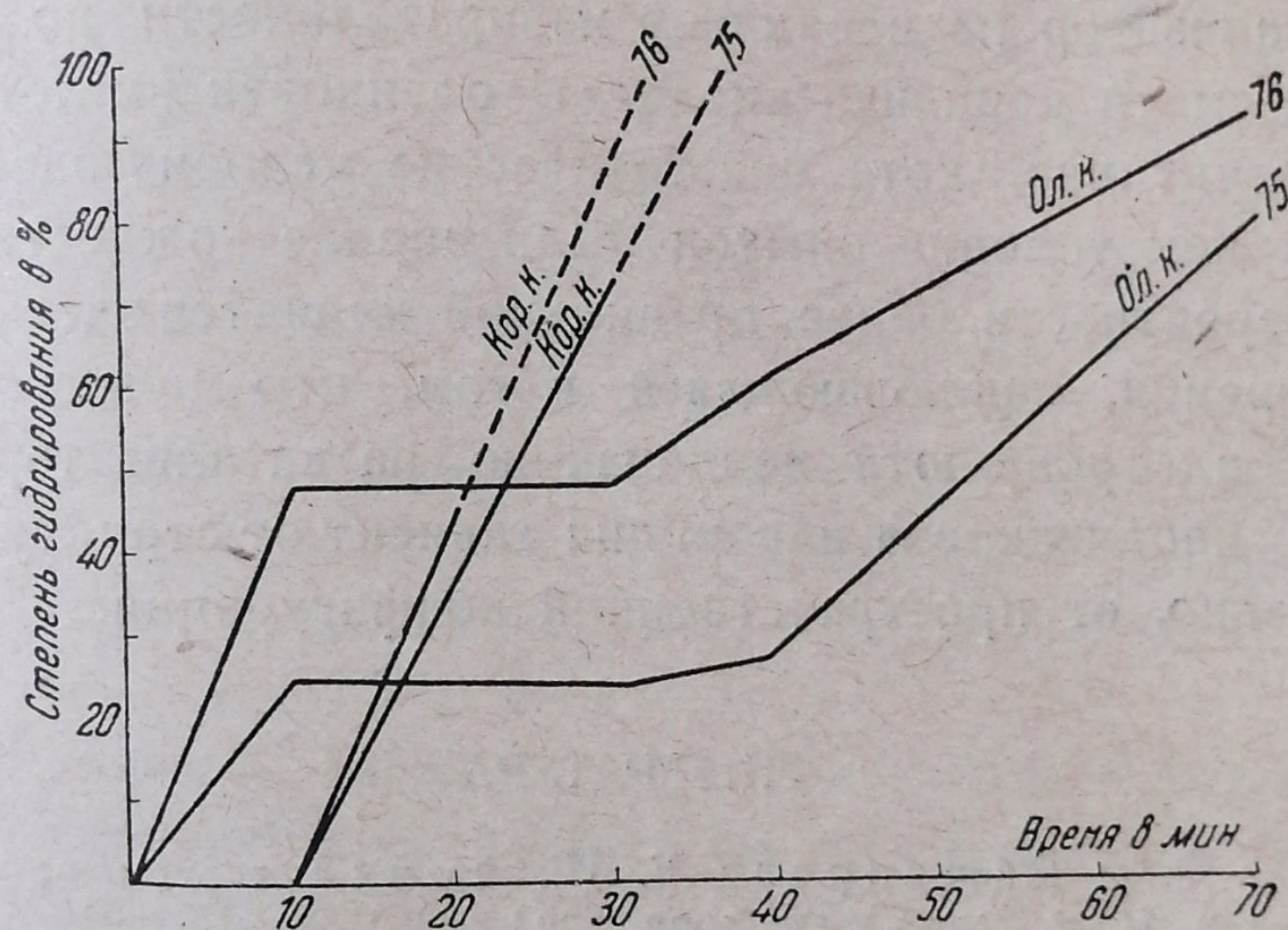
Приведенные данные указывают, что раздельность здесь, повидимому, выражена не настолько резко, как это мы имеем в случае раздельного гидрирования на платиновом катализаторе. Кривые некоторых опытов, например 83 и 84, показывают, что гидрирование олеиновой кислоты иногда начинается еще в период времени, когда гидрирование коричной кислоты не закончено полностью. Правда, здесь следует указать, что отложенное на абсциссе время в случае гидрирования данной смеси, возможно, не вполне соответствует истинному времени гидрирования ввиду того, что, как нами было замечено, в бинарной смеси олеиновой и коричной кислотой восстановление хлористого палладия происходит не моментально, как это имеет место в случае смесей, содержащих аллиловый спирт, а требует некоторого периода времени, установить который при наличии в смеси никеля не представлялось возможным. Во всяком случае в опыте 84, когда реакция шла вследствие понижения температуры более замедленно, ход кривой гидрирования аллилового спирта дает основание заключить, что реакция гидрирования началась приблизительно только через 6 мин. Поскольку далее кривые гидрирования обоих компонентов совпадают тоже приблизительно в течение 6 мин., не исключена возможность, что и здесь мы имеем сполна раздельное гидрирование.

Подтверждением ярко выраженной избирательности палладиевого катализатора по отношению к коричной кислоте служат также и опыты с прибавлением последней к олеиновой кислоте во время процесса ее гидрирования. Результаты опытов даны в табл. 9 и на фиг. 9.

Таблица 9

Задержка гидрирования олеиновой кислоты на Pd прибавкой коричной кислоты											
№ опытов	Темпер. в °C	Катализатор	Прогидр. ол. к-ты до приб. кор. к-ты (за 10 м.)	Прогидрировано в смеси в % % через:							
				10 мин.		20 мин.		30 мин.		60 мин.	
				ол. к-ты	кор. к-ты	ол. к-ты	кор. к-ты	ол. к-ты	кор. к-ты	ол. к-ты	кор. к-ты
85	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	24.9%	23.6	36.8	24.6	75.5	28.9	100	82.1	—
86	10	5 см ³ PdCl ₂ + Ni	48.5%	48.0	44.0	49.4	100	63.0	—	96.0	—

Как отчетливо видно из приведенных данных, начавшийся процесс гидрирования олеиновой кислоты резко останавливается после прибавки коричной кислоты. Катализатор переключается на гидрирование последней, а количество олеиновой кислоты в течение продолжительного времени остается постоянным и начинает уменьшаться, как по-



Фиг. 9. Задержка гидрирования на Pd олеиновой кислоты прибавкой коричной кислоты

казывает опыт 85, только после того, как коричная кислота прогидрирована полностью. В опыте 86 граница перехода менее резка, что, повидимому, объясняется неточностями анализа, так как сомнительно, чтобы через 20 мин. коричная кислота была прогидрирована полностью.

Во всяком случае является безусловным, что палладиевый катализатор ведет себя по отношению к смеси коричная кислота + олеиновая кислота иначе, чем платиновый.

Является далее несомненным, что палладиевый катализатор проявляет также ярко выраженную селективность по отношению к различным этиленовым производным, находящимся в смеси, но что эта селективность подчинена другим закономерностям. В виду недостаточ-

ности фактического материала, мы воздерживаемся от какого-либо суждения об этих закономерностях.

Остается еще остановиться на вопросе о причине наблюдающейся селективности катализаторов. По этому поводу имеются разные суждения. Названные выше Вавон и Хуссон (1) объясняют это явление так называемыми пространственными затруднениями; С. В. Лебедев, не высказывая какого-либо объяснения, отмечает, что явления адсорбции при этом должны играть значительную роль. Наконец Н. Юрашевский, основываясь на соображениях, высказанных Оттом по поводу образования цис-производных при гидрогенизации ацетиленовых производных, заявляет, что „явление селективности, повидимому, следует объяснить чисто энергетическими причинами, т. е. неодинаковым запасом энергии в отдельных соединениях, мерилom которой служат их теплоты сгорания (образования)“.

Со своей стороны, мы считаем мало вероятным энергетическое объяснение явления селективности. Ведь тогда бы это явление сохранялось при любом катализаторе. На самом деле, мы видим, что платиновый катализатор не проявляет избирательности по отношению к компонентам смеси коричная кислота + олеиновая кислота, а палладий относится селективно, хотя энергетические условия здесь были одинаковые, так как условия опытов были вполне тождественными.

По всей вероятности, более правильной¹ является здесь адсорбционная точка зрения, заключающаяся в том, что молекулы различных производных адсорбируются неодинаково на катализаторе. Возможно, наконец, что неодинаковая адсорбция зависит от структуры молекулы и, следовательно, от пространственной конфигурации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов И. Ф. и Башкирова Е. И., статья I в этом же номере.
2. Юрашевский Н. К., Ж.О.Х. V, 1098, 1934.
3. Raai, Ber., 37, 124, 1904.
4. Гинзберг А. С. и Иванов А. П., Ж.Р.Х.О, 62, 1991, 1930.
5. Лебедев С. В., Гуляева А. И. и Васильев А. А., Ж.О.Х., V, 1429, 1935.

I. BOGDANOV and E. BAŠKIROVA. THE SELECTIVE PROPERTIES OF Pd IN THE HYDROGENATION OF MIXTURES OF UNSATURATED COMPOUNDS

SUMMARY

Still less is known about the selective hydrogenation of binary mixtures of unsaturated compounds in the presence of Pd than about their hydrogenation in the presence of Pt. Nothing has so far been ascertained as to whether Pd exercises the same selective action as Pt with regard to the components of mixtures of ethylene derivatives, or whether

its selective action is subject to other rules. It is with a view to ascertaining this that the writers have made a number of experiments on the hydrogenation, in the presence of Pd, of the binary mixtures; allylic alcohol + oleic acid, allylic alcohol + cinnamic acid, and, lastly, oleic acid + cinnamic acid. The conditions under which these experiments were carried out were absolutely identical with those of their experiments with the platinum catalyst (of first article). The catalyst had been prepared by A. S. Ginsberg's method (Journal of Russian Physico-Chemical Society 62, 1991, 1930). The amount of the catalyst used in each experiment varied from 0.0075 to 0.03 g. Ni was used as carrier.

It has been ascertained by these experiments that in the allylic alcohol + oleic acid mixture, the components hydrogenate separately, no matter what amount of catalyst is used, the allylic alcohol being the first to hydrogenate. In this case, the selective action of Pd was so marked that the introduction into the reaction vessel of an additional quantity of allylic alcohol during the hydrogenation of the oleic acid caused what would seem to be a temporary poisoning of the catalyst as regards the hydrogenation of the oleic acid. The retardation lasted until the hydrogenation of the freshly added allylic alcohol had been completed.

In the case of the allylic alcohol + cinnamic acid mixture, the hydrogenation of the allylic alcohol preponderates. Still the hydrogenation of cinnamic acid sets in well before the hydrogenation of the alcohol has been completed, *i. e.* when it is about 70—80% through. In this case, the selective action of Pd does therefore seem to be sufficiently marked. An addition of allylic alcohol to the cinnamic acid during the hydrogenation of the latter does not seem to result in any appreciable slowing down of the reaction.

In an oleic acid + cinnamic acid mixture, no simultaneous hydrogenation of both components is observed, as this is the case if the hydrogenation takes place in the presence of platinum. Contrary to expectation, the cinnamic acid is the first to hydrogenate, and its hydrogenation is fully or nearly completed before that of the oleic acid begins. The selective action of the catalyst is in this case also confirmed by the fact that an addition of cinnamic acid to the oleic acid during the hydrogenation of the latter does not cause the reaction to slow down until the hydrogenation of the freshly added cinnamic acid has been practically completed.

Thus, the selective properties of palladium differ from those of platinum with respect to the same unsaturated compounds.

Owing to the scarcity of experimental data it has so far been possible to establish any laws governing the selective action of palladium in the hydrogenation of binary mixtures of unsaturated compounds.

Н. П. СМЕРНОВ

О СТИМУЛАХ ОСАЖДЕНИЯ

В работе излагается понятие о новой величине — стимуле осаждения (φ) — образуемой из „произведения растворимости“ (L), но от нее отличной. Из соотношения произведения растворимости и концентрации ионов выведены уравнения, определяющие величину и скорость осаждения при различных условиях реакции и значениях стимула.

1. Понятие о стимуле и его величине

При исследовании вопроса о весовом разделении двух катионов у автора возникла мысль воспользоваться вместо произведения растворимости L другой величиной, отличной от L , хотя и ее производной. Величина эта, названная стимулом, определяется уравнением:

$$\frac{(A)^p(B)^q}{L_{ApBq}} = (A)^p(B)^q V_{ApBq} = \varphi_{ApBq} \quad [1]$$

де (A) и (B) — имеющиеся в системе концентрации ионов; V_{ApBq} — постоянный коэффициент, равный $\frac{1}{L_{ApBq}}$, и φ_{ApBq} — стимул осадка $A_p B_q$.

Из уравнения видно, что φ — величина переменная и может быть сколько угодно большой и малой, но не нулем, так как при нуле теряет реальное значение. Тем не менее для решения некоторых вопросов полезно, как указано ниже, понятие о величине стимулов расширить на нулевые и отрицательные значения.

Названа стимулом эта величина потому, что она выражает как бы напряженность или величину стремления реакции осаждения. Ей присущ характер динамический в отличие от статического характера величин V и L ; отсюда следует, что φ является величиной особого рода.

2. Особое значение $\varphi=1$

Из уравнения

$$\varphi_{ApBq} = (A)^p(B)^q V_{ApBq} = \frac{(A)^p(B)^q}{L_{ApBq}} = 1 \quad [2]$$

следует, что, когда $\varphi=1$, произведение $(A)^p(B)^q$ становится равным L_{ApBq} , а это — начало и конец выпадения (растворения) осадка. При $\varphi > 1$ осадок выпадает, при $\varphi < 1$ осадок растворяется.

3. Количество выпадающего осадка при $\varphi > 1$

На основе $\varphi=1$ можно составить в общем виде для электролита A_pB_q уравнение, позволяющее вычислить полноту осаждения:

(A) и (B) — имеющиеся концентрации ионов;

(B) (подчеркнутая) равна (A); $i = \frac{(B)}{(A)}$;

m — количество выпадающего A-иона в процентах от (A),

n — количество остающегося в растворе A-иона в процентах от (A).

Имеющуюся в системе (B) можно представить равной $(B) + (i-1)(B)$.

Если выпадает A-иона m процентов от (A), то выпадает $\frac{mq}{p}$ процен-

тов от (B) иона B. Останется в растворе: $100 - m = n$ процентов от (A)-иона, и B-иона:

$$100 - \frac{mq}{p} = 100 - \frac{(100 - n)q}{p} = \left(\frac{nq + 100p - 100q}{p} \right) \text{ процентов от (B),}$$

и плюс $(i-1)(B)$. Теперь, к моменту $\varphi=1$ можно написать:

$$\left(\frac{n}{100} \right)^p (A)^p \left(\frac{nq + 100p - 100q}{100p} + (i-1) \right)^q (B)^q V_{ApBq} = 1$$

при

$$i \geq \frac{q}{p}. \quad [3]$$

Так как по определению стимула $(A)^p(B)^q V_{ApBq} = \varphi_{ApBq}$, где φ с подчеркнутым индексом означает φ при $(B)=(A)$, то уравнение [3] примет вид:

$$\left(\frac{n}{100} \right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100p} \right)^q \varphi_{ApBq} = 1. \quad [4]$$

Чтобы выразить его в зависимости от φ_{ApBq} , т. е. при имеющейся (B), надо принять во внимание, что $\varphi_{ApBq} > \varphi_{ApBq}$ в i^q раз. При этом основное уравнение [4] примет вид:

$$\left(\frac{n}{100} \right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100pi} \right)^q \varphi_{ApBq} = 1. \quad [5]$$

Это — общие уравнения. Придавая p и q соответствующие значения, получим уравнения для различных электролитов. Например, для AB по [5] получаем:

$$\frac{n}{100} \left(\frac{n + 100i - 100}{100i} \right) \varphi_{AB} = 1 \quad \text{при } i \geq 1, \quad [6]$$

для AB_2 по [4] получается:

$$\frac{n}{100} \left(\frac{2n + 100i - 200}{100i} \right)^2 \varphi_{AB_2} = 1 \quad \text{при } i \geq 2, \quad [7]$$

последнее сводится к уравнению третьей степени, упрощающемуся при постановке числовых значений. При избытке осадителя и достаточно высоком V_{AB_2} (низком L_{AB_2}) членом n^3 можно пренебречь и решать, как квадратное; или же, решив, как квадратное, получить первое приближенное значение n , а затем решить уравнение третьей степени методом приближенных решений с желаемой точностью.

4. Условия совместного выпадения осадков с точки зрения стимулов

В системе трех ионов, из которых один общий, могут в зависимости от концентрации ионов выпадать сначала то один осадок, то другой, а затем с некоторого момента оба вместе. Могут, однако, быть такие условия, что будет выпадать лишь один осадок без совместного осаждения с другим. Условия эти известны и выводятся они из величин V или L осадков. С точки же зрения стимулов они формулируются проще. Для двух бинарных электролитов, например, они формулируются так: осадки осаждаются совместно, когда их стимулы сравниваются.

Выведем условия совместного осаждения для общего случая пары $A_p B_q - A_r C_s$.

Из величин V_{ApBq} и V_{ArCs} следует:

$$(A)^p = \frac{1}{(B)^q V_{ApBq}} \quad \text{и} \quad (A)^r = \frac{1}{(C)^s V_{ArCs}}, \quad [8a]$$

$$(A)^{pr} = \frac{1}{(B)^{qr} V_{ApBq}^r} \quad \text{и} \quad (A)^{rp} = \frac{1}{(C)^{sp} V_{ArCs}^p}; \quad [8b]$$

и далее:

$$(A) = \frac{1}{\sqrt[p]{(B)^q V_{ApBq}}} = \frac{1}{\sqrt[s]{(C)^s V_{ArCs}}},$$

$$(A)^{pr} = \frac{1}{(B)^{qr} V_{ApBq}^r} = \frac{1}{(C)^{sp} V_{ArCs}^p},$$

и далее:

$$\sqrt[p]{(B)^q V_{ApBq}} = \sqrt[r]{(C)^s V_{ArCs}}, \quad [9a] \quad \left| \quad (B)^{qr} V_{ApBq}^r = (C)^{sp} V_{ArCs}^p, \quad [9b]\right.$$

умножим обе части уравнений:

на (A) :

на $(A)^{pr}$:

$$\begin{aligned} (A) \sqrt[p]{(B)^q V_{ApBq}} &= (A) \sqrt[r]{(C)^s V_{ArCs}}, & (A)^{pr} (B)^{qr} V_{ApBq}^r &= (A)^{pr} (C)^{sp} V_{ArCs}^p. \\ \text{Так как } (A)^p (B)^q V_{ApBq} &= \varphi_{ApBq} & \text{и } (A)^r (C)^s V_{ArCs} &= \varphi_{ArCs}, \text{ то} \end{aligned}$$

$$\sqrt[p]{\varphi_{ApBq}} = \sqrt[r]{\varphi_{ArCs}}, \quad [10a] \quad \left| \quad \varphi_{ApBq}^r = \varphi_{ArCs}^p. \quad [10b]\right.$$

Это — условия совместного осаждения в общем виде, которые можно формулировать следующим образом:

Когда корень степени, равной атомному коэффициенту общего иона первого осадка, из стимула его сравнивается по абсолютной величине с корнем степени, равной атомному коэффициенту общего иона второго осадка, из стимула последнего,

Когда стимул первого осадка в степени, равной атомному коэффициенту общего иона второго осадка, сравнивается по абсолютной величине со стимулом второго осадка в степени, равной атомному коэффициенту общего иона первого осадка,

тогда происходит совместное осаждение обоих осадков.

Нетрудно убедиться, что при $\varphi_{ApBq}^r > \varphi_{ArCs}^p$ выпадает $A_p B_q$ и при $\varphi_{ApBq}^r < \varphi_{ArCs}^p$ осаждается $A_r C_s$, т. е. можно сформулировать следующее правило: до совместного осаждения выпадает тот осадок, стимул которого в степени атомного коэффициента общего иона другого возможного осадка больше (по абсолютной величине).

5. Первичные и вторичные осадки

Как только что было указано, из двух возможных осадков $A_p B_q$ и $A_r C_s$ будет сначала выпадать тот, для которого φ_{ApBq}^r или φ_{ArCs}^p больше, затем, при некоторых условиях, с момента $\varphi_{ApBq}^r = \varphi_{ArCs}^p$ станет выпадать тот же осадок, но в смеси с другим. Осадок, выпадающий один до совместного осаждения с другим, мы называем первично-осажденным; тот же осадок, выпадающий в смеси с другим, называем вторично-осажденным.

Можно предполагать, что первичная и вторичная форма осадков могут быть не совсем идентичны, например, по растворимости, ибо совместно выпадающий трудно растворимый в каком-нибудь растворителе осадок будет обволакивать защитной пленкой частички второго,

растворимого осадка. Количество совместно выпадающих осадков не произвольно, а находится в определенном и постоянном отношении, которое определяется равенством соответствующих степеней стимулов, равенство это сохраняется все время, хотя абсолютно их величины продолжают уменьшаться. Регулирующая роль в сохранении равенства соответствующих степеней стимулов во время совместного осаждения принадлежит исключительно общему иону.

Явления пересыщения могут оказывать влияние на структуру совместно выпадающей смеси вторичных осадков, делая ее более или менее крупной или мелкой в зависимости от склонностей осадков к пересыщению.

6. Формулы для вычисления количеств первичных осадков в зависимости от стимулов

Выведем формулы для общего случая пары электролитов. Обозначения: (A) , (B) и (C) — имеющиеся в системе концентрации ионов; (B) и $(C) = (A)$; $i = \frac{(B)}{(A)}$; $\alpha = \frac{(C)}{(B)}$; φ_{ApBq} и φ_{ArCs} — стимулы при имеющихся концентрациях; φ_{ApBq} и φ_{ArCs} — стимулы при $(B) = (C) = (A)$; V_{ApBq} и V_{ArCs} — обратные — величины произведений растворимости.

При выводе уравнений следует различать два случая:

Случай $\varphi_{ApBq}^r > \varphi_{ArCs}^p$.

Из схем ионизации: $A_p B_q = {}_p A + {}_q B$ и $A_r C_s = {}_r A + {}_s C$ следует, что на 1 ион A приходится $\frac{q}{p}$ ионов B и $\frac{s}{r}$ ионов C .

Пусть к моменту $\varphi_{ApBq}^r = \varphi_{ArCs}^p$ осаждается m процентов от (A) , одновременно выпадает $\frac{mq}{p}$ процентов от (B) . Останется в растворе $(100 - m)$ процентов от (A) , и $\left(100 - \frac{mq}{p}\right)$ процентов от (B) , и плюс некоторый избыток, равный $(i - 1)(B)$.

Приняв это во внимание, для момента $\varphi_{ApBq}^r = \varphi_{ArCs}^p$ можно написать следующее общее уравнение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{100-m}{100}\right)^{pr} (A)^{pr} \left(\frac{100 - \frac{mq}{p}}{100} + (i-1)\right)^{qr} (B)^{qr} V_{ApBq}^r = \\ = \left(\frac{100-m}{100}\right)^{rp} (A)^{rp} (i\alpha)^{sp} (C)^{sp} V_{ArCs}^p. \end{aligned} \quad [11]$$

Приняв во внимание, что $(A)^p(B)^q V_{ApBq} = \varphi_{ApBq}$ и $(A)^r(C)^s V_{ArCs} = \varphi_{ArCs}$ и сократив на $\left(\frac{100-m}{100}\right)^{pr}$, получим основное уравнение:

$$\left(\frac{100pi - mq}{100p}\right)^{qr} \varphi_{ApBq}^r = (ia)^{sp} \varphi_{ArCs}^p. \quad [12]$$

Так как $\varphi_{ApBq} = i^q \varphi_{ApBq}$ и $\varphi_{ArCs} = (ia)^s \varphi_{ArCs}$, то основное уравнение [12] примет вид:

$$\left(\frac{100pi - mq}{100pi}\right)^{qr} \varphi_{ApBq}^r = \varphi_{BrCs}^p. \quad [13]$$

Случай $\varphi_{ApBq}^r < \varphi_{ArCs}^p$

Обозначения те же; аналогично уравнению [11] можно написать:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{100-m}{100}\right)^{pr} (A)^{pr} i^{qr} (B)^{qr} V_{ApBq}^r = \\ & = \left(\frac{100-m}{100}\right)^{rp} (A)^{rp} \left(\frac{100 - \frac{ms}{r}}{100} + (ia - 1)\right)^{sp} (C)^{sp} V_{ArCs}^p. \end{aligned} \quad [14]$$

Преобразуя, аналогично предыдущему случаю, получим основное уравнение:

$$i^{qr} \varphi_{ApBq}^r = \left(\frac{100ria - ms}{100r}\right)^{sp} \varphi_{ArCs}^p, \quad [15]$$

а так как $i^q \varphi_{ApBq} = \varphi_{ApBq}$ и $(ia)^s \varphi_{ArCs} = \varphi_{ArCs}$, то другой вид основного уравнения будет:

$$\varphi_{ApBq}^r = \left(\frac{100ria - ms}{100ria}\right)^{sp} \varphi_{ArCs}^p. \quad [16]$$

Уравнения [12] и [13] дают возможность, зная (A) , (B) и (C) , а следовательно, и i и a , определить количество A -иона, выпадающего в виде первичного A_pB_q , а значит, и количество в виде вторичной смеси. Аналогично этому уравнения [15] и [16] определяют m процентов от (A) , выпадающего в виде первичного A_rC_s .

Здесь необходимо особо отметить, что при некоторых (B) и (C) (или i и a) для m могут получиться значения, равные или большие 100%. Это означает, что весь A -ион исчерпывается прежде, чем φ_{ApBq}^s станет равным φ_{ArCs}^p или, наоборот, т. е. A -ион выпадает только в виде первичного A_pB_q или A_rC_s , т. е. чистых осадков, что важно не только в анализе.

В связи с этим вытекает необходимость расширения понятия о величине концентрации (A) , а следовательно, и о величине стимулов на отрицательные и нулевые значения; отсюда следует необходимость

в наши формулировки условий совместного осаждения внести оговорку о равенстве абсолютных значений стимулов или их соответствующих степеней, т. е. условие совместного осаждения $A_p B_q$ и $A_r C_s$ написать так: [10]

$$|\psi_{ApBq}^r| = |\psi_{ArCs}^p|. \quad [10]$$

Другая возможность, которую дают уравнения [12] и [15], состоит в том, что решив их относительно α и задавшись при определенной (A) значениями $m = 100\%$ и более, или же $m < 100\%$, можем решить, при каких различных значениях i и α , а следовательно, и (B) и (C) возможно выпадение $A_p B_q$ или $A_r C_s$ в виде только первичного, значит, чистого осадка, и когда и сколько первичных выпадает вместе со смесью вторичных, или, наконец, когда сразу же выпадает смесь вторичных осадков при $m = 0$.

Для этого служат формулы:

$$\text{из [12]} \quad \alpha = \frac{1}{i} \sqrt[sp]{\left(\frac{100pi - mq}{100p}\right)^{qr} \frac{\psi_{ApBq}^r}{\psi_{ArCs}^p}}; \quad [17]$$

$$\text{из [15]} \quad \alpha = \frac{ms}{100ri} + \frac{1}{i} \sqrt[sp]{i^{qr} \frac{\psi_{ApBq}^r}{\psi_{ArCs}^p}}. \quad [18]$$

Для пары электролитов $AB - AC$ они примут вид:

$$\text{из [12]} \quad \alpha = \left(1 - \frac{m}{100i}\right) \frac{\varphi_{AB}}{\varphi_{AC}}; \quad [19]$$

$$\text{из [15]} \quad \alpha = \frac{m}{100i} + \frac{\varphi_{AB}}{\varphi_{AC}}. \quad [20]$$

Для $m = 0$ оба уравнения дают прямую условия совместного осаждения вторичных AB и AC , параллельную оси i (абсцисс). Для $m = 100$ формулы [19] и [20] дают кривые, лежащие по разные стороны от упомянутой прямой и асимптотически приближающиеся к ней с возрастанием i .

Одна из них [19] отграничивает область условий осаждения одного только первичного AB от области выпадения первичного AB и смеси вторичных $AB + AC$, лежащей между этой кривой и упомянутой прямой. Вторая [20] отграничивает область условий выпадения первичного AC от смежной области между нею и прямой, где осаждается некоторое количество первичного AC и смесь $AB + AC$. Графически это изображается рельефнее.

Для пары $A_2B - AC$ и других вместо прямой для $m = 0$ получается кривая; для $m = 100$ кривые располагаются несколько иначе.

Лаборатория химического анализа.

Химико-технологический институт.

Казань.

N. SMIRNOV. ON THE STIMULI OF PRECIPITATION

SUMMARY

1. The work deals with the conception of a new quantity, viz., the stimulus of precipitation (φ) deducible from the product of solubility (L), but differing from the latter.

For an A_pB_q electrolyte, this quantity may be expressed thus:

$$\varphi_{A_pB_q} = \frac{|A|^p |B|^q}{L_{A_pB_q}} = |A|^p \cdot |B|^q V_{A_pB_q}$$

where (A) and (B) are any ion concentrations $L_{A_pB_q}$ the product of solubility, and $V_{A_pB_q} = \frac{1}{L_{A_pB_q}}$.

2. It follows from this equation, that if $\varphi_i > 1$ the precipitate separates, and if $\varphi < 1$ the precipitate dissolves.

The φ quantity is rather dynamic, as opposed to the static L .

3. Since precipitation ends when $\varphi = 1$, the following equation may be deduced therefrom to denote the fulness of the precipitation of the A_pB_q electrolyte, viz.,

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100 pi}\right)^q \varphi_{A_pB_q} = 1,$$

where $i = \frac{|B|}{|A|}$, n being the amount of the A ion in per cent of remaining in the solution.

Since i is known, n may be calculated.

4. The condition of a simultaneous separation of two precipitates possessed of a common ion may be expressed, as far as the stimuli are concerned, by the following equation:

$$|\varphi_{A_pB_q}^p| = |\varphi_{ArCs}^p|,$$

i. e. simultaneous precipitation sets in when the absolute values of the stimuli raised to the powers stated are equal.

Should the stimuli (raised to the appropriate powers) be unequal, the precipitate possessed of the higher stimulus separates.

5. The following distinction is introduced: the term „primarily separated“ or „primary“ is applied to the precipitate which separates alone prior to the joint separation with the other; the precipitate separating together with the other, is termed „secondary“.

The common ion acts as an adjuster in maintaining the equality of the stimuli (raised to appropriate powers) during the joint separating.

6. Starting from the premise of the joint separation of precipitates possessed of a common ion, expressed in terms of stimuli, some equations

may be deduced making it possible to calculate the amount of the primary precipitate ($A_p B_q$ or $A_r C_s$) $= m$ as a percentage of (A), provided (A) $i = \frac{|B|}{|A|}$ und $\alpha = \frac{|C|}{|B|}$ are known.

These equations are:

for the case $\varphi_{ApBq}^r > \varphi_{ArCs}^p$: $\frac{100_{pi} - mq}{100_p} {}^{qr}\varphi_{ApBq} = (i\alpha)^{sp} \varphi_{ArCs}^p$; for the case $\varphi_{ApBq}^r < \varphi_{ArCs}^p$: $i^{qr} \varphi_{ApBq}^r = \left(\frac{100_{r1}\alpha - ms}{100_r} \right)^{s'} \varphi_{ArCs}^p$, where φ_{ApBq} and $\varphi_{r s}$ (with their indices underlined) stand for the stimuli of $|B| = |A|$ and $|C| = |A|$.

In assigning definite values to $m = 100, 50\%$ etc. and $m = 0$, we may use the above equations to calculate the various i 's and α 's that would involve the theoretical separation of the given amount of precipitates, and also to plot diagrams illustrating the conditions of the separation both of the primary precipitates alone and their combined separation with the secondary $ApBq + ArCs$.

А. Г. БЕРГМАН и Н. С. ДОМБРОВСКАЯ

ОБ ОБМЕННОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ XXXI. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ

Исключительно важное практическое и теоретическое значение многокомпонентных систем в химии, технологии и петрографии настоятельно требует разработки методов исследования и построения диаграмм сложных взаимных систем. Авторы дают общую схему диаграмм состава сложных взаимных систем, начиная от взаимных систем, образованных четырьмя ионами, до систем, образованных одиннадцатью ионами.

Выведены простые закономерности, по которым для взаимных систем любой мерности можно указать основные элементы диаграммы состава, ограничивающие внешние тела, стабильные секущие геометрические элементы и составляющие сложную фигуру симплексы.

Полученные закономерности выведены на основании изучения древ кристаллизации. Последние являются также основой для классификации сложных взаимных систем.

Можно определенно указать, что исследование взаимных систем высших порядков не является проблемой будущего, а есть уже реально и твердо обоснованное настоящее.

Природа и техника, с одной стороны, любознательность и стремление познать, с другой, заставляют искать методы исследования сложных многокомпонентных систем и создавать теорию сложных процессов и взаимоотношений.

Наиболее важной и одной из самых заманчивых задач геохимии и химии является разрешение проблемы кристаллизации и дифференциации первичной магмы. Из многочисленных компонентов, входящих в ее состав, надо выделить основные, составляющие около 96—97% по весу первичной магмы: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , и добавочные: TiO_2 , F , P_2O_5 , MnO , BaO и т. п.

Металлургические процессы черных и цветных металлов дают нам огромный комплекс сложных систем. Доменные шлаки являют собой равновесие следующих основных веществ: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO , осложненное обычно присутствием CaS , иногда TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 и др. Кроме равновесия перечисленных компонентов между собой, мы имеем еще равновесие шлака и его составляющих с металлической, также большей частью представляющей сложный комплекс, и газообразной фазами.

В цветной металлургии мы наблюдаем часто еще более сложные равновесия. Так, например, при работе ватер-жакетных печей при переработке полиметаллических руд мы часто имеем равновесие нескольких несмешивающихся жидких фаз: 1) расплавленной металлической смеси (Pb, с значительной примесью Zn, Cu, Bi, Fe); 2) так называемой шпейзой (при заметном содержании мышьяка); 3) штейна (сплав сульфидов FeS, Cu₂S, PbS, ZnS); 4) шлака (SiO₂, FeO, CaO, в меньшей степени MgO, PbO, ZnO и др.) и далее 5) газообразной фазы.

Наша земля в целом также представляет крайне сложную систему из четырех слоев: внутреннего металлического ядра, далее жидкой сульфидной магмы, покрытой силикатной жидкой магмой, на верхней застывшей корочке которой мы имеем жидкую воду — океаны.

Не менее сложные комбинации дает в изобилии химическая технология. Так, при щелочном процессе получения глинозема из нефелинов и бокситов при спекании образуются спеки, состоящие в основном из смеси Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, CaO, Na₂O, K₂O.

При получении щелочных фосфатных удобрений, так называемых термофосфатов, из фосфоритов (апатитов) с щелочными солями мы имеем системы, состоящие в основном из CaO, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ || P₂O₅, F, CO₃, SiO₂(Al₂O₃); ценные фосфатные удобрения — томас-шлаки содержат также немало компонентов: CaO, MgO, FeO || P₂O₅, SiO₂. Испарение морской воды приводит нас к равновесиям солей следующих основных ионов: Na, Mg, K, Ca, || Cl, SO₄, и добавочных: Br, B₂O₃.

Разработка основ учения о равновесиях и их приложениях принадлежит основоположнику этого учения Бакгузу Роозебуму и его школе. Особо выдающиеся заслуги по применению этого учения к вопросам сложных водных соляных равновесий принадлежат Вант—Гоффу и его ученикам и последователям Мейергоферу, Д' Ансу, Енеке и др. Честь систематического исследования основных силикатных систем принадлежит Ранкину с сотрудниками, изучившим основную систему CaO—Al₂O₃—SiO₂, и целой плеяде преимущественно американских химиков. Современная металлография вплотную подошла уже к изучению четверных систем.

Наиболее сложными из исследованных систем являются соляные, морские равновесия, исследованные школой Вант—Гоффа; сводку их мы имеем в двух превосходных трудах Д'Анса и Э. Енеке.

Методы изображения

Большая систематическая работа, выполненная по изучению простых взаимных систем, а также разработка быстрых методов исследования соляных равновесий создали предпосылку для успешного развертывания систематической работы по исследованию весьма сложных много-

компонентных систем; кроме целого ряда систем из шести взаимных солей типа $AX + AY + 2BZ = 2AZ + BY + BX$ или иначе $A, B \parallel x, y, z$, до настоящего времени совершенно не изучавшихся экспериментально, нами совместно с рядом сотрудников (В. П. Радищев, Н. С. Домбровская, Н. П. Лужная, Г. И. Нагорный, В. Д. Поляков, С. Мукимов, А. П. Ростковский и др.) заканчивается исследование взаимной системы из восьми солей $Na, K \parallel F, Cl, Br, J$ и ведутся систематические работы по исследованию систем из девяти солей $Na, K, Tl \parallel Cl, NO_3, SO_4$ и десяти солей $Na, K \parallel F, Cl, Br, J, SO_4$.

Рассмотрим метод изображения состава сложных систем:

1. Смеси из двух компонентов мы представляем в виде точек отрезка.
2. Смеси трех независимых компонентов—в виде точек треугольника.
3. Смеси из четырех независимых компонентов—в виде точек тетраэдра.
4. Смеси из пяти независимых компонентов—в виде пентатопы, т. е. тетраэдра четвертого измерения, проекцией которого на пространство трех измерений является тетраэдр с пятой вершиной внутри него.
5. Смеси из шести независимых компонентов—в виде точек внутри гексатопы, т. е. тетраэдра пятого измерения и т. д.

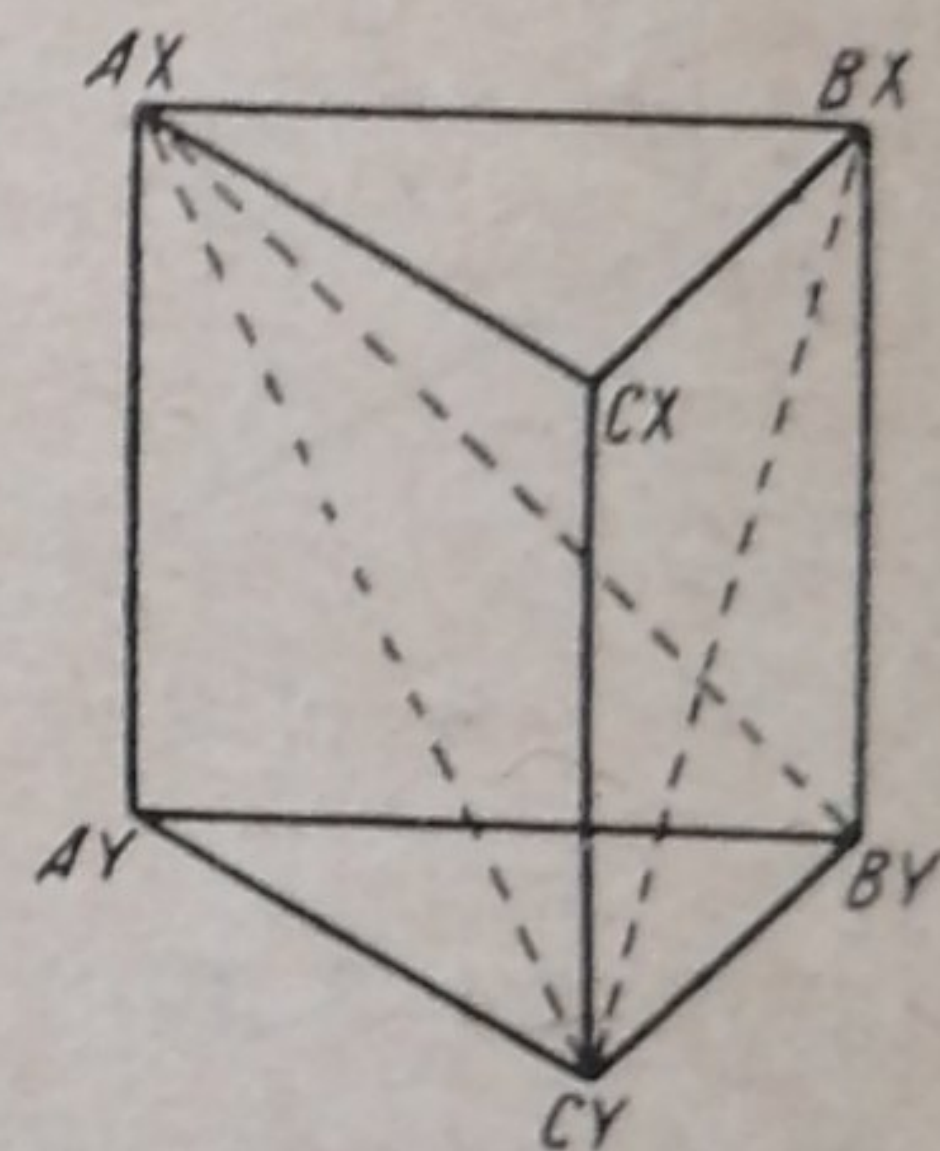
Мы видим, что познанию сложных равновесий ставят предел два основных фактора: несовершенство экспериментальных методов и сложность геометрических представлений; разрешению последнего фактора часто мешают психологические моменты—некоторая боязнь войти в сферу многомерной геометрии.

В настоящее время химия, технология и геохимия властно требуют разрешения этих вопросов со стороны математиков и физико-химиков, так как рациональное исследование и использование сложных объектов невозможно без диаграмм многомерных систем.

Простейшие взаимные системы из четырех солей типа $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ содержат: 4 однокомпонентных системы и 4 бинарных системы.

Системы из шести взаимных солей типа $AX + BX + 2CY \rightleftharpoons AY + BY + 2CX$ содержат:

6 унарных систем,	2 тройные системы,
9 бинарных систем,	3 взаимные системы.



Фиг. 1

В последнем направлении мы имеем уже некоторую теоретическую работу Енеке (1), разобравшего с точки зрения формального приложения правила фаз область *doppeltternäre Salzmischungen*, т. е. систем

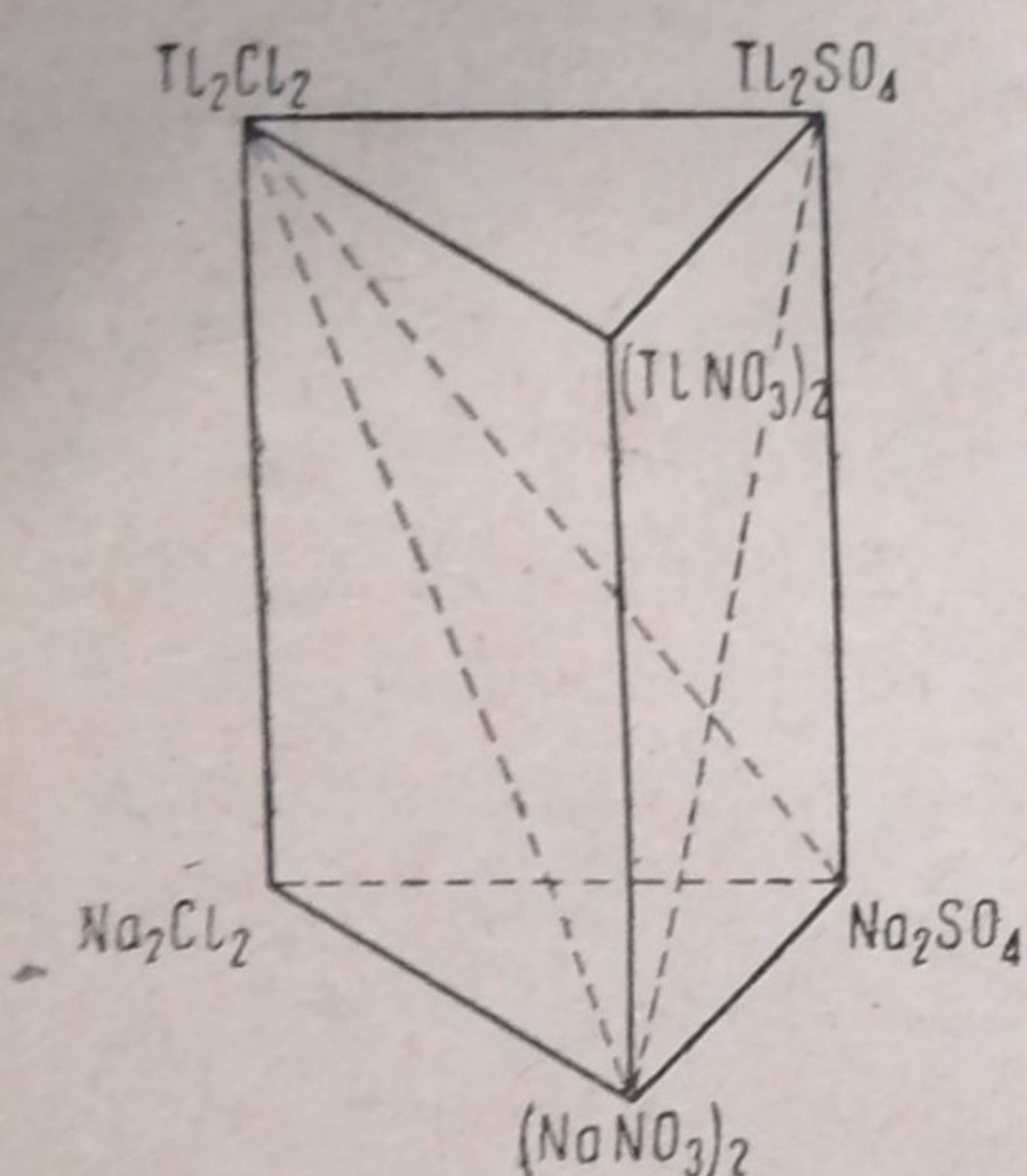
из пяти ионов, образующих шесть солей, связанных уравнением обменного разложения.

Для изображения этих систем Енеке предложил (фиг. 2) трехгранную прямоугольную призму, в шести вершинах которой располагаются шесть солей, так что нижнее и верхнее основания являются тройными системами:

$$AX + BX + CX \text{ и } AY + BY + CY,$$

и боковые квадратные грани — взаимными системами типа $AX + BY \rightleftharpoons AX + BX$.

Взаимные системы из шести солей содержат с точки зрения правила фаз четыре независимых компонента, так как две остальные соли



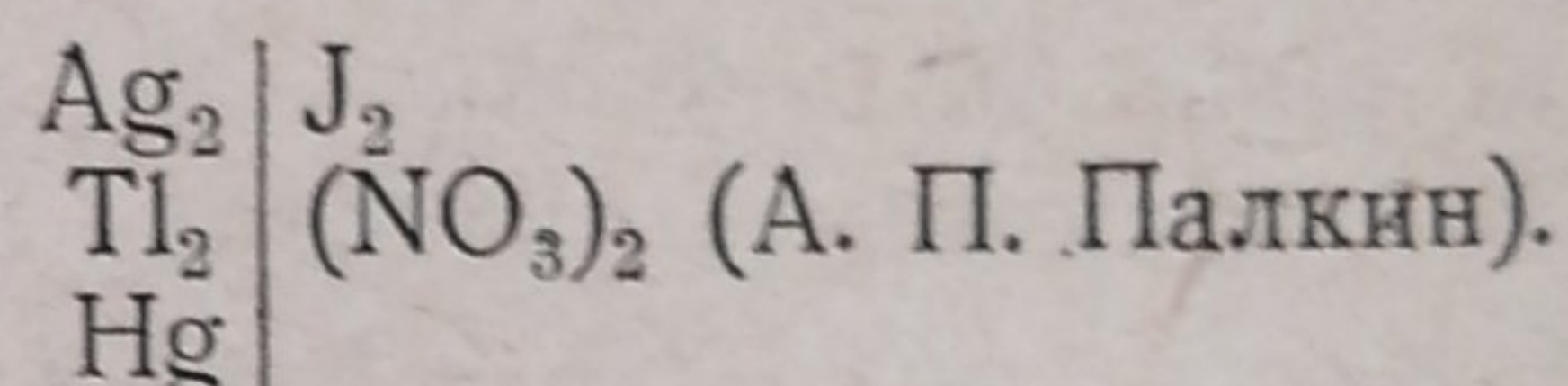
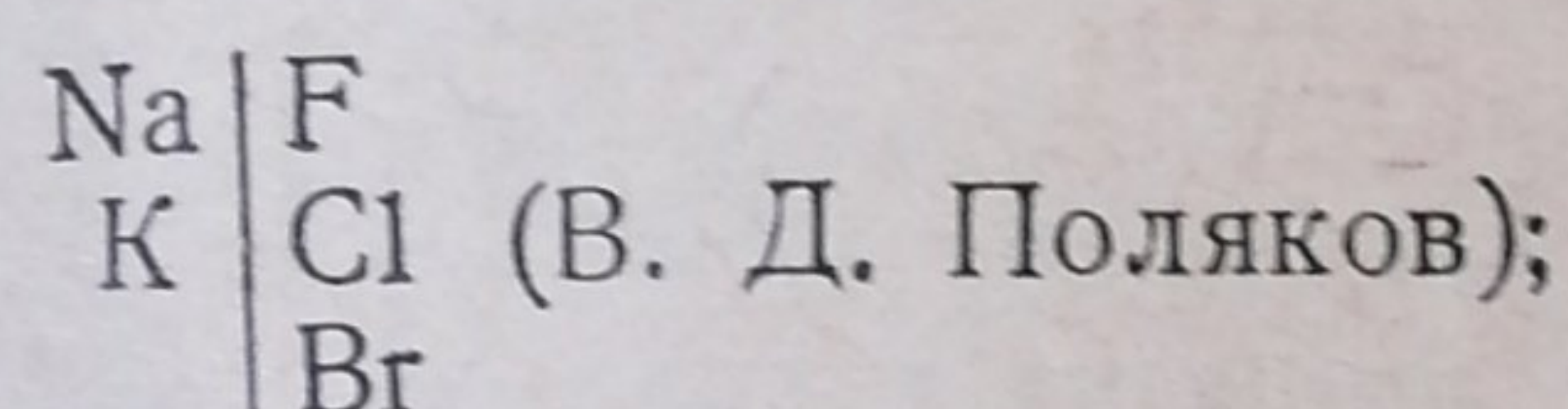
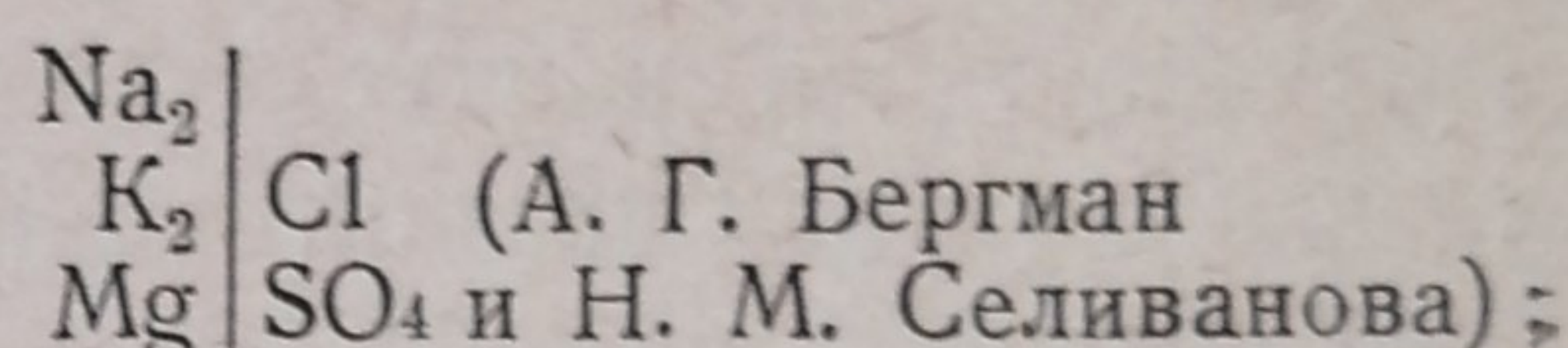
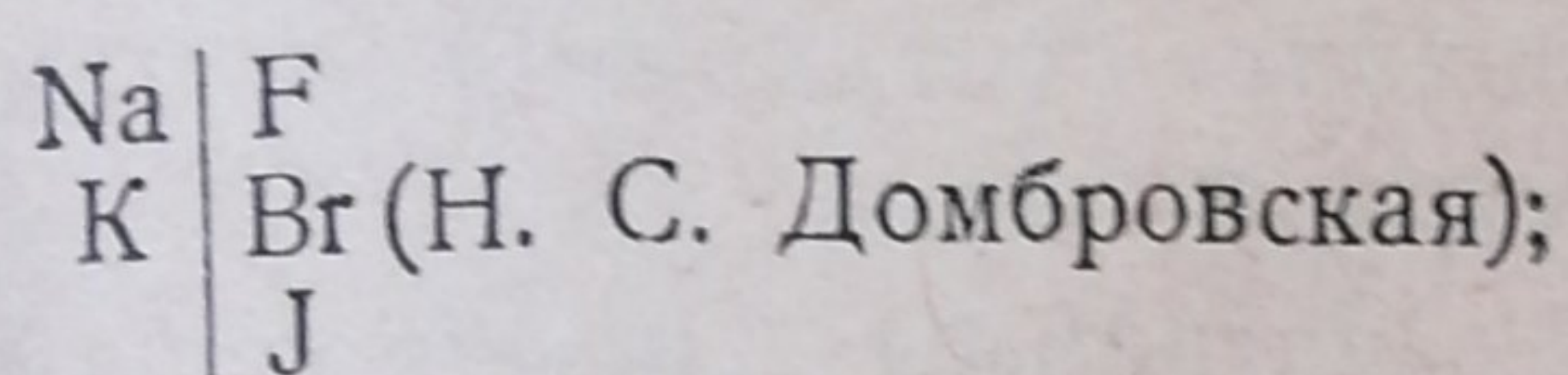
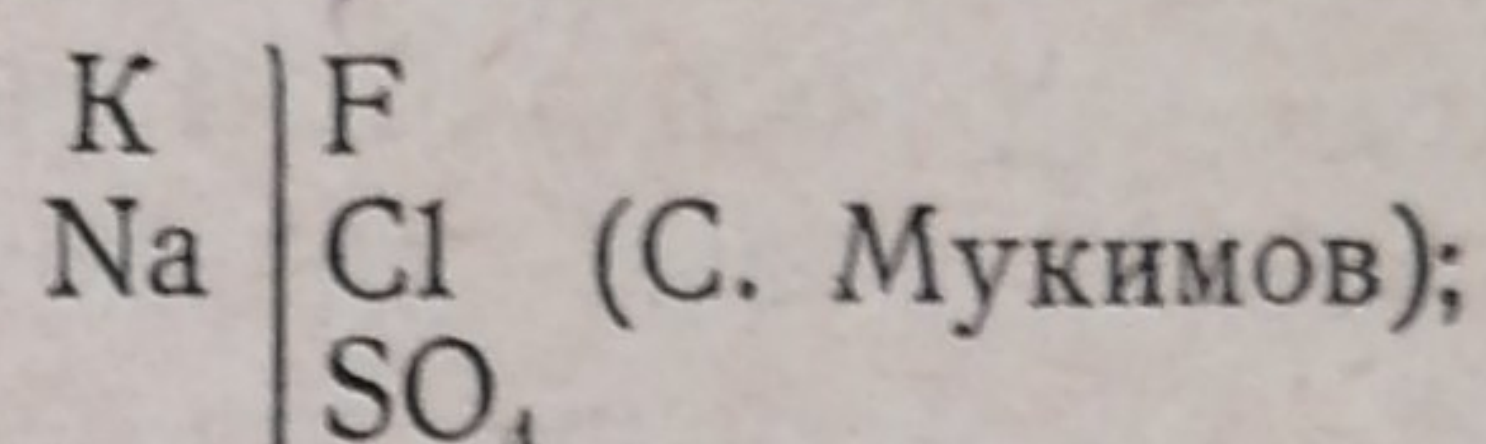
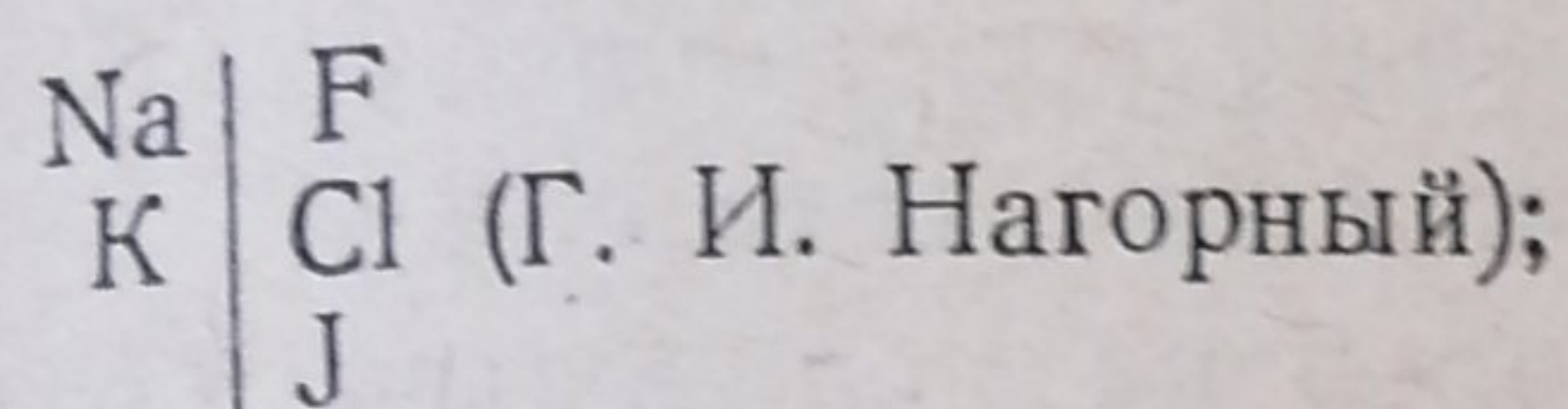
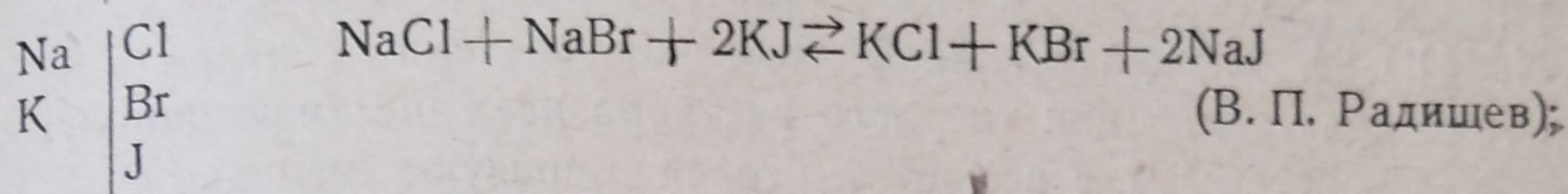
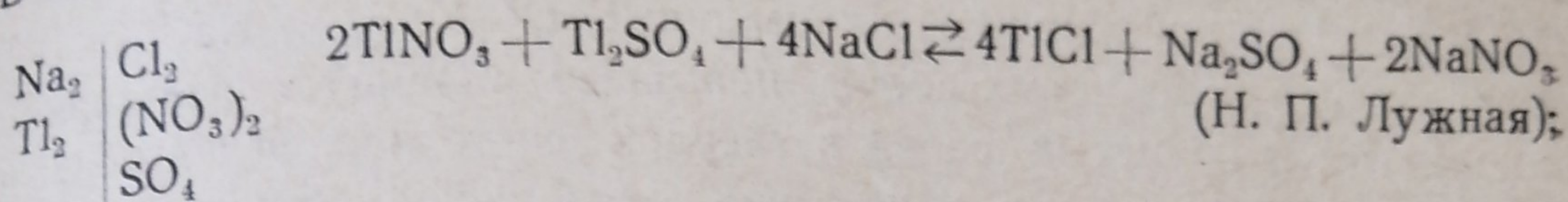
Фиг. 2

определяются количествами первых четырех солей; поэтому любой состав, отвечающий комбинации из шести солей, может быть образован из четырех солей. Для этой цели призма может быть разделена двумя сечениями, проходящими через одно из ребер треугольных оснований и противоположащую вершину, на три тетраэдра, из которых два (фиг. 2) тетраэдра содержат по одному прямому углу, а третий, „внутренний“, — косоугольный.

Конечно, каждая точка внутри тетраэдра может быть образована из четырех солей, находящихся в вершинах тетраэдра. Поэтому любая точка состава внутри трехгранной призмы может быть выражена одной из точек этих трех тетраэдров. Точки, находящиеся на обоих внутренних сечениях могут быть образованы из трех солей, подобно тому, как на квадрате простых взаимных систем составы точек на диагоналях могут быть получены смешением двух солей.

Через призму может быть проведено шестью способами по две плоскости, делящих ее на три тетраэдра, причем единственное рациональное химическое деление определяется характером химизма взаимодействия компонентов. Для диаграмм „состав—свойство“ этих пятиионных систем мы для выражения свойства должны вектор этого свойства перенести в четвертое измерение, т. е. пользоваться фигурой четвертого измерения. Проектируя, например, для политерм этих систем численные значения вектора температуры на точки составов, мы получим призму состава, в которой каждой точке ее будет приписана температура термических превращений. Например, для поверхности ликвидуса мы можем, соединяя точки равных температур, получить внутри призмы изотермические поверхности в виде замкнутых или частью разомкнутых поверхностей.

В настоящее время исследованы следующие взаимные системы:



Число геометрических элементов диаграмм этих четверных сложных взаимных систем определяется видом и характером боковых бинарных систем (их имеется 9 согласно 9 ребрам призмы): 2 тройных систем, 3 взаимных систем и, наконец, теми соотношениями, которые мы получаем внутри призмы благодаря взаимодействию шести солей.

Остановимся сначала на том случае, когда все шесть солей не образуют ни соединений, ни твердых растворов: $\text{Na}_2, \text{Ti}_2 \parallel \text{Cl}_2, (\text{NO}_3)_2, \text{SO}_4$ (Н. П. Лужная).

На всех трех боковых гранях призмы мы имеем необратимо-взаимные системы: $\text{Na}_2\text{Ti}_2 \parallel \text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{Na}_2, \text{Ti}_2 \parallel (\text{NO}_3)_2, \text{SO}_4$ и $\text{Na}_2, \text{Ti}_2 \parallel \text{Cl}_2, \text{SO}_4$ (фиг. 2). Проводя через стабильные диагонали обе секущие призму плоскости, мы получим два сечения, каждое из которых представляет собой независимую тройную систему: $\text{Ti}_2\text{Cl}_2 - (\text{NaNO}_3)_2 - \text{Ti}_2\text{SO}_4$ и $\text{Ti}_2\text{Cl}_2 - (\text{NaNO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ с тройной эвтектической точкой. Эти два сечения подразделяют призму на три независимых тетраэдра, с одной четверной эвтектической точкой каждый. Мы в этой взаимной системе имеем первый типичный пример необратимо-взаимной сложной системы. Призма состава в этом случае разбивается на шесть объемов, отвечающих объемам кристаллизации отдельных солей.

Образование непрерывных твердых растворов между компонентами уменьшает число объемов кристаллизации. Так в системах $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Br}, \text{J}$ и $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ — вследствие образования непрерывных твердых растворов между $\text{NaBr} - \text{KBr}$ (и отчасти $\text{NaCl} - \text{KCl}$), а также $\text{NaCl} - \text{NaBr}, \text{NaBr} - \text{NaJ}, \text{KCl} - \text{KBr}, \text{KBr} - \text{KJ}$, число объемов кристаллизации уменьшается до трех:

- 1) NaF , 2) KF , 3) $\text{Na}, \text{K} (\text{Br}, \text{J})$ или $\text{Na}, \text{K} (\text{Cl}, \text{Br})$.

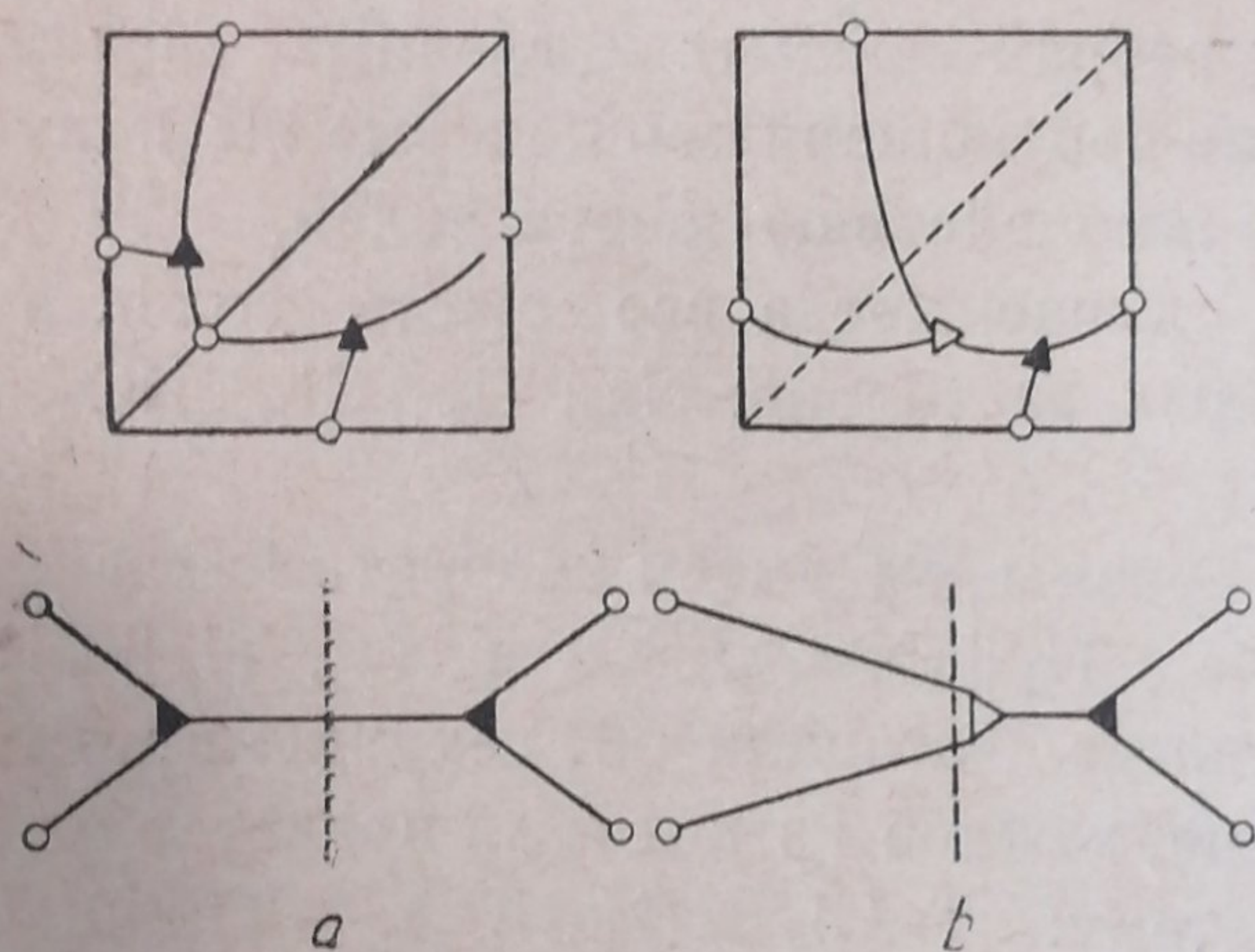
В системе $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ мы имеем со стороны взаимной системы $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{J}$ три объема кристаллизации: 1) $(\text{Na}, \text{K}) \text{J}$, 2) NaCl и 3) KCl ; прибавление бромистых солей повышает взаимную растворимость хлористых и иодистых солей в твердом состоянии, вследствие чего указанные три объема, исходящие от боковой взаимной системы $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{J}$, внутри сложной взаимной системы сливаются в один объем кристаллизации твердого раствора всех шести взаимных солей.

Для системы, где все шесть солей образуют непрерывные твердые растворы, весь объем призмы отвечает кристаллизации только одной твердой фазы — твердого раствора всех шести солей.

Кроме образования твердых растворов на количество объемов кристаллизации влияет также образование соединений на боковых гранях и ребрах призмы, а также внутри системы.

Решающее влияние на характер диаграммы „шестерки“ имеет сдвиг реакции обмена.

Во взаимных системах из четырех солей — „четверке“ типа $\text{AX} + \text{BY} \rightleftharpoons \text{AY} + \text{BX}$ — мы по существу должны выделить лишь два основных класса: обратимо-взаимные (в которых обе диагонали пересекают поля продуктов обмена) и необратимо-взаимные (в которых



Фиг. 3

стабильная диагональ не пересекает поля продуктов обмена). Последний класс мы разбивали на два: несингулярный и сингулярный. Наглядное представление рассмотренных соотношений получаем из древ кристаллизации. Древа кристаллизации мы строим из кратных точек и линий совместной кристаллизации. Так во взаимной системе из четырех солей мы имеем пять бинарных эвтектик (обозначены кружками \bigcirc)

и две тройные эвтектические точки (обозначены треугольниками \triangle).

Схематично такое древо изображено на фиг. 3, где a представляет необратимо-взаимную систему, b — обратимо-взаимную систему. Стабильная диагональ изображена пунктиром. В обратимо-взаимной системе стабильная диагональ пересекает две линии совместной кристаллизации.

В первом типе древа — в необратимо-взаимной системе тройные эвтектические точки являются конгруэнтными и отвечают своим фазовым треугольникам, внутри которых они лежат. На стабильной диагонали имеем бинарную эвтектику. Во втором типе — обратимо-взаимных системах одна из тройных эвтектических точек превращается в тройную переходную точку, одновременно переходя в чужой фазовый

треугольник. На чертеже фиг. 3 такие тройные переходные точки изображены белыми треугольниками. Одновременно с превращением тройной эвтектической точки в тройную переходную точку исчезает бинарная эвтектика на стабильной диагонали.

Во взаимных системах „шестерках“ мы различаем три основных класса:

- I. Необратимо-взаимные системы.
- II. Полуобратимые взаимные системы.
- III. Обратимо-взаимные системы.

I. Необратимо-взаимные системы

Этот тип характеризуется наличием двух стабильных сечений, разделяющих призму на три тетраэдра, заключающих по одной конгруэнтной четверной точке (эвтектике).

Этот тип был рассмотрен выше на примере системы $\text{Na, Tl} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{NO}_3$.

Наглядное представление соотношений мы получаем на схеме древа кристаллизации (фиг. 4А). Здесь треугольниками обозначены тройные эвтектические точки, а квадратами — четверные точки. Пунктирные линии изображают стабильные сечения (треугольники), разделяющие призму на независимые тетраэдры. Из десяти тройных эвтектических точек две принадлежат верхнему и нижнему основаниям призмы (они изображены двойными треугольниками), две лежат в плоскости стабильных сечений призмы и шесть тройных эвтектических точек принадлежат трем ограничивающим взаимным системам из четырех солей.

Полный сдвиг реакции обменного разложения приводит к сингулярным необратимо-взаимным системам, в которых обе секущие тройные системы являются сингулярными плоскостями.

Например, в системе $\text{K (или Na), Tl, Ag} \parallel \text{Br, NO}_3$ или $\text{Na, Tl, Ag} \parallel \text{Br, SO}_4$ и т. д. этот тип сингулярных систем сопровождается расслоением.

Существует тип переходный от чисто сингулярного к необратимо-взаимному, когда одно из стабильных сечений является сингулярным, а второе полусингулярным. Таков тип $\text{Na, Tl, Ag} \parallel \text{Cl, NO}_3$. Сечение $\text{KNO}_3\text{—TlNO}_3\text{—AgCl}$ является сингулярным, а $\text{KNO}_3\text{—TlCl—AgCl}$ полусингулярным, так как из двух образующих его диагоналей одна — AgCl—KNO_3 сингулярная, а TlCl—KNO_3 несингулярная.

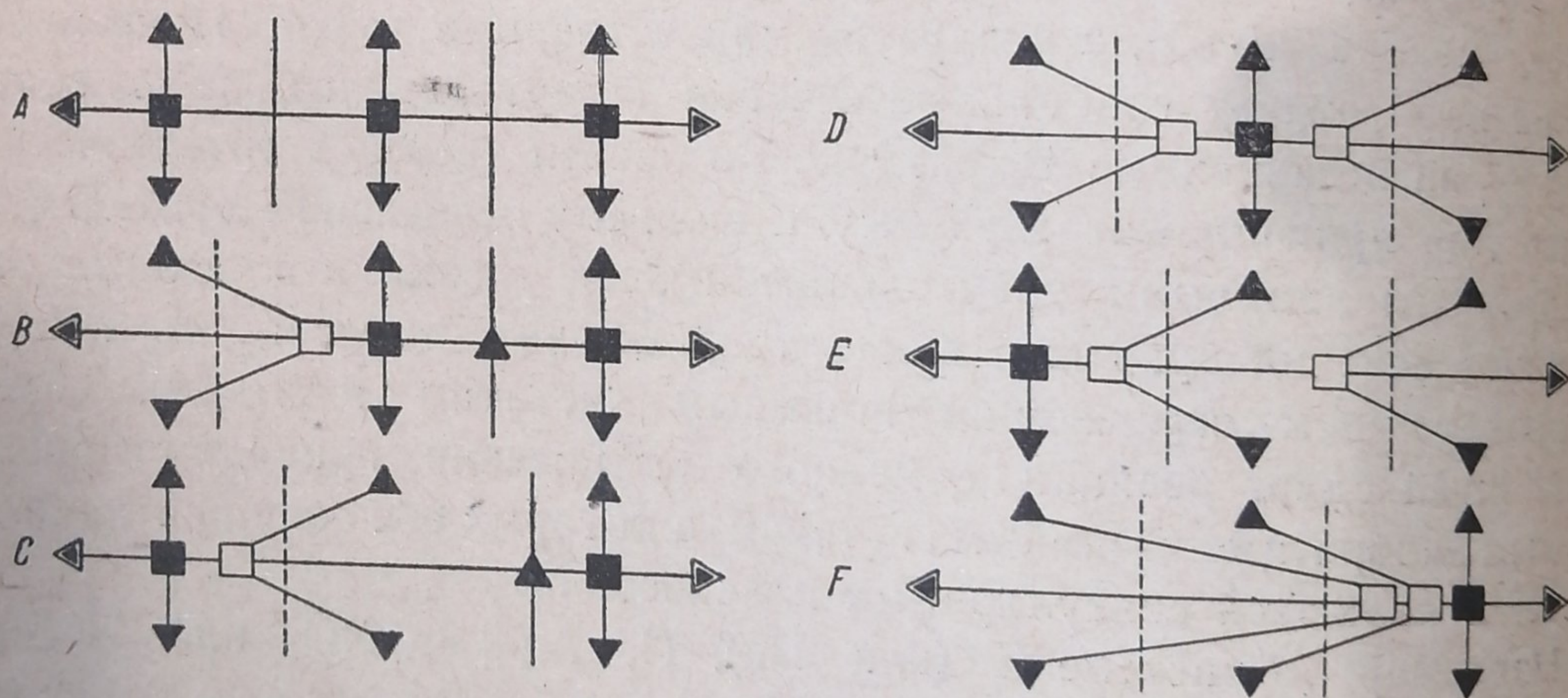
Случай, когда одно стабильное сечение сингулярное, а второе — несингулярное, невозможен, так как оба сечения имеют одну общую диагональ, являющуюся наиболее необратимой из всех трех диагоналей. Термохимический эффект реакции этой общей диагонали равен сумме термохимических эффектов реакции двух других диагоналей (В. П. Радищев).

При наличии одной сингулярной диагонали в одной из трех ограничивающих взаимных систем получаем полусингулярный тип, в котором оба стабильных сечения полусингулярны. Пример: система $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Br}, \text{J}$.

Кроме систем сингулярных и полусингулярных мы имеем системы переходного характера, у которых в области низких температур проявляется сингулярность, а при повышении температуры сингулярность сглаживается и исчезает.

II. Полуобратимые взаимные системы

Имеется лишь одно стабильное сечение через призму вследствие того, что из трех ограничивающих взаимных систем из четырех солей две являются необратимо-взаимными и имеют по одной стабильной диагонали. Единственное стабильное сечение разделяет призму на две части: 1) независимый тетраэдр с четверной эвтектической точкой и 2) пятивершинник, состоящий из пяти объемов кристаллизации, сходящихся в двух четверных точках, из которых одна является чет-



Фиг. 4.

верной переходной, а другая—четверной эвтектической точкой. Соотношения ясно видны на схеме древа кристаллизации на фиг. 4 B и C, где указываются два возможных варианта. В первом случае четверная эвтектическая точка переходит во внутренний тетраэдр, превращаясь в четверную переходную точку (обозначено на чертеже фиг. 4 белым квадратиком). Смещение четверной точки в соседний фазовый тетраэдр вызывает исчезновение стабильной секущей тройной системы, а вместе с тем исчезновение тройной эвтектической точки. Смещение четверной точки из центрального фазового тетраэдра в один из боковых вызывает появление второго подкласса этого класса (фиг. 4C).

Представителей этого класса в чистом виде мы пока не имеем. Имеем лишь двух представителей, для которых благодаря образованию твердых растворов мы получаем на диаграмме лишь три объема кристаллизации. Это призмы $\text{Na,K} \parallel \text{F,Br,J}$ и $\text{Na,K} \parallel \text{F,Cl,Br}$.

III. Обратимо-взаимные системы

Этот класс характеризуется отсутствием тройных стабильных сечений. Вместе с тем выпадают и тройные эвтектические точки этих сечений. В этом классе лишь одна из трех четверных точек является эвтектической. Остальные две являются переходными точками.

Имеются три подкласса:

1) четверные точки крайних тетраэдров сдвинуты в центральный тетраэдр фиг. 4 D (центро-сдвинутый подкласс);

2) четверная эвтектическая точка расположена в одном из крайних тетраэдров, а четверные точки двух других тетраэдров сдвинуты в соседние тетраэдры;

3) все три четверные точки расположены в одном из крайних тетраэдров, две из них переходные, одна эвтектическая.

Реальным примером этого класса является взаимная система $\text{Na,K} \parallel \text{Cl,NO}_3, \text{SO}_4$.

Не останавливаясь подробнее на классификации четверных взаимных систем из шести солей, отметим, что по сравнению с взаимными системами из четырех солей, они обладают значительно большим разнообразием типов. Вместе с тем между отдельными типами мы наблюдаем более разнообразные и более плавные переходы.

В системах с еще большим количеством компонентов эти переходы делаются еще более плавными и более многообразными.

Как видно из этой первоначальной схемы классификации взаимных солей из шести солей, основной принцип, положенный нами в основу классификации взаимных систем из четырех солей, а именно: сдвиг реакции обмена, в полной мере оправдывается и в более сложных взаимных системах.

Взаимные системы высших порядков

Накопленный опыт при изучении взаимных систем из четырех и шести солей дал возможность перейти к исследованию еще более сложных взаимных систем и даже поставить вопрос в целом о сложных взаимных системах любого порядка не только теоретически, но и экспериментально. Последнее стало возможным только благодаря выработанному нами с сотрудниками „визуальному“ методу, позволяющему чрезвычайно быстро определять поверхность ликвидуса как при низких, так и при высоких температурах. По определении лик-

видуса системы весьма ограниченным количеством кривых нагревания и охлаждения избранных составов устанавливаются поверхности солидуса и превращений.

Вопрос об исследовании теоретическом или экспериментальном более сложных систем до сих пор никем не ставился, равно как и указанные выше системы из пяти ионов — „шестерки“ — впервые экспериментально исследовались нами.

Мы уже упоминали о том, что нами исследуются теперь более сложные системы:

1. Заканчивается изучение „восьмерки“ — системы из восьми взаимных солей.

2. Развернуто изучение „девятки“.

3. Начато исследование „десятки“.

В настоящее время можно совершенно твердо указать, что исследование сложных взаимных систем высших порядков и приложение их к реальным объектам химии, технологии и геохимии не есть дело будущего, а есть уже реальное и твердо обоснованное исследование для настоящего момента.

Не останавливаясь в этой статье на моментах четырехмерной и полимерной геометрии, отметим, что, как уже указывалось нами ранее, диаграммы составов взаимных систем могут быть выведены из сечений следующей по мерности простейшей фигуры.

Так квадрат состава взаимных систем типа $A, B \parallel X, Y$ является сечением через тетраэдр (через середины его четырех ребер).

Прямоугольная трехгранная призма „шестерка“ типа $A, B \parallel X, Y, Z$ может быть выведена как сечение „пентатоба“ четвертого измерения (Э. Енеке). Обе фигуры состава сложных взаимных систем типа $A, B \parallel X, Y, Z, V$ и $A, B, C \parallel X, Y, Z$ могут быть выведены, как сечения гексатоба (В. П. Радищев).

Ясно, что и для еще более сложных взаимных систем могут быть точно так же выведены все последующие фигуры, как сечения соответствующих полноценных фигур многих измерений.

Прежде чем перейти к основным результатам по общим моментам, рассмотрим еще предварительно более детально взаимные системы из шести и семи ионов.

О стабильных сечениях

Квадрат взаимной системы „четверка“ типа $AB \parallel XY$ разделяется стабильной диагональю (отрезком) на два треугольника. Как мы видели выше, для диаграммы состава „шестерки“ трехмерная призма разделяется двумя плоскими сечениями-треугольниками на три тетраэдра. По аналогии с этим ясно, что и все последующие фигуры взаимных

систем должны будут рассекаются телами, мерность которых ниже на единицу: так системы из шести ионов, „восьмерки“ и „девятки“, должны рассекаются стабильными тетраэдрами на пентатопы, „десятки“ и „двенадцати-вершинники“, стабильными пентатопами разделяться на гексатопы и т. п.

Каковы законы рассеечения сложных тел многокомпонентных взаимных систем?—Очевидно, „что решающим моментом является пока условный термохимический эффект реакции обмена“. Уже на примере простых взаимных систем выяснилось, в 3 случаях из 70—75 исследованных, что более стабильная диагональ не отвечала положительному термическому эффекту реакции обмена (правда, не более 2-х калорий).

Применяя закономерности для шестерок, где общей стороной для обоих стабильных сечений — треугольников — является наиболее стабильная диагональ из трех ограняющих боковых взаимных систем, мы можем аналогично теоретически вывести стабильные комплексы по данным условных термохимических эффектов реакции обмена для систем любой мерности.

Конечно, вследствие недостаточности имеющихся термохимических данных, с одной стороны, и наличия еще не вполне выясненных факторов, с другой, прогноз разбиения сложных фигур на стабильные симплексы будет все менее достоверен по мере усложнения взаимных систем.

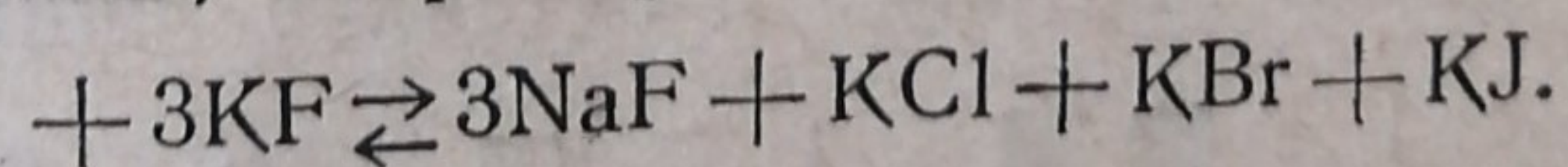
Взаимные системы из шести ионов

При наличии шести ионов мы имеем уже две комбинации: 1) 2 катиона и 4 аниона $A, B, \parallel X, Y, Z, V$, или, обратно, 4 катиона и 2 аниона, $A, B, C, D, \parallel X, Y$,

2) три катиона и три аниона $A, B, C, \parallel X, Y, Z$.

I. Системы типа $A, B, \parallel X, Y, Z, V$.

В первом случае мы имеем восемь солей, связанных уравнением обменного разложения, например: $Na, K \parallel F, Cl, Br, J$: $NaCl + NaBr + NaJ$



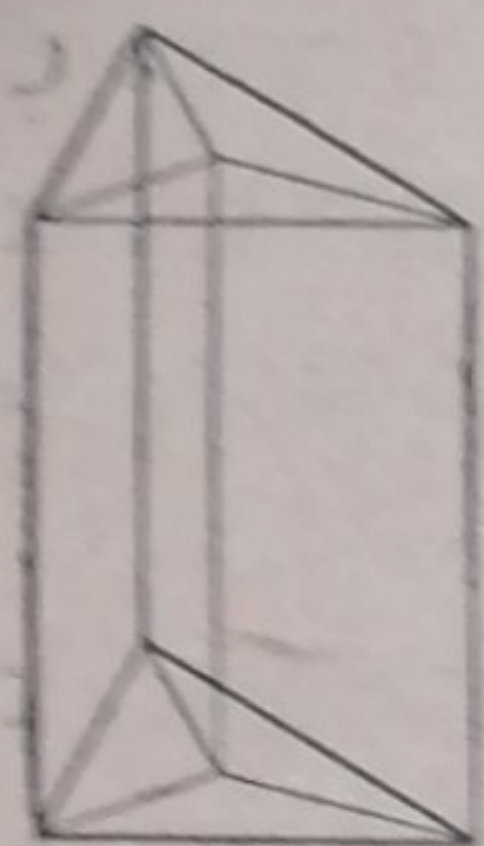
В этой системе с точки зрения правила фаз имеется пять независимых компонентов, так как остальные три соли определяются на основании уравнения обменного разложения. Диаграмма состава является телом четвертого измерения, а диаграмма состав — свойство — пятого измерения.

Исследование указанной „восьмерки“ заканчивается бригадой из А. Г. Бергмана, В. П. Радищева и Н. С. Домбровской. В исследовании элементарных составляющих (см. ниже) этой системы приняли участие Г. И. Нагорный, В. Д. Поляков, Н. М. Ваксберг, З. А. Колоскова, А. П. Обухов и Ф. П. Платонов.

В состав восьмерки входят следующие элементарные системы:

- 1) 8 унарных систем;
- 2) 16 бинарных систем;
- 3) 9 тройных;
- 4) 2 четверных: $\text{Na} \parallel \text{F, Cl, Br, J}$ и $\text{K} \parallel \text{F, Cl, Br, J}$;
- 5) 6 взаимных, типа $A, B \parallel X, Y$ а) $\text{Na, K} \parallel \text{F, Cl}$, б) $\text{Na, K} \parallel \text{F, Br}$,
 в) $\text{Na, K} \parallel \text{F, J}$, д) $\text{Na, K} \parallel \text{Cl, Br}$, е) $\text{Na, K} \parallel \text{Cl, J}$, 1) $\text{Na, K} \parallel \text{Br, J}$;
- 6) 4 взаимных системы из пяти ионов типа: $A, B \parallel X, Y, Z$:
 а) $\text{Na, K} \parallel \text{F, Cl, Br}$ (В. Д. Поляков), б) $\text{Na, K} \parallel \text{F, Br, J}$ (Н. С. Домбров-
 ская) в) $\text{Na, K} \parallel \text{F, Cl, J}$ (Г. И. Нагорный), д) $\text{Na, K} \parallel \text{Cl, Br, J}$ (В. П. Ради-
 щев).

Диаграмма состава этой „восьмерки“ в виде нормальной проекции четырехмерной призмы по оси четвертого измерения представлена на прилагаемой фиг. 5.

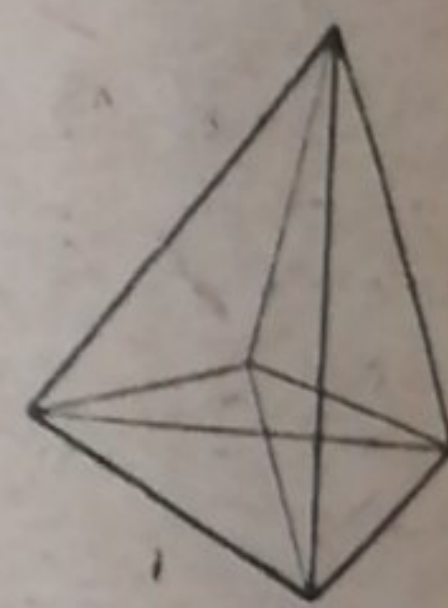


Фиг. 5

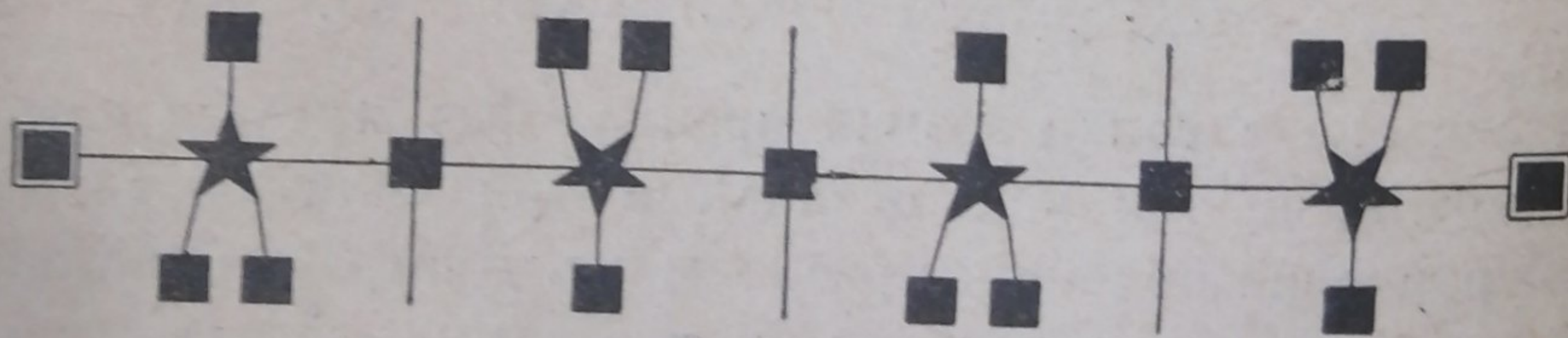
Распространяя закономерности, прилагавшиеся к взаимным системам более низких порядков, мы можем вывести элементы строения диаграммы состояния „восьмерки“ и другие еще более сложных многомерных фигур. По правилу фаз мы в инвариантных точках можем иметь в равновесии с паром и сплавом пять твердых фаз, следовательно, число инвариантных пяттерных точек определяется в четыре, т. е. число элементарных высших фигур — пентатопов¹ равно четырем.

Диаграмма состояния „восьмерки“ поэтому должна с помощью трех секущих тетраэдров разбиваться на четыре пентатопа, подобно тому, как призма „шестерка“ двумя треугольными сечениями разбивается на три тетраэдра.

Наиболее удобный путь анализа для многокомпонентных систем — это исследование методом древ кристаллизации. Как показано было выше, метод древ кристаллизации дает возможность провести основную классификацию „шестерок“. Опуская более элементарные двойные и тройные узловые точки диаграмм и оставляя лишь точки последних



Фиг. 6



Фиг. 7

двух высших порядков, мы получаем следующее древо для случая, когда отсутствует образование твердых растворов и соединений.

¹ Пентатоп — простейший симметричный правильный пятивершинник четвертого измерения, четырехмерный аналог обычного тетраэдра. Ограничивающими элементами пентатопа, наружными гранями его являются пять тетраэдров (см. фиг. 6).

Это древо кристаллизации является открытым, так как конечные тетраэдры являются четверными системами из четырех солей с общим ионом, например, $\text{Na} \parallel \text{F, Cl, Br, J}$ и $\text{K} \parallel \text{F, Cl, Br, J}$. Четырем секущим тетраэдрам отвечают четыре четверных эвтектики. Каждой из четырех „шестерок“ типа $\text{Na, K} \parallel \text{F, Cl, Br}$, как это было выведено в предыдущей главе, отвечают три четверных точки, принадлежащие трем тетраэдрам, на которые рассекается призма „шестерки“. Итого мы имеем в составе необратимо-взаимной системы 17 тетраэдров: 2 „конечных“, 3 „секущих“ и 12 „боковых“.

Рассмотренные соотношения для „восьмерки“ представлены в общей таблице, в конце статьи.

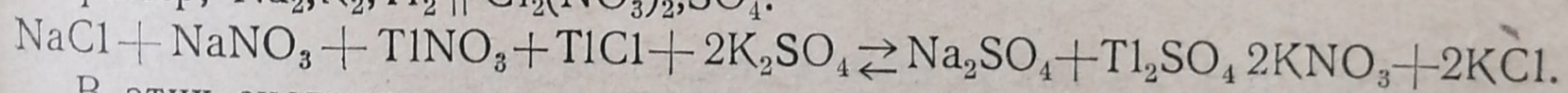
Вопрос о стабильном комплексе „восьмерки“ рассмотрен детально В. П. Радищевым.

Не останавливаясь в этой статье на классификации „восьмерки“, отметим, что здесь наблюдается еще большее разнообразие типов, чем у „шестерки“.

Особняком стоит вопрос о возможности разветвления древа „восьмерки“ по типу изобутана.

II. Система типа $A, B, C, \parallel X, Y, Z$

В этом случае, при наличии трех анионов и трех катионов мы имеем девять солей, связанных уравнением обменного разложения, например, $\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ti}_2 \parallel \text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2, \text{SO}_4$:



В этих системах мы имеем также только пять независимых компонентов; для изображения состава мы должны использовать фигуры четвертого измерения, т. е. комбинации пентатопов. Элементарными составляющими этих систем являются:

- 1) 9 унарных систем;
- 2) 18 бинарных систем;
- 3) 6 тройных;
- 4) 0 четверных (отсутствуют);
- 5) 9 простых взаимных „четверок“ типа $A, B \parallel X, Y$;
- 6) 6 „шестерок“ типа $A, B \parallel X, Y, Z$ и $A, B, C, \parallel X, Y$.

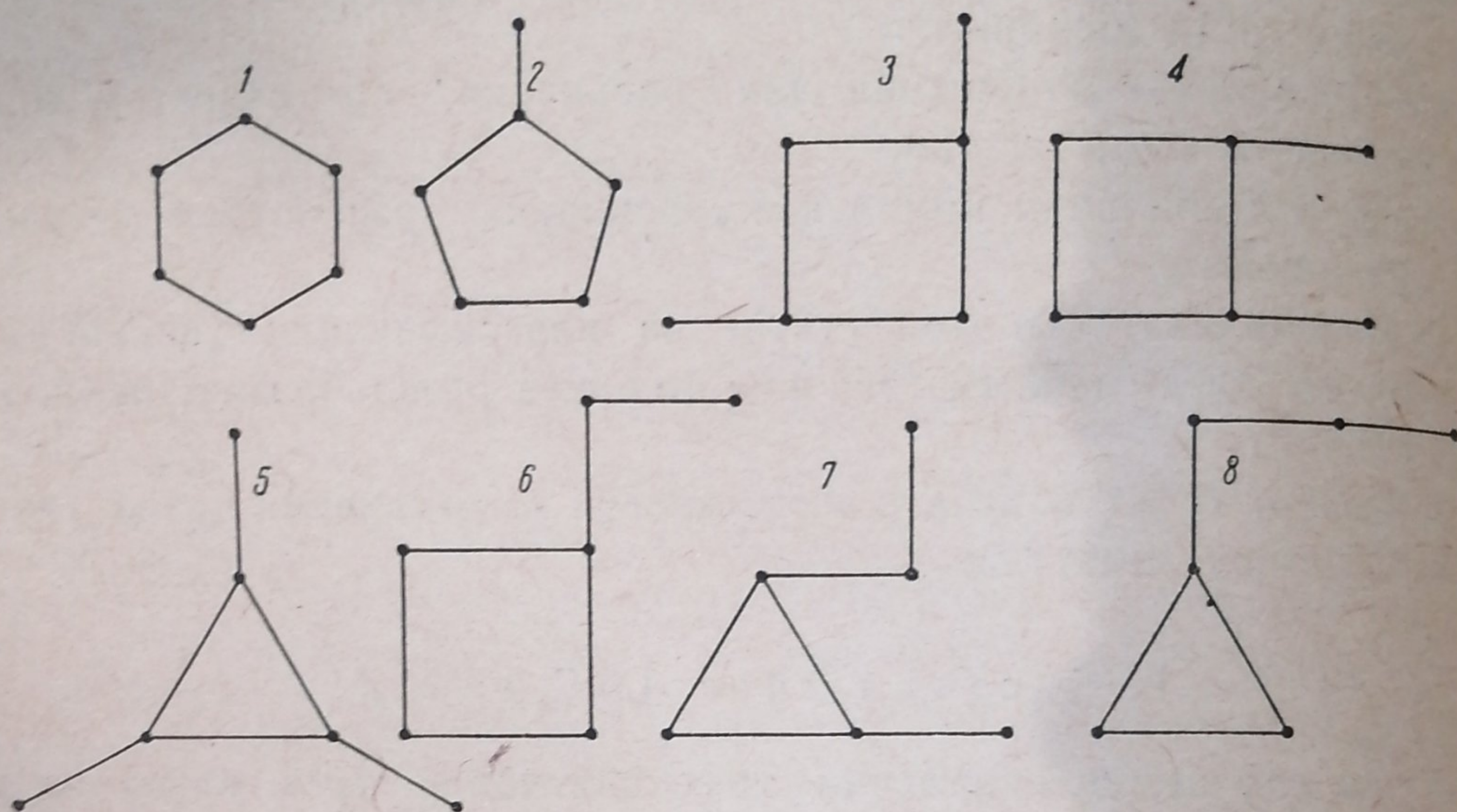
Диаграмма состава этой „девятки“ в виде нормальной проекции может быть представлена в виде сочетания двух трехгранных призм (см. статью В. П. Радищева в этом сборнике)

Для построения древа кристаллизации исходим из следующих предпосылок. В системе отсутствуют четверные системы, т. е. мы не имеем конечных тетраэдров, древо должно быть замкнутым.

Шесть „шестерок“ содержат всего 18 четверных точек, так как древо замкнутое, то все ячейки пентатопа должны в общем случае быть одинаковыми. В пятерных точках сходятся по два луча от секу-

щих стабильных тетраэдров, а три остальных луча исходят от тетраэдров „шестерок“. Поэтому 18 четверных точек должны по три распределяться в шести пентатопках. Отсюда мы получаем, что „девятка“ должна состоять из шести пентатопов, разделенных шестью стабильными тетраэдрами.

В идеальном случае мы имеем согласно фигуре замкнутую циклическую группировку типа „бензол“. Условно „девятка“ должна состоять из шести пентатопов, разделенных шестью тетраэдрами.



Фиг. 8

Вопрос о том, в каких реальных химических случаях мы будем иметь эти модификации древа, потребует специального рассмотрения; в частности вероятность типов 6,7,8 весьма мала, скорее исключена.

В настоящее время исследованы все „четверки“, входящие в указанную выше девятку, одна шестерка полностью $\text{Na, Ti} \parallel \text{Cl, NO}_3\text{SO}_4$ (Н. П. Лужная, Труды ГИПХ — № 23), три заканчиваются исследованием и две начаты. Исследование этой системы вероятно будет закончено к 1938 г.

Взаимные системы высших порядков

Развивая методы анализа, успешно примененные к взаимным системам рассмотренных типов, в особенности метод древ кристаллизации, мы вывели общие соотношения для систем высших порядков. Эти соотношения представлены в таблице для систем с числом ионов до 11.

В первых графах мы имеем весьма простые соотношения между мерностью диаграммы состава, числом независимых компонентов и числом ионов или окислов. Число независимых компонентов на единицу больше мерности диаграммы состава. Число ионов или окислов на единицу превышает число независимых компонентов. В следующей

графе мы имеем число взаимных солей из данного числа ионов. Далее в 6-й графе дана разница в числе солей между комбинациями; эта разница для мерности дает попеременно ряд четных и нечетных чисел.

В предварительной статье (2) по разделам этой таблицы приведены данные для систем мерности 15 и были даны общие формулы: при мерности X число независимых компонентов $X+1$, число ионов $X+2$. Комбинации взаимных солей определяются рядом: $2X, 3X-3; 4X-(3+5); 5X-(3+5+7); 6X-(3+5+7+9)$ и т. д.

Число комбинаций получается путем деления на два числа (показателя) мерности, при нечетных мерностях остаток от деления отбрасывается. Разница между числом взаимных солей в комбинациях одной и той же мерности определяется убывающим рядом: $X-3, X-5, X-7, X-9$ и т. д.

Эти закономерности позволяют для любой мерности (для любого числа ионов или окислов), образующих взаимные системы, вывести все отмеченные соотношения. Так, для мерности 21 и числа окислов или ионов 23, мы имеем:

Мерность 21, число независимых компонентов 22, число ионов 23, число комбинаций 10, а именно: 42, 50, 76, 90, 102, 112, 120, 126, 130, 132; разница между комбинациями 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2.

Интересно отметить, что уже в этой мерности разница между числом солей в комбинациях наиболее простых и наиболее сложных более чем в три раза.

Следующий основной раздел таблицы определяет число ограняющих элементов. В качестве ограняющих элементов мы имеем как симплексы, так и комплексы.

В рассмотренной выше трехгранной призме — шестерке — мы имеем ограняющие верхний и нижний треугольники (симплексы) и три боковые грани взаимных систем из четырех солей (комплексы). Сумма тех и других составляет пять.

Аналогично в восьмерке мы имеем два ограняющих тетраэдра и четыре „шестерки“, в сумме составляющие шесть внешних ограняющих элементов.

Рассмотрение последующих комбинаций показывает нам, что сумма ограничивающих элементов (симплексов + комплексов) составляет постоянную величину в пределах одной мерности, причем эта сумма равна числу ионов или окислов. Низшие комбинации взаимных солей в пределах всех мерностей имеют кроме двух симплексов однородные ограняющие комплексы. Интересно, что у четных мерностей высшая комбинация взаимных солей состоит из однородных комплексов.

Нечетные мерности имеют для высших комбинаций неоднородные ограняющие комплексы.

Между составом ограничивающих комплексов и мерностью существуют определенные соотношения.

Соотношение комплексов в смешанных комбинациях также подчиняется правильным рядам.

В первой смешанной комбинации меньших комплексов всегда три, а число следующих комбинаций на единицу меньше мерности. Во второй смешанной комбинации меньших комплексов всегда четыре, а число следующих комбинаций на две единицы меньше мерности.

В третьей комбинации меньших комплексов всегда пять, а число следующих комбинаций на три единицы меньше мерности и т. д.

В 12-й графе — число элементов низшего порядка в ограничивающих телах, включая и стабильные внутренние элементы этих тел — мы также имеем весьма простые закономерности.

Разница в числе комбинаций для первых комбинаций каждой мерности составляет возрастающий нечетный ряд, начиная с пяти для разницы между второй и третьей мерностью.

Для вторых комбинаций в каждой мерности разница в количестве низших элементов между первой и второй комбинациями также подчиняется определенному возрастающему ряду.

Стабильные элементы

Наибольший интерес для химиков представляет следующий основной раздел сводной таблицы „стабильные элементы“.

Мы различаем: 1) секущие стабильные элементы, мерность которых на единицу меньше мерности системы: 2) составляющие стабильные симплексы той же мерности, что и вся система в целом.

Так для подробно рассмотренной выше „восьмерки“ было установлено, что три стабильных тетраэдра рассекают тело „восьмерки“ на четыре пентатопы; аналогично шесть тетраэдров рассекают тело „девятки“ на шесть пентатопов.

Как уже указывалось выше, наилучшим методом для вывода числа стабильных элементов является исследование дерева кристаллизации.

И в этих рядах мы имеем весьма простые закономерности.

В первых комбинациях каждой мерности число составляющих симплексов равно числу (порядку) мерности, а число секущих элементов на единицу меньше.

Вторые комбинации каждой мерности отличаются числом составляющих симплексов от первых комбинаций на четный возрастающий ряд, начиная с мерности пять: 2, 4, 6, 8, 10 и т. д. Число стабильных секущих элементов равно числу составляющих симплексов.

Для следующих комбинаций каждой мерности вопрос еще не вполне решен и составляет предмет наших исследований.

Древа кристаллизаций

Последний раздел составляет 17-я графа: древа кристаллизации. Древа кристаллизаций для взаимных четверок, шестерок, восьмерок и девяток были рассмотрены выше.

Применяя тот же метод и в следующих комбинациях взаимных солей, мы легко определяем тип строения древа кристаллизации и по нему стабильные секущие и составляющие элементы.

Для всех первых комбинаций древо является открытым, для вторых — циклическим (с одним циклом).

Древа кристаллизаций для третьих и последующих комбинаций нами в настоящее время исследуются; повидимому, в них имеются циклы с соединяющими мостами, „бициклы“, „трициклы“ и т. п.

Заключение

1. Настоящее исследование завершает собой первую общую картину для сложных взаимных систем любой мерности.

За исключением некоторых категорий комбинаций внутри высших мерностей (начиная с шестой), внутренняя структура которых еще не вполне выяснена, все остальные моменты сложных взаимных систем представлены в виде весьма простых закономерностей.

Дана сводная таблица для мерностей до порядка девять включительно. Используя выведенные ряды, можно легко вывести соотношения и для любых мерностей.

2. Это исследование кладет начало для систематического изучения многомерных взаимных систем и их внедрений в химию, химическую технологию, металлургию и особенно в геохимию и петрографию.

Систематические экспериментальные исследования ведутся в отделе расплавленных солей ИОНХ по изучению взаимных систем из восьми, девяти и десяти солей.

Желательно начать систематическую обработку результатов анализов (химических и петрографических) горных пород, первичных продуктов кристаллизации.

3. Разбиение сложных диаграмм на стабильные комплексы на основании условных теплот образования солей дает возможность значительно облегчить и упростить исследование многокомпонентных взаимных систем.

4. Выражаем надежду, что при параллельной разработке химических и геометрических вопросов многокомпонентных систем получит дальнейшее укрепление и плодотворное развитие возведенный нашим учителем, академиком Н. С. Курнаковым, „союз химии и геометрии“.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Поряд. мерности по составу	Число независимых компонентов	Число ионов или окислов	Комбинации. Число взаимных солей	Число комбинаций	Разница в числе солей между комбинациями	Ограничивающие внешние элементы				
						симплексы	число	комплексы	число	Итого
0 I	1 2	2 3	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
II	3	4	"4"	1	—	Отрезки прямой	4	—	—	4
III	4	5	"6"	1	—	Треугольники	2	"4"	3	5
IV	5	6	"8" "9"	2	1	Тетраэдры —	2 —	"6" "6"	4 6	6 6
V	6	7	"10" "12.V"	2	2	Пентатопы —	2 —	"8" "8"—3 "9"—4	5 7	7 7
VI	7	8	"12.VI" "15" "16.VI"	3	3 1	Гексатопы — —	2 — —	"10" "10"—3 "12.VI"—5 "12.VI"	6 8 8	8 8 8
VII	8	9	"14" "18.VII" "20"	3	4 2	Гептатопы — —	2 — —	"12.VI" "12.VI"—3 "15.VI"—6 "15.VI"—4 "16.VI"—5	7 9 9	9 9 9
VIII	9	10	"16.VIII" "21" "24.VIII" "25"	4	5 3 1	Октотопы — — —	2 — — —	"14" "14.VII"—3 "18.VII"—7 "18.VII"—4 "20.VII"—6 "20"	8 10 10 10	10 10 10 10
IX	10	11	"18.IX" "24.IX" "28" "30"	4	6 4 2	Нонотопы — — —	2 — — —	"16.VIII" "16.VIII"—3 "21.VIII"—8 "21.VIII"—4 "24.VIII"—7 "24.VIII"—5 "25.VIII"—6	9 11 11 11	11 11 11 11

12	13	14	15	16	17
	Стабильные элементы				
Число элементов низшего порядка	секущие	число	составляющие	число	Древо кристаллизации
—	—	—	—	—	—
Отрезки прямой 5	Отрезки прямой	1	Треугольники	2	Открытое
Треугольн. 10	Треугольники	2	Тетраэдры	3	Открытое
Тетраэдр. 17	Тетраэдры	3	Пентатопы	4	Открытое
" 24	"	6	"	6	Замкнутое
Пентатопы 26	Пентатопы	4	Гексатопы	5	Открытое
" 46	"	9	"	9	Замкнутое
Гексатопы 37	Гексатопы	5	Гептатопы	6	Открытое
" 72	"	12	"	12	Замкнутое
" ?	"	?	"	?	?
Гептатопы 50	Гептатопы	6	Октотопы	7	Открытое
" 105	"	15	"	15	Замкнутое
" ?	"	?	"	?	?
Октотопы 65	Октотопы	7	Нонотопы	8	Открытое
" 144	"	18	"	18	Замкнутое
" ?	"	?	"	?	?
" ?	"	?	"	?	?
Нонотопы 83	Нонотопы	8	Декатопы	9	Открытое
" 189	"	21	"	21	Замкнутое
" ?	"	?	"	?	?
" ?	"	?	"	?	?

ЛИТЕРАТУРА

1. Jänecke G., Zeitschr. physik. Chem., 83, 1913.
2. А. Г. Бергман, Ж. О. Х, V, 432—37, 1935.
3. Предыдущие статьи по обменному разложению см. ЖРХО с 1921 г.

**A. BERGMANN und N. DOMBROWSKAJA. ÜBER WECHSELSEITIGE
ZERSETZUNG IN ABWESENHEIT DES LÖSUNGSMITTELS
XXI. REZIPROKE MEHRSTOFFSYSTEME**

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die vorliegende Untersuchung vollendet die erste allgemeine Darstellung der komplizierten reziproken Systeme beliebiger Dimensionalität. Mit Ausschluss einiger Kategorien von Kombinationen innerhalb der höchsten Dimensionen (beginnend mit der Sechsten), deren innere Struktur noch nicht völlig klar gestellt ist, treten alle übrigen Momente der komplizierten reziproken Systeme in Form überaus einfacher Gesetzmässigkeiten auf. Es wird eine tabellarische Zusammenfassung für Dimensionen bis zur neunten incl. gegeben. Aus den angeführten Reihen lassen sich mit Leichtigkeit die Beziehungen für beliebige Dimensionen ableiten.

2. Diese Untersuchung bedeutet den Anfang eines systematischen Studiums mehrdimensionaler reziproker Systeme und ihrer Einbürgerung in der Chemie, chemischen Technologie, Metallurgie und insbesondere in der Geochemie und Petrographie. In der letzten Richtung für geschmolzene Salze am Institut der allgemeinen und anorganischen Chemie der Akademie der Wissenschaften werden systematisch reziproke Systeme aus acht, neun und zehn Salzen experimentell untersucht. Es erscheint wünschenswert, an eine systematische Bearbeitung der Analysenbefunde (der chemischen wie auch petrographischen) von Gesteinen und primären Kristallisationsprodukten heranzutreten.

3. Die Teilung komplizierter Diagramme in stabile Komplexe auf Grund der relativen Bildungswärmen von Salzen gestattet die Erforschung reziproker Mehrstoffsysteme bedeutend zu erleichtern und zu vereinfachen.

4. Wir sprechen die Hoffnung aus, dass bei paralleler Untersuchung der chemischen und geometrischen Probleme der Mehrstoffsysteme der von unserem Lehrer, Mitglied der Akademie N. S. Kurnakow, verkündete Bund zwischen Chemie und Geometrie seine weitere fruchtbringende Entwicklung finden wird.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1936
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences
mathématiques et naturelles

Отделение математических
и естественных наук

В. П. РАДИЩЕВ

ОБ ОБМЕННОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

XXXII. О СТАБИЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ ПЯТЕРНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ
ИЗ ДЕВЯТИ СОЛЕЙ

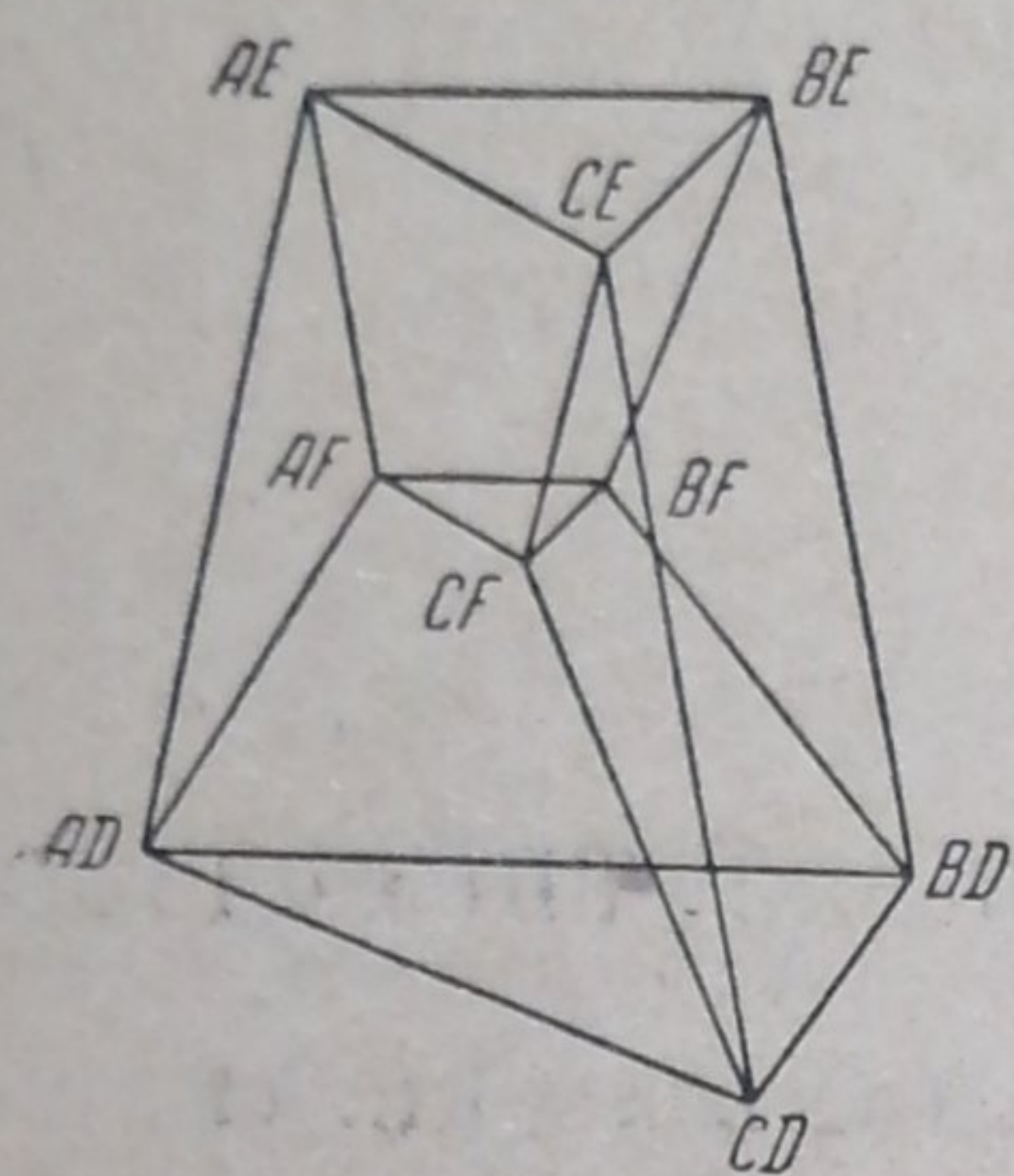
Настоящая работа представляет собой теоретическое рассмотрение секущего геометрического комплекса диаграммы пятерной взаимной системы из 9 солей. Этот комплекс обусловлен стабильными диагоналями простейших взаимных систем, входящих в состав системы из 9 солей. В работе затронуты три стороны проблемы, тесно связанные между собой, а именно: геометрическая структура комплекса, общие термохимические соотношения в ней и сложные реакции обменного разложения, связанные с комплексом.

В статье „О стабильном комплексе взаимных систем“ (1) мы обозначили этим термином комплекс геометрических элементов диаграммы взаимной системы, связанный со стабильными диагоналями простейших взаимных систем, входящих в состав данной системы. Стабильным комплексом диаграмма составов системы делится на ряд ячеек — симплексов, образующих в совокупности „древо“ (или иной комплекс). Секущий стабильный комплекс составлен из связанных между собой геометрических фигур, имеющих число измерений на единицу меньше по сравнению с числом измерений всей диаграммы составов или ее отдельных ячеек.

Изучение этого комплекса представляет большой интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении, так как с геометрической структурой комплекса теснейшим образом связаны типы реакций обменного разложения в системе, термохимические и термодинамические соотношения, структура диаграммы „состав — свойство“ и ряд других физико-химических фактов. Стабильный комплекс более простых взаимных систем, — тройных, четверных, а также пятерных систем из восьми солей, — нами был рассмотрен в статье „О стабильном комплексе взаимных систем“ (1). В настоящей статье мы рассмотрим комплекс пятерных взаимных систем из девяти солей, представляющий ряд весьма оригинальных особенностей, причем, как и в цитированной

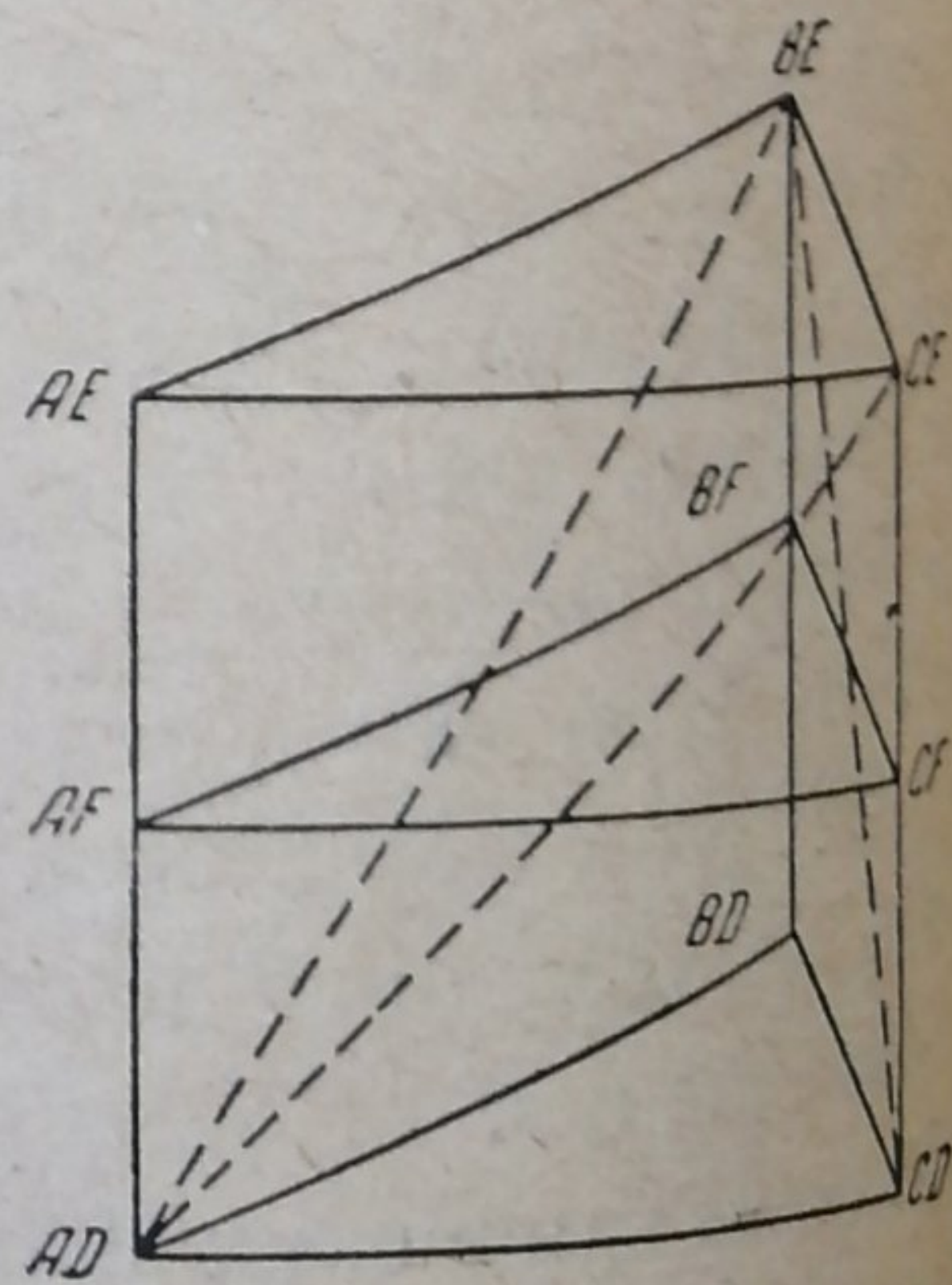
выше статье, будем касаться трех сторон проблемы: геометрической структуры комплекса, общих термохимических соотношений в нем и типов реакций взаимного обмена, связанных с комплексом.

Диаграмма составов упомянутой пятерной системы из девяти солей или солеобразных соединений (три иона одного знака и три — другого)



Фиг. 1

(2) может быть представлена как девятивершинный политоп четырех измерений, являющийся одним из типов четырехмерных фигур, называемых симплексом — *polysocurpha* (3). Эту фигуру можно рассматривать, как четырехмерное сечение, проведенное определенным образом через симплекс пяти измерений, изображающий шестикомпонентную систему. В каждой вершине фигуры пересекается по четыре ребра, а сама фигура ограничена шестью трехмерными пятигранниками, изоморфными с трехгранной призмой. Фигура имеет всего 18 ребер и 15 плоских граней (шесть треугольников и девять четырехугольников) (см. ее диаграмму Шлегеля на фиг. 1). Если фигура изображает пятерную взаимную систему, то ребрами ее будут представлены бинарные системы, плоскими гранями — тройные системы (простые или взаимные), а трехмерными гранями — четверные взаимные системы из шести солей каждая (три иона одного знака и два — другого). Если четырехмерное сечение проведено через срединные точки ребер правильного симплекса пяти измерений, то фигура сечения будет содержать только правильные фигуры трех и двух измерений, причем все 18 ребер ее будут иметь одинаковую длину, равную половине длины ребра симплекса (2). Следовательно, в состав ее ограничения будут входить: из плоских фигур только правильные треугольники и квадраты, а из трехмерных граней только правильные призмы типа Енеке с плоскими гранями упомянутых выше двух видов. При этих условиях в каждой из девяти геометрически одинаковых вершин фигуры два ребра (1 и 2) образуют между собой угол в 60° , третье (3) перпендикулярно к двум первым, а четвертое (4) также перпендикулярно к двум первым, но с третьим образует угол в 60° (плоскости 1 и 2 ребер и 3 и 4 ребер вполне перпендикулярны друг другу). В каждой вершине пересекаются шесть плоскостей (два треугольника и четыре квадрата) и пространства четырех трехгранных призм, причем из шести углов, образуемых этими пространствами между собой, два угла равны 60° , а четыре равны 90° . Характерным для этой правильной фигуры является отсутствие у нее параллельных трехмерных граней, в чем



Фиг. 2

она обнаруживает сходство с симплексом. Если мы будем проектировать нашу четырехмерную фигуру нормально в одну из ограничивающих ее трехгранных призм, то полученная трехмерная проекция (диаграмма Шлегеля) будет иметь вид, изображенный на фиг. 2. В этой фигуре три призмы, пространства которых перпендикулярны к призме проекций, изображаются в виде плоских фигур, а две призмы, пространства которых пересекаются с пространством призмы проекций под углом в 60° , изображаются в половинных размерах (2). Такого рода фигурой мы и будем пользоваться в дальнейшем для иллюстрации тех или иных соотношений в диаграмме.

Вопрос о вариантах в расположении диагоналей. Как будет показано ниже, секущий геометрический комплекс пятерных взаимных систем из девяти солей может быть различных типов. Для выяснения вопроса о возможных типах секущего комплекса упомянутых систем необходимо коснуться прежде всего вопроса о различных вариантах расположения в диаграмме системы диагоналей, лежащих в основе комплекса.

Всякий вариант расположения диагоналей мы будем характеризовать, как делали это и раньше (1), числами концов диагоналей у каждой вершины фигуры, располагая эти цифры всякий раз в одном и том же определенном порядке. Поясним сказанное на простейшем примере: так, если мы имеем обыкновенную трехгранную призму, то все шесть возможных вариантов в расположении трех диагоналей, определяющих секущий геометрический комплекс призмы, могут быть характеризованы следующими символами (один из вариантов изображен на фиг. 3.):

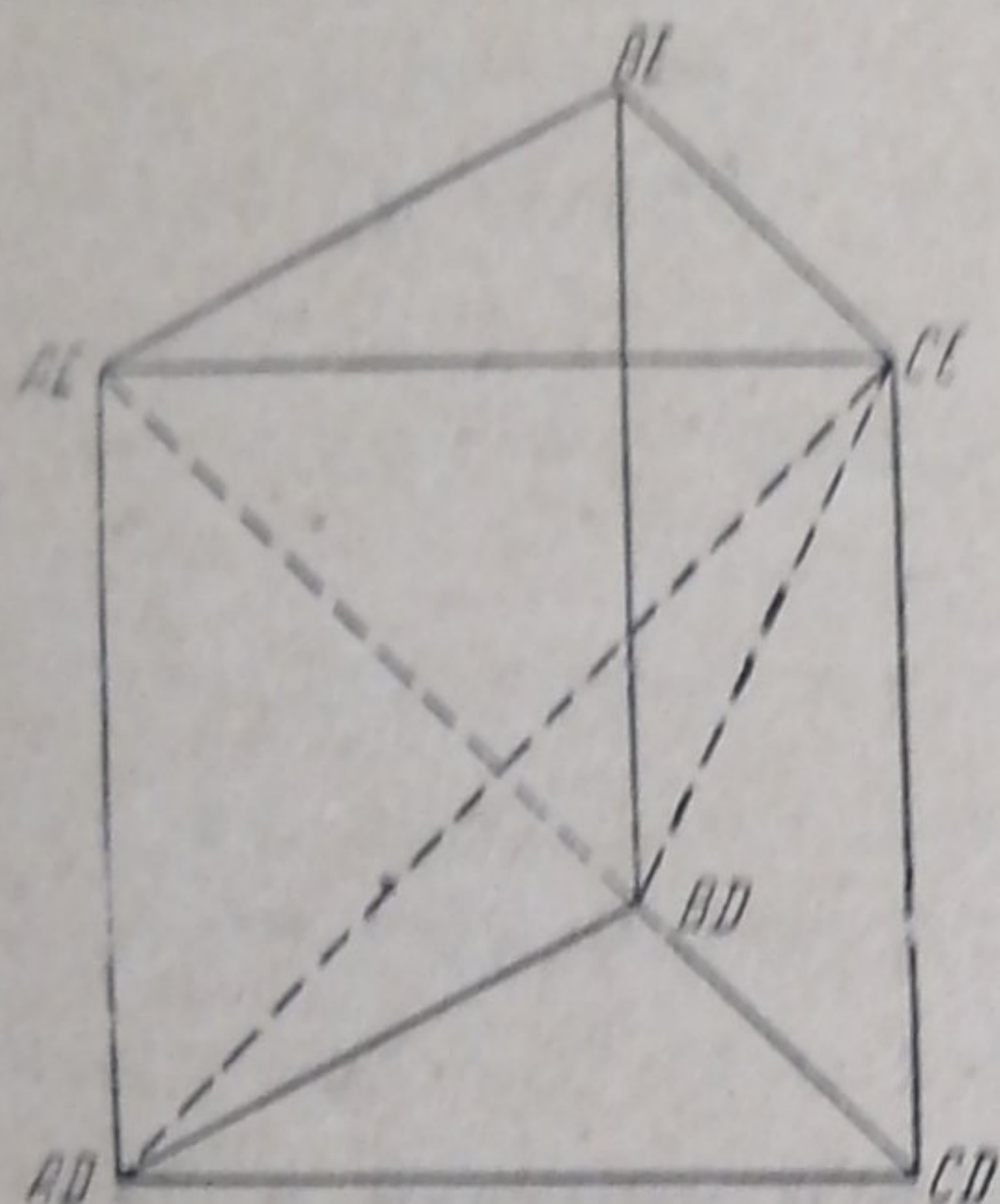
$$\frac{210}{012}, \frac{012}{210}, \frac{021}{201}, \frac{120}{102}, \frac{102}{120}, \frac{201}{021}.$$

Для каждого варианта суммы цифр каждого столбца символа равны двум, каждой строки равны трем; всего имеется три вида различных столбцов, и все варианты расположения диагоналей сводятся к различным перестановкам столбцов, число которых $=1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$. Однако, все эти варианты для химика не представляют в данном случае интереса, так как одна и та же конкретная система с данным комплексом диагоналей может быть изображена при помощи любого из этих шести вариантов, если только компоненты системы расположить в соответственном порядке.

Рассмотрим теперь вопрос о диагональных вариантах в нашей четырехмерной фигуре, приняв в одной из шести призм, ограничивающих фигуру, какой-либо определенный вариант расположения ее трех диагоналей. Пусть, например, для системы $A, B, C/D, E, F$, нормальная проекция диаграммы которой изображена на фиг. 2., даны три диагонали в призме проекций ABC/DE (например, $AD - BE, AD - CE$

и $BE - CD$). Для того чтобы получить все варианты расположения остальных шести диагоналей системы, достаточно образовать все варианты в верхней и нижней „половинных“ призмах $ABC|EF$ и $ABC|FD$, так как одни и те же девять диагоналей повторяются и в призмах $AB|DEF$, $BC|DEF$ и $AC|DEF$. В каждой из „половинных“ призм возможны, как нетрудно убедиться, шесть вариантов в расположении диагоналей; всего, следовательно, возможны $6 \cdot 6 = 36$ вариантов. Каждый из этих вариантов, как мы условились, может быть характеризуем числами диагоналей у каждой вершины фигуры, например:

033,
420,
213.

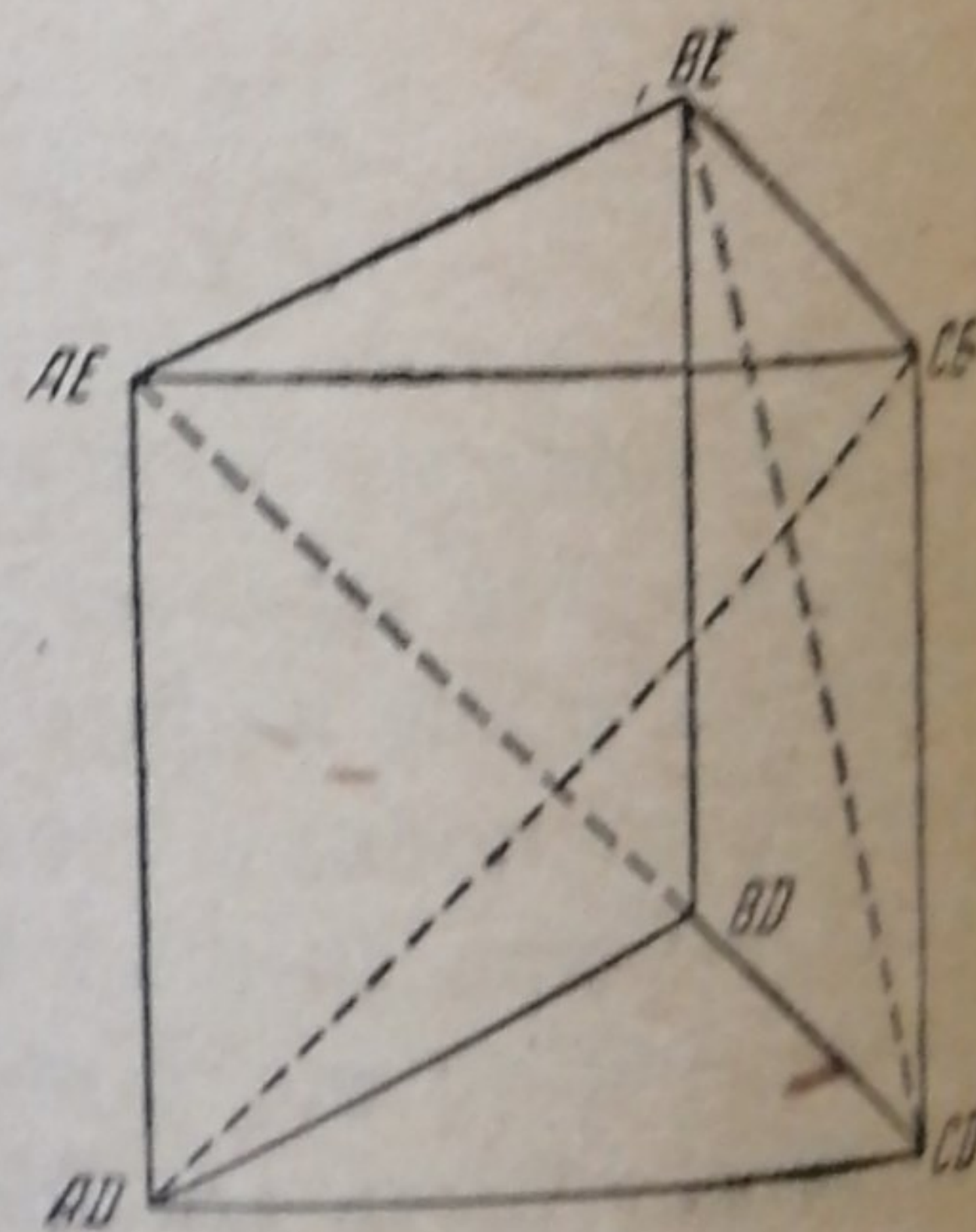


102
120

Фиг. 3

Рассматривая подобные символы из девяти цифр, мы находим, что сумма цифр каждой строки или каждого столбца всегда равна шести.

Это обстоятельство объясняется тем, что каждый из шести треугольников тройных систем фигуры (на проекции три из них представлены треугольниками, а три — прямолинейными отрезками), характеризуемых одной из строк или одним из столбцов символа, принадлежит одновременно двум трехгранным призмам; но в одной трехгранной призме каждый треугольник у своих вершин всегда имеет в совокупности концы трех диагоналей: два треугольника, следовательно, будут иметь концы шести диагоналей. Однако не все 36 вариантов удовлетворяют требованию, чтобы получить во всех шести призмах секущий комплекс. Условие, чтобы суммы цифр в строках и столбцах символа равнялись всегда шести, является необходимым, но недостаточным. Отпадают все сочетания вариантов, приводящие в какой-либо из шести трехгранных призм к комплексу диагоналей, не соединяющихся друг с другом (фиг. 4). Если мы рассмотрим все 36 упомянутых выше вариантов, то увидим, что из них отпадают 19; остается, следовательно, 17. Рассматривая эти 17 вариантов, можно далее убедиться, что многие из них обусловлены либо перестановками вертикальных ребер призмы проекций, т. е. перестановками треугольников A, B и C , либо перестановками треугольников D, E и F или перемещением мест обеих групп треугольников (что, в сущности, равносильно тому, что мы проектируем одну и ту же четырехмерную фигуру в различные призмы), либо сочетанием всех этих перемещений. Мы видим



111
111

Фиг. 4

что такие варианты не представляют каких-либо самостоятельных типов систем, так как с помощью любого из них мы в состоянии изобразить одну и ту же систему, располагая компоненты ее соответственным образом. Рассматривая наши 17 вариантов, мы находим, что среди них может быть выделено всего пять самостоятельных типов, которые мы будем обозначать „А“, „В“, „С“, „D“ и „Е“ (в наших 17 вариантах тип „А“ будет иметь шесть представителей, тип „В“ — также шесть, тип „С“ — три, типы „D“ и „Е“ — по одному).¹ Эти пять типов изображены на фиг. 7—11, причем для каждого типа дан только один представитель. На фиг. 7—11 каждый пример характеризуется, как мы выше условились, числами концов диагоналей у всех вершин фигуры, расположенными в определенном порядке. Для каждого типа являются характерными сочетания определенных троек цифр из пяти (0, 1, 2, 3, 4): 0, 2, 4; 1, 2, 3; 0, 3, 3 („А“); 0, 2, 4; 1, 1, 4; 1, 2, 3 („В“); 0, 2, 4; 0, 2, 4; 2, 2, 2 („С“); 0, 3, 3; 0, 3, 3; 0, 3, 3 („D“); 1, 1, 4; 1, 1, 4; 1, 1, 4 („Е“).² Одни и те же тройки цифр в символе каждого типа присутствуют как в строках, так и в столбцах, причем последовательность цифр в тройках может меняться, но так, чтобы сумма цифр каждой строки, или каждого столбца, как уже говорилось, всегда равнялась шести. Существенным для геометрической структуры каждого типа („А“, „В“, „С“, „D“, „Е“), как увидим дальше, является число свободных вершин, т. е. вершин, не имеющих диагоналей (0): тип „А“ имеет две свободных вершины, тип „В“ — одну, тип „С“ — две, тип „D“ — три, тип „Е“ — ни одной. Заметим, что в каждой строке, как и в каждом столбце, не может быть более одной свободной вершины: это вытекает из того, что в трехгранной призме с ее секущим комплексом в каждом треугольнике, изображающем тройную систему, не может быть более одной свободной вершины, как явствует из рассмотрения диагональных вариантов в трехгранной призме (см. стр. 155).

Геометрическая структура комплекса. Прежде чем приступить к описанию геометрической структуры каждого из пяти упомянутых выше типов секущего комплекса взаимных систем рассматриваемого вида, укажем, какие трехмерные диагональные сечения

¹ Так как в трехгранной призме возможны шесть вариантов расположения диагоналей, определяющих секущий комплекс, то, сочетая каждый из этих вариантов с 17 нашими вариантами, мы получили бы всего $6 \cdot 17 = 102$ варианта. Однако каждая группа из 17 вариантов будет содержать те же пять типов и в таком же числе представителей.

² Из чисел 0, 1, 2, 3, 4 возможны вообще только пять комбинаций по три, сумма цифр которых равна шести, а именно: 0, 2, 4; 1, 2, 3; 2, 2, 2; 0, 3, 3; 1, 1, 4. Заметим, что более четырех диагоналей у одной вершины четырехмерной фигуры не может быть, потому что у одной вершины треугольника в трехгранной призме может быть максимум две диагонали; если же треугольник является общим двум призмам, то — максимум четыре диагонали.

- $$\begin{array}{l}
 3) \overline{CD} - \overline{BE} - \overline{AF} - \overline{CF}, \\
 4) \overline{CD} - \overline{BE} - \overline{AF} - \overline{AD} \} \text{ 2-я пирамида;} \\
 5) \overline{CD} - \overline{BE} - \overline{AF} - \overline{CE}, \\
 6) \overline{CD} - \overline{BE} - \overline{AF} - \overline{BD} \} \text{ 3-я пирамида.}
 \end{array}$$

Осевым треугольником, построенным из трех диагоналей является $\overline{CD} - \overline{BE} - \overline{AF}$.

Легко понять, что описанный тип не может быть единственным. Геометрическая структура комплекса может вариировать, во-первых, вследствие того, что в фигуре могут появляться тетраэдры совершенно другого вида, именно — сфеноиды, а, во-вторых, как уже указывалось, полупирамиды, соприкасающиеся по осевому треугольнику, могут не иметь себе пары (непарные полупирамиды). Сфеноиды, как мы упоминали выше, отделяют одну вершину фигуры от остальной ее части. Если в фигуре задан определенный комплекс диагоналей, то сфеноидами отделяются всегда свободные вершины ее (т. е. вершины, лишенные диагоналей). Поэтому в фигуре появляется столько сфеноидов, сколько имеется свободных вершин. Рассмотренный выше пример не имел свободных вершин, почему там отсутствовали сфеноиды. Максимальное число свободных вершин, как мы знаем, равно трем; поэтому и сфеноидов может быть не больше трех. Это можно понять и из следующих соображений: каждый сфеноид (как и полупирамида) определяется четырьмя диагоналями и двумя ребрами, поэтому для изоляции одной вершины нужно четыре диагонали (этими диагоналями определяются диагональные плоскости, изолирующие данную вершину во всех призмах, где она присутствует); для изоляции второй вершины нужно еще три новых диагонали плюс одна из прежних, для изоляции третьей вершины нужно еще две новых диагонали плюс две прежних, — после чего все диагонали оказываются исчерпанными (см. тип „D“ фиг. 10).

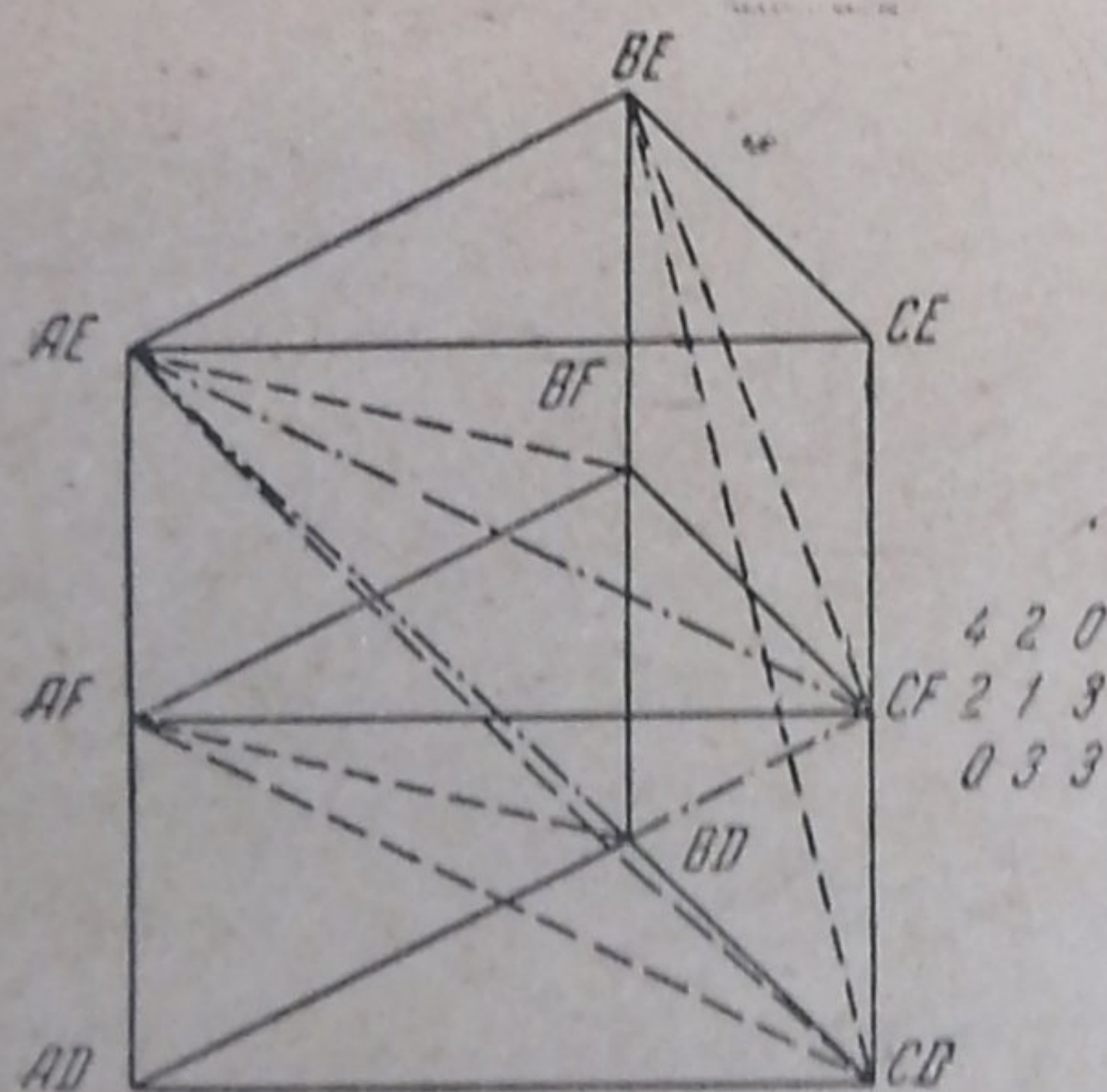
Следует отметить, что осевой треугольник присутствует всегда в фигуре: всякие попытки пентаэдрации фигуры непременно приводят к образованию этого треугольника.

Следует отметить, что осевой треугольник присутствует всегда в фигуре: всякие попытки пентаэдрации фигуры непременно приводят к образованию этого треугольника.

Рассмотрим теперь геометрическую структуру каждого из типов секущего комплекса, отмеченных нами выше.

Тип „А“. Здесь имеется две свободных вершины, а потому в фигуре присутствуют два сфеноида. Для фигуры, изображенной на фиг. 7, эти сфеноиды будут:

- 1) $\overline{AE} - \overline{BE} - \overline{CF} - \overline{CD}$ (отделяет свободную вершину CE),
- 2) $\overline{AF} - \overline{BD} - \overline{CD} - \overline{AE}$ (отделяет свободную вершину AD).



„А“

Фиг. 7

Осевым треугольником здесь является $AE - CF - BD$. По этому треугольнику граничат полупирамиды:

- 3) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - BE$,
- 4) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - AF$,
- 5) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - BF$,
- 6) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - CD$ } пирамида.

Две полупирамиды (5 и 6) образуют одну пирамиду. Две другие полупирамиды являются непарными, т. е. лежат в различных пространствах. Весь этот комплекс из шести тетраэдров делит фигуру на симплексы:

- 1) $AE - BE - CF - CD - CE$,
- 2) $AF - BD - CD - AE - AD$,
- 3) $AE - CF - BD - BE - BF$,
- 4) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - AF - CD$,
- 5) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - BF - AF$,
- 6) $\overline{AE} - \overline{CF} - \overline{BD} - CD - BE$.

Таким образом геометрическая структура комплекса типа „А“ характеризуется наличием двух сфеноидов и четырех полупирамид, из которых две образуют одну пирамиду, а две являются непарными.

Тип „В“ (фиг. 8). Здесь имеется одна свободная вершина, и, следовательно, один сфеноид:

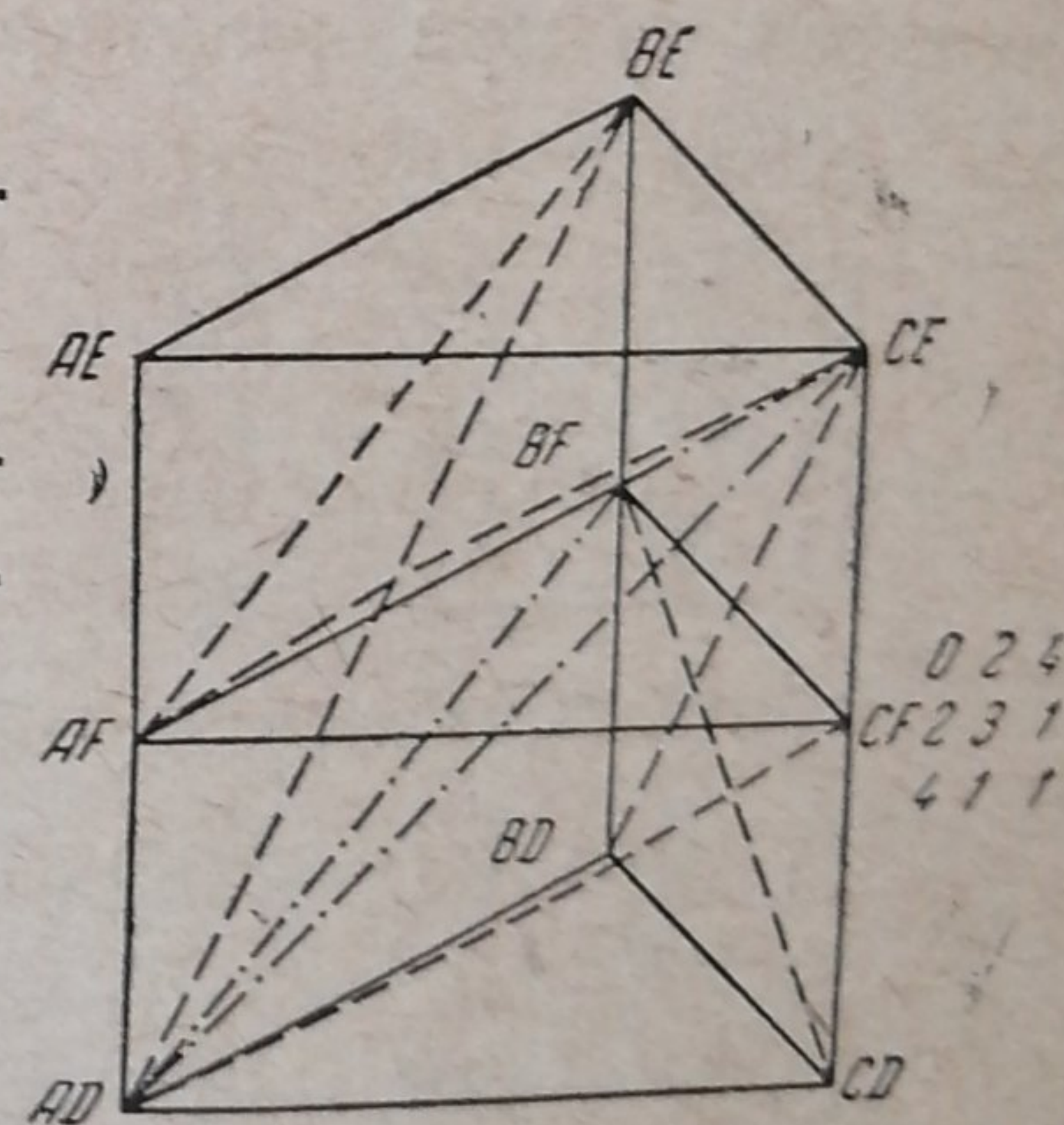
- 1) $AF - BE - CE - AD$ (отделяет свободную вершину AE).

Осевым треугольником является $AD - BF - CE$; по нему соприкасаются пять полупирамид:

- 2) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - AF$,
- 3) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - BD$,
- 4) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - BE$,
- 5) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - CF$,
- 6) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - CD$.

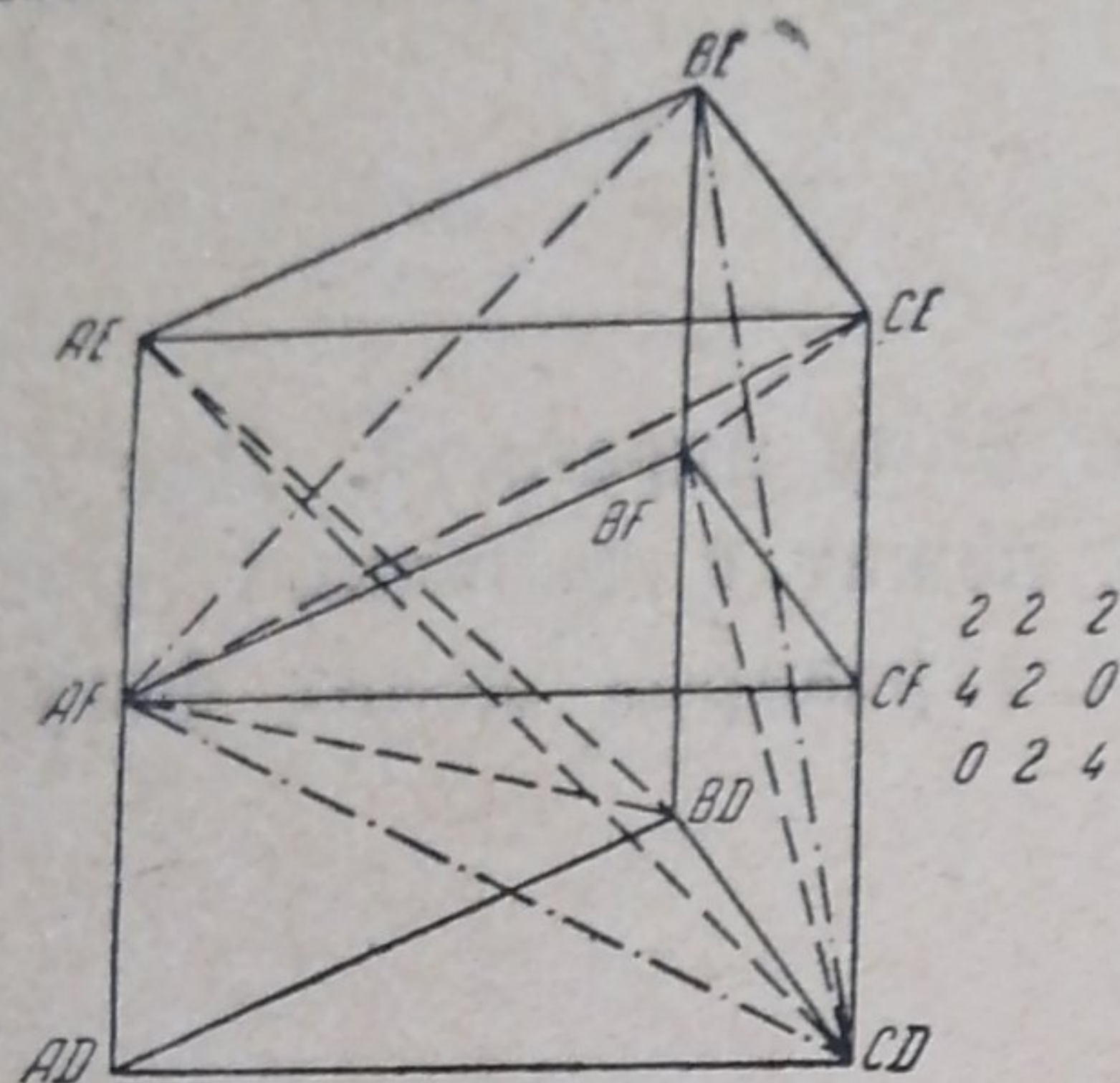
Из этих полупирамид, четыре образуют две пирамиды, а пятая является непарной. Симплексы, на которые делится фигура, будут следующие:

- 1) $AF - BE - CE - AD - AE$;
- 2) $AD - BF - CE - AF - BE$,
- 3) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - AF - CF$,
- 4) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - BD - CD$,
- 5) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - BD - BE$,
- 6) $\overline{AD} - \overline{BF} - \overline{CE} - CD - CF$.



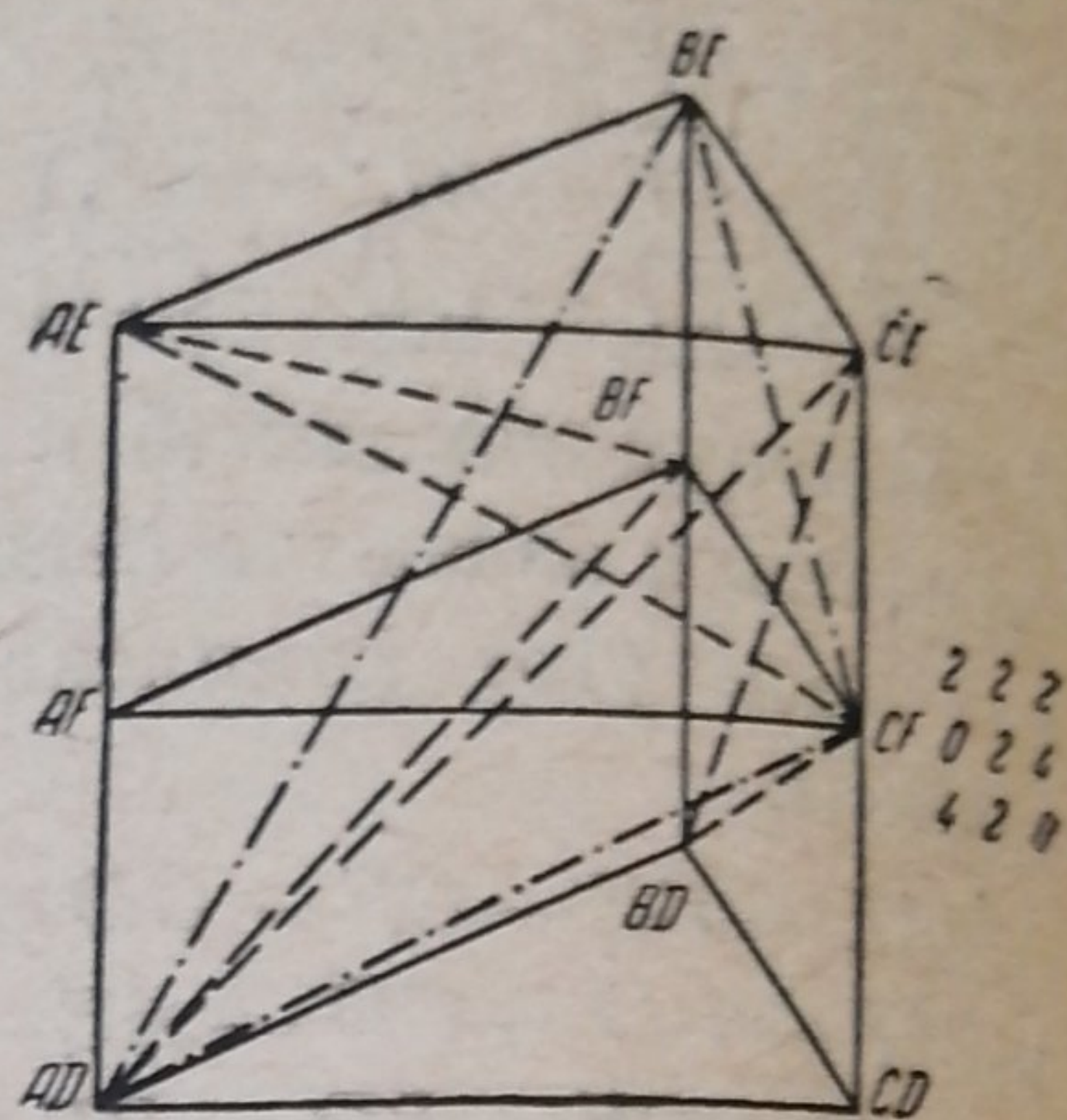
„В“
Фиг. 8

Тип комплекса „B“, следовательно, геометрически характеризуется наличием одного сфеноида и пяти полупирамид, из которых одна является непарной, а остальные слагаются в две пирамиды.



„C“

Фиг. 9



„C“

Фиг. 9a

Тип „C“ (фиг. 9). Здесь имеется две свободных вершины и, следовательно, два сфеноида:

- 1) $AF - CD - BD - AE$ (отделяет вершину AD),
- 2) $AF - BF - CE - CD$ (отделяет вершину CF).

Осевым треугольником является $AF - BE - CD$, по которому соприкасаются четыре полупирамиды:

- 3) $AF - BE - CD - CE$,
- 4) $AF - BE - CD - BD$ } пирамида;
- 5) $AF - BE - CD - AE$,
- 6) $AF - BE - CD - BF$ } пирамида.

Пентатопы, на которые делится фигура, будут следующие:

- 1) $AF - CD - BD - AE - AD$,
- 2) $AF - BF - CE - CD - CF$;
- 3) $AF - BE - CD - BD - AE$,
- 4) $AF - BE - CD - AE - CE$,
- 5) $AF - BE - CD - BD - BF$,
- 6) $AF - BE - CD - CE - BF$.

Структура комплекса типа „C“ таким образом характеризуется наличием двух сфеноидов и четырех полупирамид, которые слагаются в две пирамиды.

Тип „D“ (фиг. 10). Здесь имеются три свободных вершины и, следовательно, три сфеноида:

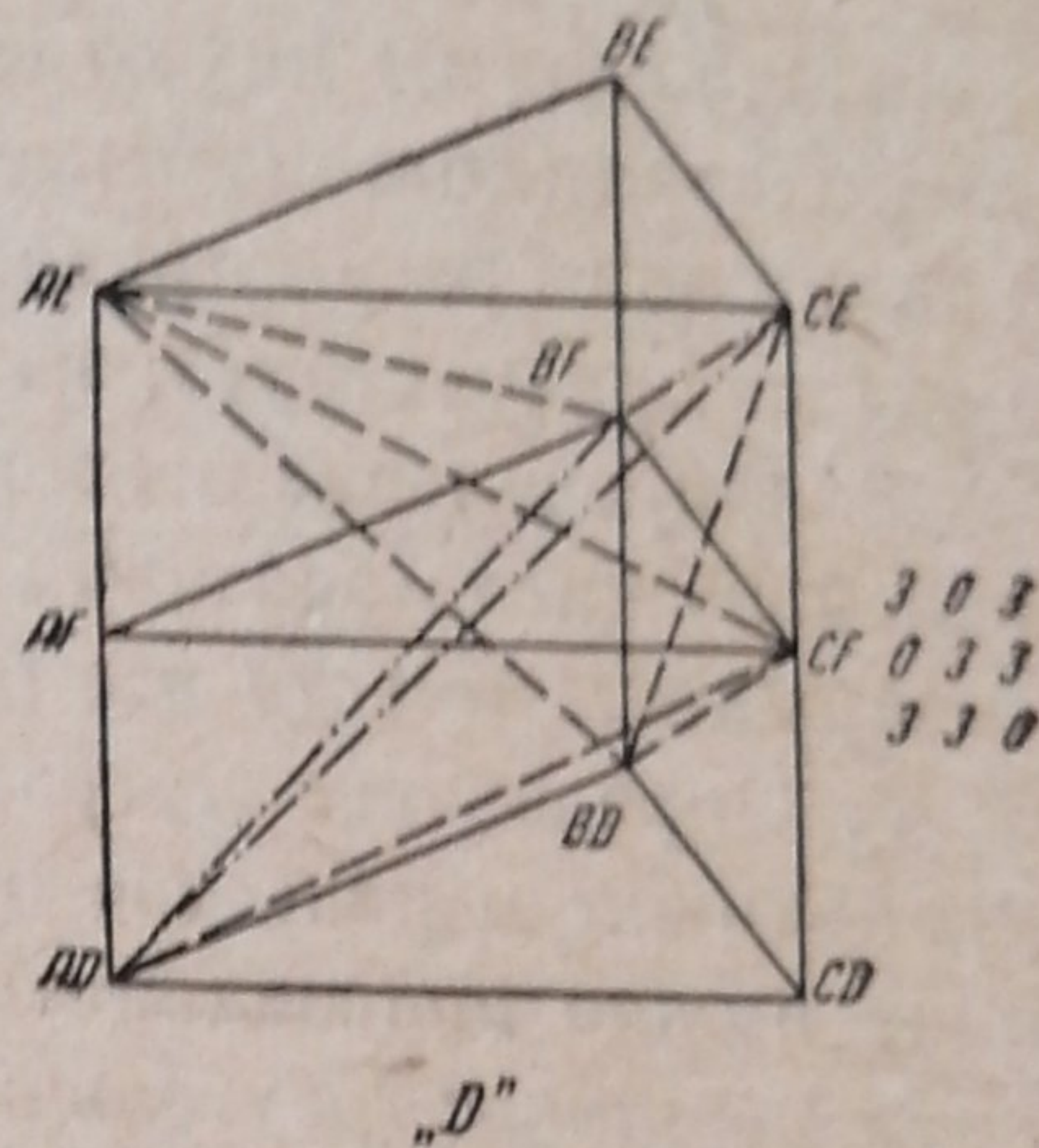
- 1) $AD - AE - CF - BF$ (отделяет вершину AF),
- 2) $AE - CE - BF - BD$ (отделяет вершину BE),
- 3) $AD - CE - BD - CF$ (отделяет вершину CD).

Осевым треугольником является $AD-CE-BF$, по нему соприкасаются три полупирамиды:

- 4) $\underline{AD}-\underline{CE}-\underline{BF}-BD$,
- 5) $\underline{AD}-\underline{CE}-\underline{BF}-AE$,
- 6) $\underline{AD}-\underline{CE}-\underline{BF}-CF$.

Все полупирамиды являются непарными. Симплексы, на которые разделяется фигура, будут следующие:

- 1) $AF-AD-BF-CF-AE$,
- 2) $BE-AE-CE-BF-BD$,
- 3) $CD-AD-CE-BD-CF$;
- 4) $AD-CE-BF-BD-AE$,
- 5) $AD-CE-BF-AE-CF$,
- 6) $AD-CE-BF-CF-BD$.



Фиг. 10

Структура типа „D“, таким образом, характеризуется наличием трех сфеноидов и трех непарных полупирамид.

Тип „E“ нами уже был рассмотрен выше. Для него являются характерным отсутствие сфеноидов и наличие шести полупирамид, слагающихся в три пирамиды (фиг. 11).

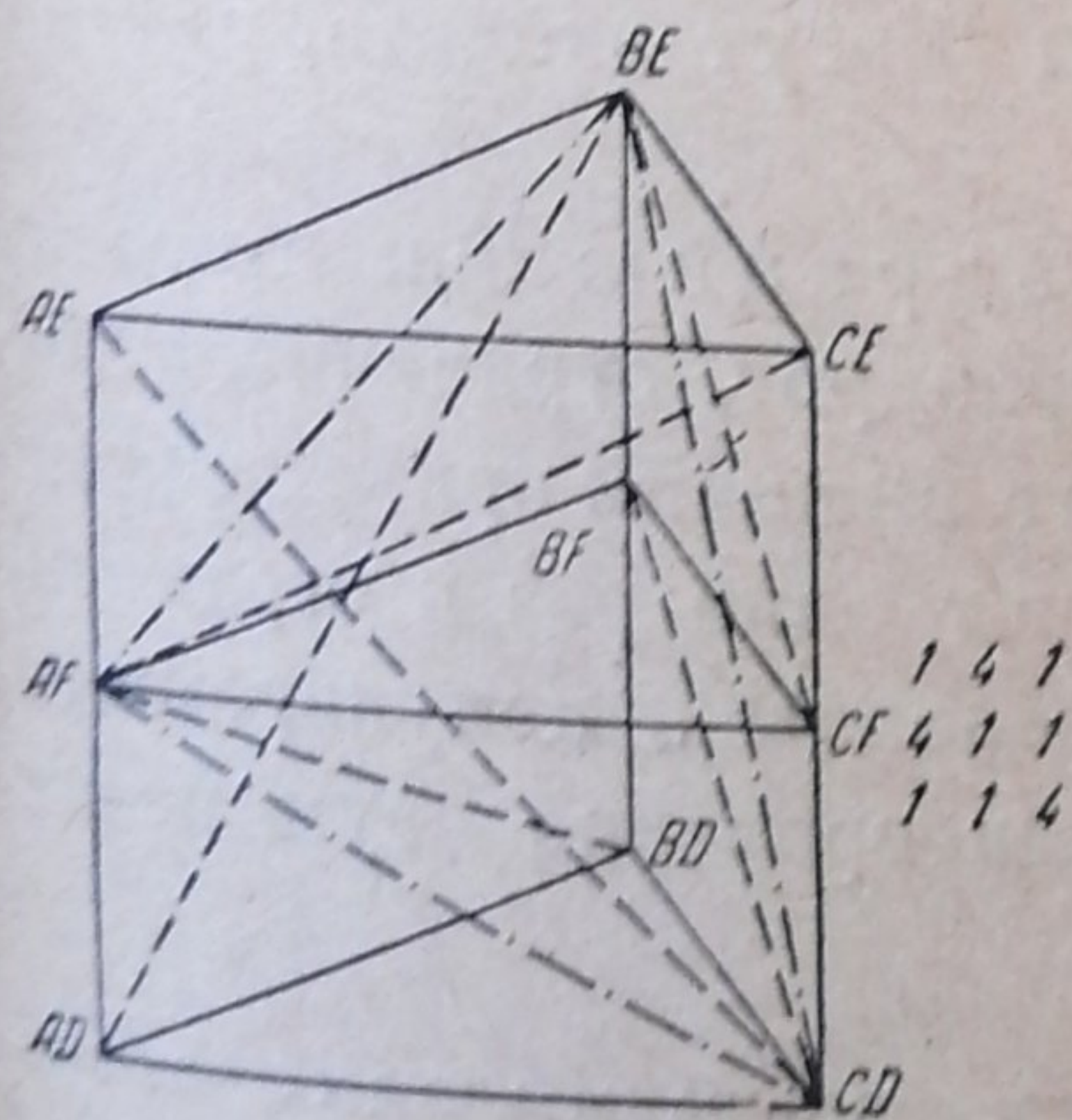
Итак, во всех случаях фигура системы при пентаэдрации разделяется на шесть симплексов-пентатопов шестью тетраэдрами, имеющими вид или сфеноида, или полупирамиды. Число полупирамид в различных типах варьирует от трех до шести, а число сфеноидов—от нуля до трех. К фигуре, разделенной таким образом на симплексы, приложима формула Шлефли и Стрингема для многомерных древ:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \dots + (-1)^n \alpha_n - 1 = 0 \quad (4) \text{ и } (5).$$

В нашем случае число вершин $(\alpha_0) = 9$; число отрезков $(\alpha_1) = 27$ (18 ребер и 9 диагоналей), число плоских фигур $(\alpha_2) = 37$ (6 треугольников тройных систем, 18 полуквадратов взаимных систем, 12 диагональных треугольников и один осевой треугольник, построенный из трех диагоналей); число трехмерных фигур $(\alpha_3) = 24$ (18 тетраэдров внешних призм и 6 полупирамид или сфеноидов); число четырехмерных ячеек-пентатопов

$$(\alpha_4) = 6, \text{ т. е. } 9 - 27 + 37 - 24 + 6 - 1 = 0 \quad (52 - 52 = 0).$$

Для того чтобы иметь возможность быстро определять геометрическую структуру секущего комплекса девятивершинника в каждом



Фиг. 11

конкретном случае (т. е. при заданных диагоналях), мы укажем здесь следующие приемы:

1. Прежде всего необходимо отметить свободные вершины в фигуре; каждая из них отделяется сфеноидом, построенным на четырех диагоналях (диагональные плоскости, определяемые этими диагоналями, изолируют рассматриваемую свободную вершину во всех призмах, где она присутствует; на практике достаточно исследовать две призмы).

2. Определение осевого треугольника, построенного из трех диагоналей из числа заданных (в вершинах его расположены компоненты, содержащие вместе все шесть ионов).

3. Определение тетраэдров-полупирамидок с вышеуказанным треугольником в качестве общей их грани; для этого к вершине треугольника нужно присоединять каждый раз вершину, отстоящую от какой-либо вершины треугольника по одной из заданных диагоналей (3—6 возможных комбинаций.)

4. Определение пентатопов-симплексов, содержащих свободные вершины; для этого к сфеноиду присоединяется соответствующая свободная вершина (0—3 возможных комбинаций).

5. Определение пентатопов-симплексов (числом 3—6), каждый из которых содержит три вершины осевого треугольника. Следует обратить внимание на то, что каждый из них имеет по одной общей полупирамиде с двумя соседними пентатопами этой группы. Присоединение пятой вершины к полупирамиде не должно вести к образованию трехмерной пирамиды. Диагонали во все фигуры могут входить, разумеется, только заданные.

6. Проверка правильности пентаэдрации: при правильном разделении фигуры на пентатопы, из тетраэдров, ограничивающих каждый из шести пентатопов, 18 принадлежат внешним призмам (каждый из тетраэдров внешних призм фигурирует один раз в ограничении пентатопов). Шесть текущих тетраэдров (сфеноиды и полупирамиды) фигурируют дважды, принадлежа каждый одновременно двум пентатопам.

Примечание. Как сфеноиды, так и полупирамиды образованы каждый четырьмя заданными диагоналями и двумя ребрами.

Описанные выше пять типов пентаэдрации девятивершинника могут изображать как стабильный (т. е. определяемый стабильными диагоналями), так метастабильный (т. е. определяемый метастабильными диагоналями) комплексы. У взаимных систем с меньшим числом независимых компонентов, а также у пятерных взаимных систем из восьми солей, стабильный и метастабильный комплексы геометрически одинаковы. Так, например, в последних системах стабильный комплекс образован тремя связанными друг с другом тетраэдрами, из которых два являются трехсторонними пирамидами, а один — тетрагональным сфено-

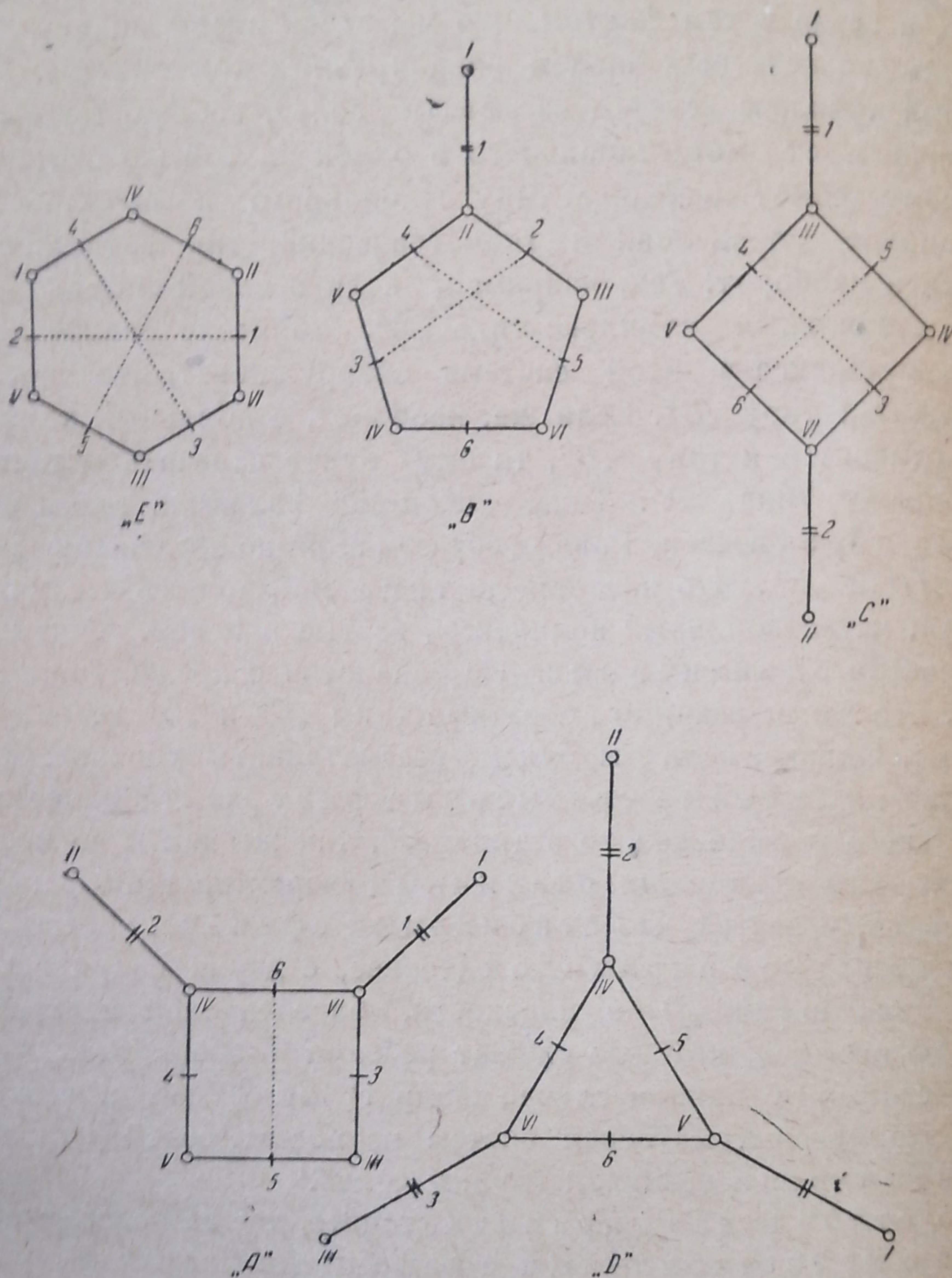
идом (1). Совершенно такую же структуру имеет в этих системах и метастабильный комплекс, причем каждый стабильный тетраэдр пересекается по плоскости, определяемой центральными точками диагоналей („плоскость конверсии“), с метастабильным тетраэдром той же самой формы (т. е. пирамида — с пирамидой, сфеноид — со сфеноидом). В системах из девяти солей мы наблюдаем иные соотношения, стоящие, вероятно, в связи с тем фактом, что мы здесь имеем впервые взаимную систему с нечетным числом равноправных компонентов. Именно, стабильный комплекс систем из девяти солей, вообще говоря, является отличным от метастабильного в одной и той же системе. При этом одному геометрическому типу стабильного комплекса соответствует вполне определенный геометрический тип метастабильного комплекса и наоборот. Так, например, если в какой-нибудь системе имеется стабильный комплекс типа „А“, то исследование метастабильного комплекса в этой системе обнаруживает, что последний принадлежит к типу „В“. Если же, наоборот, стабильный комплекс в системе относится к типу „В“, то ему будет отвечать метастабильный комплекс типа „А“. Типы „А“ и „В“ являются таким образом взаимно обратными. Равным образом взаимно обратными являются и типы „D“ и „E“. Что касается до типа „С“, то в этом случае стабильный и метастабильный комплексы, взятые в целом, оказываются геометрически одинаковыми. По аналогии с предыдущим, можно считать, что здесь взаимно обратные типы „С“ и „ \overline{C} “ геометрически совпадают. Однако, если мы будем рассматривать соответствующие друг другу отдельные трехмерные фигуры стабильного и метастабильного комплексов, то в типе „С“, так же как и во всех других типах, мы обнаружим различный характер этих фигур. Так, например, оказывается, что стабильный сфеноид пересекается с метастабильной пирамидой (точнее, с двумя полупирамидами, образующими пирамиду) по плоскости, определяемой центральными точками диагоналей, которые служат ребрами в обеих этих фигурах. Эту плоскость (в данном случае квадрат) мы будем называть, как делали это при рассмотрении систем из восьми солей (1), плоскостью конверсии взаимной группы солей.¹ Обратно, стабильная пирамида (точнее, две ее половинки) пересекается с метастабильным сфеноидом. Подробнее о соответствующих друг другу элементах обоих комплексов и, в частности о других фигурах, как, например, непарных полупирамидах, встречающихся в типах „А“, „В“ и „D“, мы будем говорить ниже, при рассмотрении типов реакций в системах из девяти солей.

Таким образом оказывается, что число основных типов взаимных систем из девяти солей (число типов стабильно-метастабильного ком-

¹ Эта плоскость является плоскостью пересечения трехмерных пространств обеих фигур.

плекса) равняется всего трем. Мы будем обозначать эти типы следующим образом: I („A“ \rightarrow „B“), II („C“ \rightarrow „C“) и III („D“ \rightarrow „E“).

Остановимся еще на некоторых геометрических особенностях основных типов систем из девяти солей. Мы знаем, что секущий геометрический комплекс каждого типа содержит осевой треугольник,



Фиг. 12

построенный из трех диагоналей, поэтому такой треугольник имеется в каждом стабильном и каждом метастабильном комплексах. Если мы обратим внимание на положение стабильного и метастабильного треугольников относительно друг друга в каждом основном типе, то обнаружим, что в I и III типах оба треугольника не лежат в одном трехмерном пространстве и их плоскости пересекаются между собой

в одной точке, совпадающей с центрами обоих треугольников (эта точка имеет одинаковые ионные координаты в обоих треугольниках; других таких точек в треугольниках нет, что явствует также и из того, что диагонали, служащие ребрами обоих треугольников, а также и их продолжения, нигде не пересекаются). Во II же типе оба треугольника лежат в одном пространстве и их плоскости пересекаются, как легко убедиться, по прямой (см. об этом ниже при описании типов реакций обменного разложения в системах из девяти солей).

В заключение отметим еще одну сторону геометрической структуры стабильного комплекса систем из девяти солей. В начале статьи мы упомянули, что совокупность ячеек симплексов, на которые делится диаграмма системы стабильным комплексом, образует в совокупности „древо“ (комплекс). Возникает теперь вопрос, какой характер имеет подобное „древо“ для каждого из пяти геометрических типов стабильного комплекса? Ответ на это легко получить, если рассмотреть взаимную связь пентатопов в каждом типе. Как уже упоминалось, стабильные пентатопы в описанных выше пяти геометрических типах встречаются двух родов; одну группу пентатопов образуют пентатопы, в состав которых входит стабильный треугольник из трех диагоналей; эти пентатопы отделяются друг от друга посредством полупирамид. Другую группу образуют пентатопы, отделяемые от остальной части диаграммы сфеноидами, и заключают в себе всегда свободную вершину фигуры. Легко убедиться, что первая группа пентатопов образует в диаграмме замкнутый цикл; пентатопы же второй группы представляют собой боковые ответвления цикла. Получающиеся здесь топологические соотношения для каждого из пяти геометрических типов представлены схематически на фиг. 12, где кружками с римскими цифрами изображены пентатопы; секущие тетраэдры помечены арабскими цифрами, причем одна черточка обозначает полупирамиду, а две — сфеноид. Цифры на чертеже согласованы с нумерацией фигур при описании геометрической структуры каждого типа. Пунктирные линии соединяют парные полупирамиды.¹

Термохимия комплекса. В статье „О стабильном комплексе взаимных систем“ (1) было показано на основании термохимических уравнений реакций, что в четверных взаимных системах из шести

¹ В тесной связи с геометрической структурой стабильного комплекса и, в частности с отношением друг к другу отдельных ячеек-симплексов, стоит характер возможных „древ“ кристаллизации в системе. Теоретическим изучением „древ“ кристаллизации многокомпонентных взаимных систем в настоящее время занимаются в ИОНХ Акад. Наук СССР А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская (первые, относящиеся сюда, данные — см. в работе А. Г. Бергмана (6)). Последним было обнаружено наличие у различных сложных взаимных систем „древ“ кристаллизации двух типов: 1) незамкнутых и 2) замкнутых. Н. С. Домбровской недавно выдвинут вопрос о возможности из рассмотренных схематических „древ“ кристаллизации делать заключение о числе секущих фигур стабильного комплекса в системе.

солей, которые содержат три взаимных пары солей, тепловой эффект конверсии одной из взаимных пар (диагональ II ступени или II порядка) равен сумме тепловых эффектов конверсии двух других взаимных пар (диагонали I ступени или I порядка). То же соотношение существует и для максимальных работ этих реакций. В каждой системе, вообще говоря, можно поэтому различать две группы диагоналей, каждая из которых обуславливает особый секующий комплекс диаграммы, а именно: 1) совокупность диагоналей, характеризуемых положительными тепловыми эффектами реакций ($Q = \Delta U$) и 2) совокупность диагоналей, характеризуемых положительными максимальными работами реакций (A).¹ Вторая группа диагоналей и является, вообще говоря, стабильной. Но так как в большинстве практически важных для нас случаев конденсированных систем, образуемых сплавами солей, обе группы диагоналей почти всегда совпадают друг с другом, то мы условно будем называть стабильными те диагонали, которые характеризуются положительными тепловыми эффектами, чтобы избежать рассмотрения по отдельности обоих комплексов; иными словами, мы ради простоты ограничиваемся случаями, когда оба комплекса совпадают. В пятерных взаимных системах из восьми солей, содержащих шесть взаимных пар солей, мы обнаружили наличие трех диагоналей I ступени (характеризуемых тепловыми эффектами: Q_1, Q_2, Q_3), двух диагоналей II ступени (с тепловыми эффектами, равными сумме эффектов двух предыдущих, например, $Q_1 + Q_2$ и $Q_1 + Q_3$) и одной диагонали III ступени (тепловой эффект равен $Q_1 + Q_2 + Q_3$).

Если мы рассмотрим соотношения тепловых эффектов реакций отдельных взаимных пар в системе из девяти солей, содержащей девять взаимных пар, то в отличие от предыдущих систем обнаружим существование различных термохимических типов. Напишем сперва термохимические уравнения реакций взаимных пар для типа „В“ (под тепловым эффектом реакций Q будем подразумевать, как и раньше, изменение общей энергии системы, обусловленное одним проходом реакции в данном направлении — тепловой эффект при постоянном объеме):

$$\left. \begin{array}{l} BD + CF = BF + CD = Q_1, \\ AF + CD = AD + CF + Q_2, \\ BD + AF = AD + BF + (Q_1 + Q_2) \end{array} \right\} \text{призма } ABC|DF;$$

$$\left. \begin{array}{l} CF + BD = CD + BF + Q_1, \\ BE + CD = CE + BD + Q_3, \\ CF + BE = BF + CE + (Q_1 + Q_3) \end{array} \right\} \text{призма } BC|DEF;$$

¹ Мы исходим из уравнения Гиббса-Гельмгольца $\Delta U = A - T \frac{dA}{dT}$, где убыль энергии ΔU считается положительной.

$$\begin{array}{l}
 AE + BF = AF + BE + Q_1, \\
 AF + BD = AD + BF + (Q_1 + Q_2), \\
 AE + BD = AD + BE + (Q_1 + Q_2 + Q_4)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} AE + BF = AF + BE + Q_1, \\ AF + BD = AD + BF + (Q_1 + Q_2), \\ AE + BD = AD + BE + (Q_1 + Q_2 + Q_4) \end{array}} \right\} \text{призма } AB|DEF;$$

$$\begin{array}{l}
 AE + BF = AF + BE + Q_1, \\
 BE + CF = BF + CE + (Q_1 + Q_3), \\
 AE + CF = AF + CE + (Q_1 + Q_3 + Q_4)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} AE + BF = AF + BE + Q_1, \\ BE + CF = BF + CE + (Q_1 + Q_3), \\ AE + CF = AF + CE + (Q_1 + Q_3 + Q_4) \end{array}} \right\} \text{призма } ABC|EF;$$

$$\begin{array}{l}
 AE + CF = AF + CE + (Q_1 + Q_3 + Q_4), \\
 AF + CD = AD + CF + Q_2, \\
 AE + CD = AD + CE + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} AE + CF = AF + CE + (Q_1 + Q_3 + Q_4), \\ AF + CD = AD + CF + Q_2, \\ AE + CD = AD + CE + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4) \end{array}} \right\} \text{призма } AC|DEF$$

$$\begin{array}{l}
 AE + BD = AD + BE + (Q_1 + Q_2 + Q_4), \\
 BE + CD = BD + CE + Q_3, \\
 AE + CD = AD + CE + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} AE + BD = AD + BE + (Q_1 + Q_2 + Q_4), \\ BE + CD = BD + CE + Q_3, \\ AE + CD = AD + CE + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4) \end{array}} \right\} \text{призма } ABC|DE.$$

Из написанных уравнений следует, что в рассматриваемом случае имеются четыре диагонали I степени (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4), две диагонали II степени ($Q_1 + Q_2$ и $Q_1 + Q_3$), 2 диагонали III степени ($Q_1 + Q_2 + Q_4$ и $Q_1 + Q_3 + Q_4$) и одна диагональ IV степени ($Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$). Индексы в обозначениях тепловых эффектов берутся, конечно, произвольно, но выведенные соотношения указывают на определенную закономерность в слагаемости тепловых эффектов, а именно: в рассматриваемом типе тепловые эффекты диагоналей II степени получаются прибавлением к эффекту одной и той же диагонали I степени (Q_1) эффектов некоторых других, но вполне определенных диагоналей I степени (Q_2 и Q_3); эффекты же диагоналей III степени получаются прибавлением к эффектам диагоналей II степени эффекта одной и той же (четвертой) диагонали I степени (Q_4).

Если мы напишем такие же термохимические уравнения для типа „А“, то обнаружим, что здесь также будут четыре диагонали I степени, две — II, две — III и одна — IV, т. е. мы будем иметь в обоих случаях один термохимический тип систем. Это обстоятельство вполне согласуется с тем, что типы „А“ и „В“ являются взаимно обратными и принадлежат к одному основному типу систем из девяти солей, который мы выше обозначили, как I („А“ \rightleftharpoons „В“).

Напишем теперь уравнения для типа „С“.

$$\begin{array}{l}
 BD + CE = CD + BE + Q_1, \\
 BE + AD = BD + AE + Q_2, \\
 CE + AD = CD + AE + (Q_1 + Q_2)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} BD + CE = CD + BE + Q_1, \\ BE + AD = BD + AE + Q_2, \\ CE + AD = CD + AE + (Q_1 + Q_2) \end{array}} \right\} \text{призма } ABC|DE;$$

$$\begin{array}{l}
 CF + BE = CE + BF + Q_3, \\
 BF + AE = BE + AF + Q_4, \\
 CF + AE = CE + AF + (Q_3 + Q_4)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} CF + BE = CE + BF + Q_3, \\ BF + AE = BE + AF + Q_4, \\ CF + AE = CE + AF + (Q_3 + Q_4) \end{array}} \right\} \text{призма } ABC|EF;$$

$$\begin{array}{l}
 CF + BE = CE + BF + Q_3, \\
 CE + BD = CD + BE + Q_1, \\
 CF + BD = CD + BF + (Q_1 + Q_3)
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} CF + BE = CE + BF + Q_3, \\ CE + BD = CD + BE + Q_1, \\ CF + BD = CD + BF + (Q_1 + Q_3) \end{array}} \right\} \text{призма } BC|DEF;$$

$$\begin{array}{l}
 BF + AE = BE + AF + Q_4, \\
 AD + BE = AE + BD + Q_2, \\
 \hline
 BF + AD = BD + AF + (Q_3 + Q_4), \\
 CF + AE = CE + AF + (Q_3 + Q_4), \\
 AD + CE = AE + CD + (Q_1 + Q_2), \\
 CF + AD = CD + AF + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)
 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{призма } AB|DEF; \\ \\ \text{призма } AC|DEF; \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 CF + BD = CD + BF + (Q_1 + Q_3), \\
 BF + AD = BD + AF + (Q_2 + Q_4), \\
 CF + AD = CD + AF + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)
 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{призма } ABC|DF.$$

Из написанных уравнений следует, что в типе „С“ или в типе II („С“ \rightleftharpoons „С“) систем из девяти солей имеются четыре диагонали I ступени, четыре диагонали II ступени и одна диагональ IV ступени. Диагонали III ступени здесь отсутствуют.

Если мы напишем термохимические уравнения для типов „D“ и „E“ то обнаружим, что эти типы относятся опять к одному термохимическому типу, что и понятно, ввиду взаимности типов „D“ и „E“. Ниже мы приводим уравнения для типа „E“:

$$\begin{array}{l}
 AD + CE = AE + CD + Q_1, \\
 AE + BD = AD + BE + Q_2, \\
 \hline
 CE + BD = CD + BE + (Q_1 + Q_2) \\
 AD + CE = AE + CD + Q_1, \\
 AE + CF = AF + CE + Q_3, \\
 \hline
 AD + CF = AF + CD + (Q_1 + Q_3) \\
 AE + CF = AF + CE + Q_3, \\
 BF + CE = BE + CF + Q_4, \\
 \hline
 AE + BF = AF + BE + (Q_3 + Q_4) \\
 CF + BD = BF + CD + Q_5, \\
 BF + AD = AF + BD + Q_6, \\
 \hline
 CF + AD = AF + CD + (Q_5 + Q_6) \\
 BD + AE = AD + BE + Q_2, \\
 AD + BF = AF + BD + Q_6, \\
 \hline
 AE + BF = AF + BE + (Q_2 + Q_6) \\
 BD + CF + CD + BF + Q_5, \\
 CE + BF = BE + CF + Q_4, \\
 \hline
 BD + CE = CD + BE + (Q_4 + Q_5)
 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{призма } ABC|DF; \\ \\ \text{призма } AC|DEF; \\ \\ \text{призма } ABC|EF; \\ \\ \text{призма } ABC|DF; \\ \\ \text{призма } AB|DEF; \\ \\ \text{призма } BC|DEF. \end{array}$$

Мы видим, что в III типе („D“ \rightleftharpoons „E“) имеется шесть диагоналей I ступени ($Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6$). Остальные три диагонали являются диагоналями II ступени, но они могут выражаться двойкой, как функции диагоналей I ступени, так как

$$\begin{array}{l}
 Q_1 + Q_2 = Q_4 + Q_5, \\
 Q_1 + Q_3 = Q_5 + Q_6 \\
 \text{и} \quad Q_2 + Q_6 = Q_3 + Q_4.
 \end{array}$$

Из этих равенств можно далее вывести, что

$$Q_4 - Q_2 = Q_6 - Q_3 = Q_1 - Q_5.$$

Итак, мы нашли всего три основных термохимических типа взаимных систем из девяти солей.

Возникает теперь вопрос, к каким типам принадлежат те или другие реальные системы из девяти солей. Для освещения этого вопроса мы можем воспользоваться термохимическими данными теплот образования солей из элементов и вычислить из них условно тепловые эффекты реакций отдельных взаимных пар. Как показал обширный материал по исследованию взаимных пар солей, собранный А. Г. Бергманом и его сотрудниками (ИОНХ Академии Наук СССР), направление обменной реакции у взаимных пар, выведенное таким образом на основании термохимических данных, почти во всех известных случаях подтверждалось диаграммой состояния данной системы. Поэтому, если мы таким путем определим стабильные диагонали для взаимных пар, образующих данную систему из девяти солей, то построенный из них стабильный комплекс должен с большой степенью вероятности соответствовать действительности. Ниже мы приводим данные по стабильным комплексам ряда взаимных систем из шести солей, полученные именно таким способом.¹ Заметим, что для III типа систем („D“ \rightleftharpoons „E“) не удалось найти реальных представителей и можно вообще сомневаться в возможности найти таковые, так как, что видно из сказанного выше, величины тепловых эффектов для шести диагоналей в этом типе должны быть связаны условием, чтобы разности трех пар тепловых эффектов были в точности равны между собой; вряд ли возможно, чтобы это условие в реальных системах могло быть строго удовлетворено.

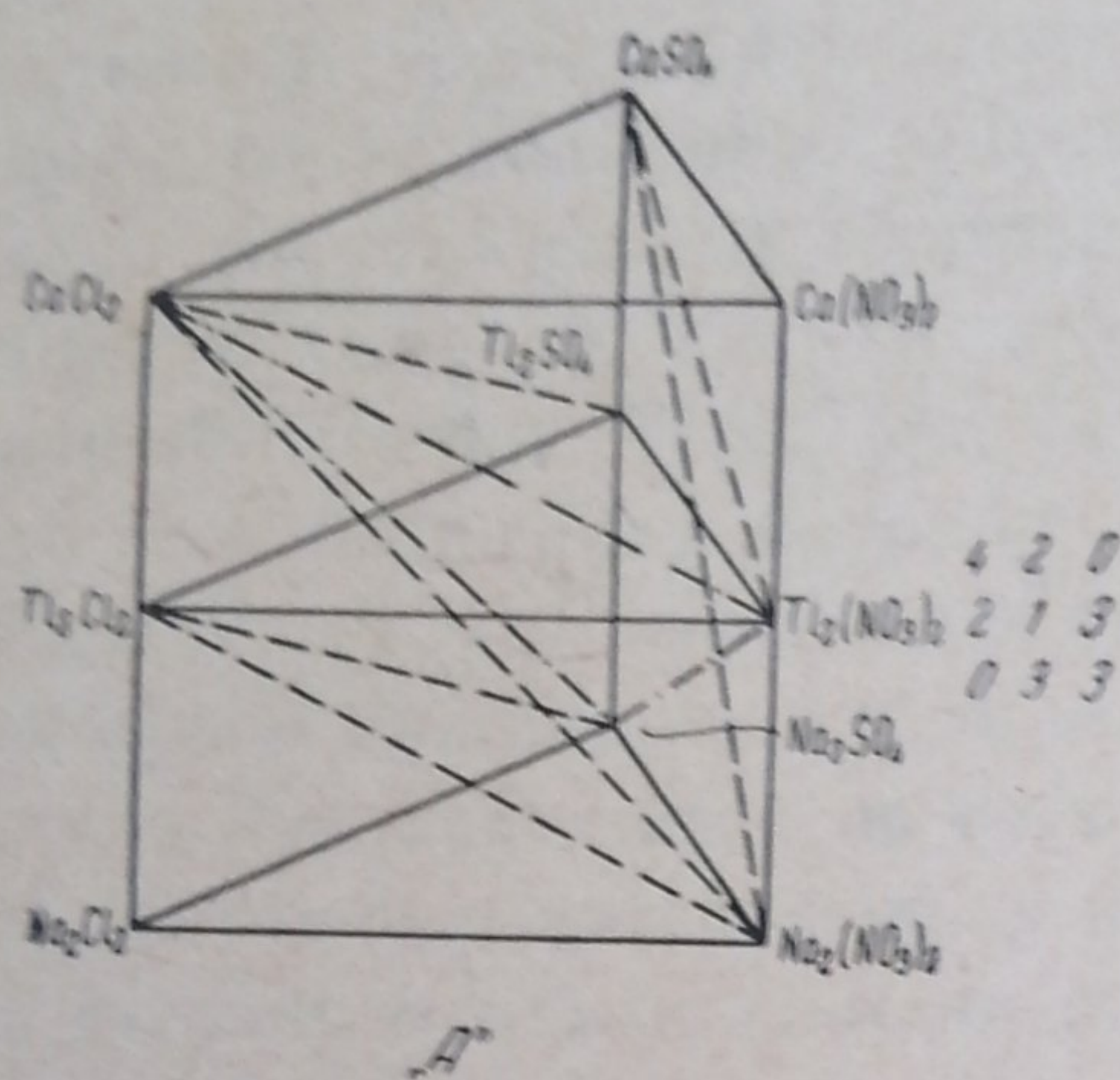
Таблица 1

Система Ca, Tl, Na | Cl, SO₄, NO₃

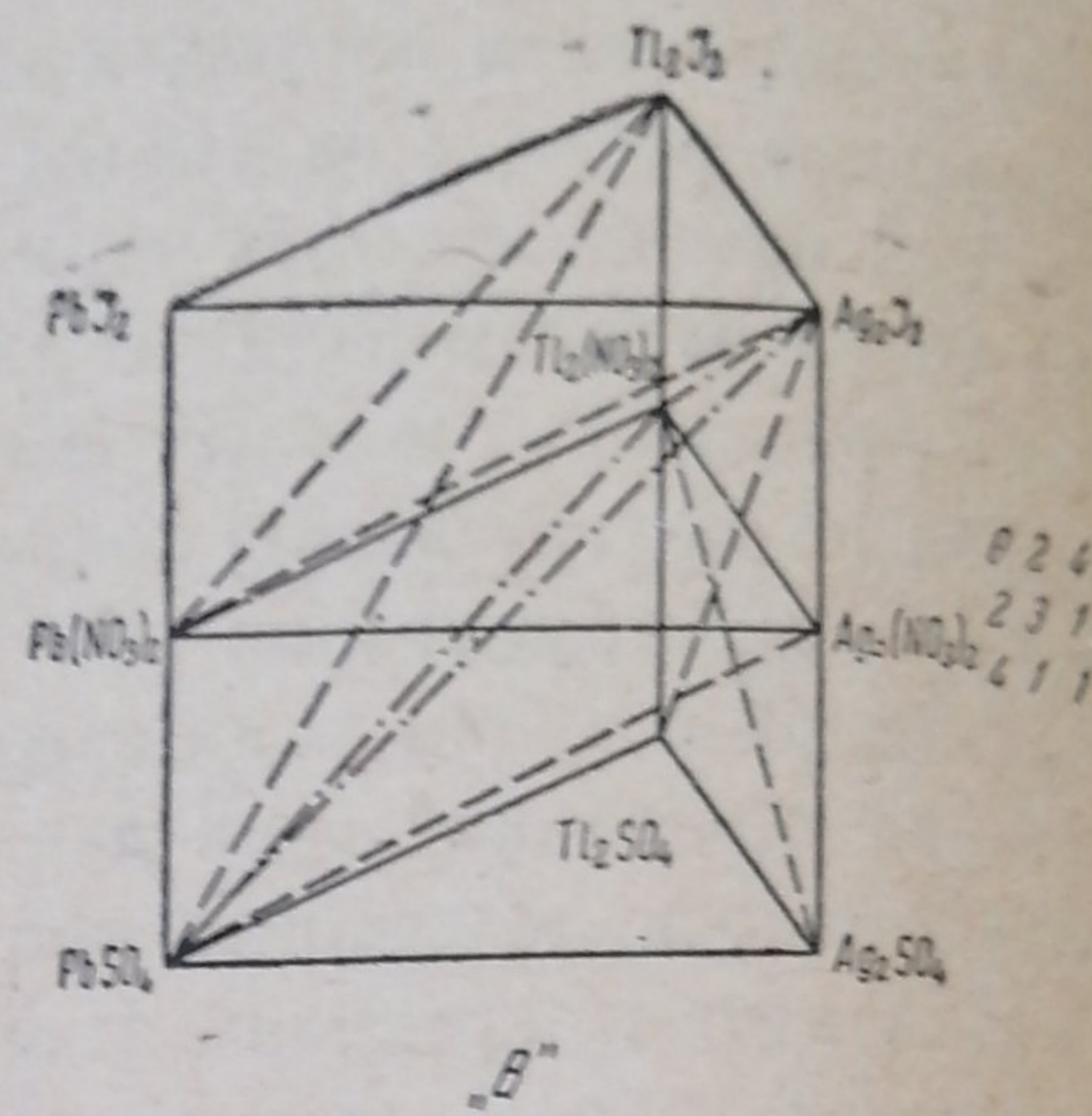
Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект (б. кал)	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) CaCl ₂ —2NaNO ₃	20.6	1.1+3.8+7.0+8.7	IV
2) CaSO ₄ —2NaNO ₃	8.7	8.7	I
3) CaCl ₂ —2TlNO ₃	13.6	1.1+3.8+8.7	III
4) Tl ₂ SO ₄ —CaCl ₂	3.8	3.8	I
5) 2TlNO ₃ —CaSO ₄	9.8	1.1+8.7	II
6) 2TlCl—Na ₂ SO ₄	8.1	1.1+7.0	II
7) 2TlNO ₃ —Na ₂ SO ₄	1.1	1.1	I
8) 2TlCl—2NaNO ₃	7.0	7.0	I
9) CaCl ₂ —Na ₂ SO ₄	11.9	1.1+3.8+7.0	III

¹ Теплоты образования солей, на основании которых вычислены условные тепловые эффекты реакции в приводимых примерах, относятся к твердому состоянию и к комнатной температуре.

Мы видим, что эта система согласно приведенным данным относится к I термохимическому типу. По геометрической структуре стабильного комплекса система относится к типу „А“, как видно из диаграммы фиг. 13.¹



Фиг. 13



Фиг. 14

Таблица 2

Система Pb Tl, Ag | J, NO₃, SO₄

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) PbSO ₄ —2AgJ	37.0	0.6+4.1+7.7+24.6	IV
2) Tl ₂ SO ₄ —2AgJ	24.6	24.6	I
3) PbSO ₄ —2TlJ	12.4	0.6+4.1+7.7	III
4) Pb(NO ₃) ₂ —2AgJ	36.4	4.1+7.7+24.6	III
5) Pb(NO ₃) ₂ —2TlJ	7.7	7.7	I
6) 2AgI—2TlNO ₃	28.7	4.1+24.6	II
7) Ag ₂ SO ₄ —2TlNO ₃	4.1	4.1	I
8) PbSO ₄ —2TlNO ₃	4.7	0.6+4.1	II
9) PbSO ₄ —2AgNO ₃	0.6	0.6	I

Система (табл. 2) относится к I термохимическому типу и к геометрическому типу „B“ (фиг. 14).

Система (табл. 3) относится к I термохимическому типу и к геометрическому типу „B“ (фиг. 15).

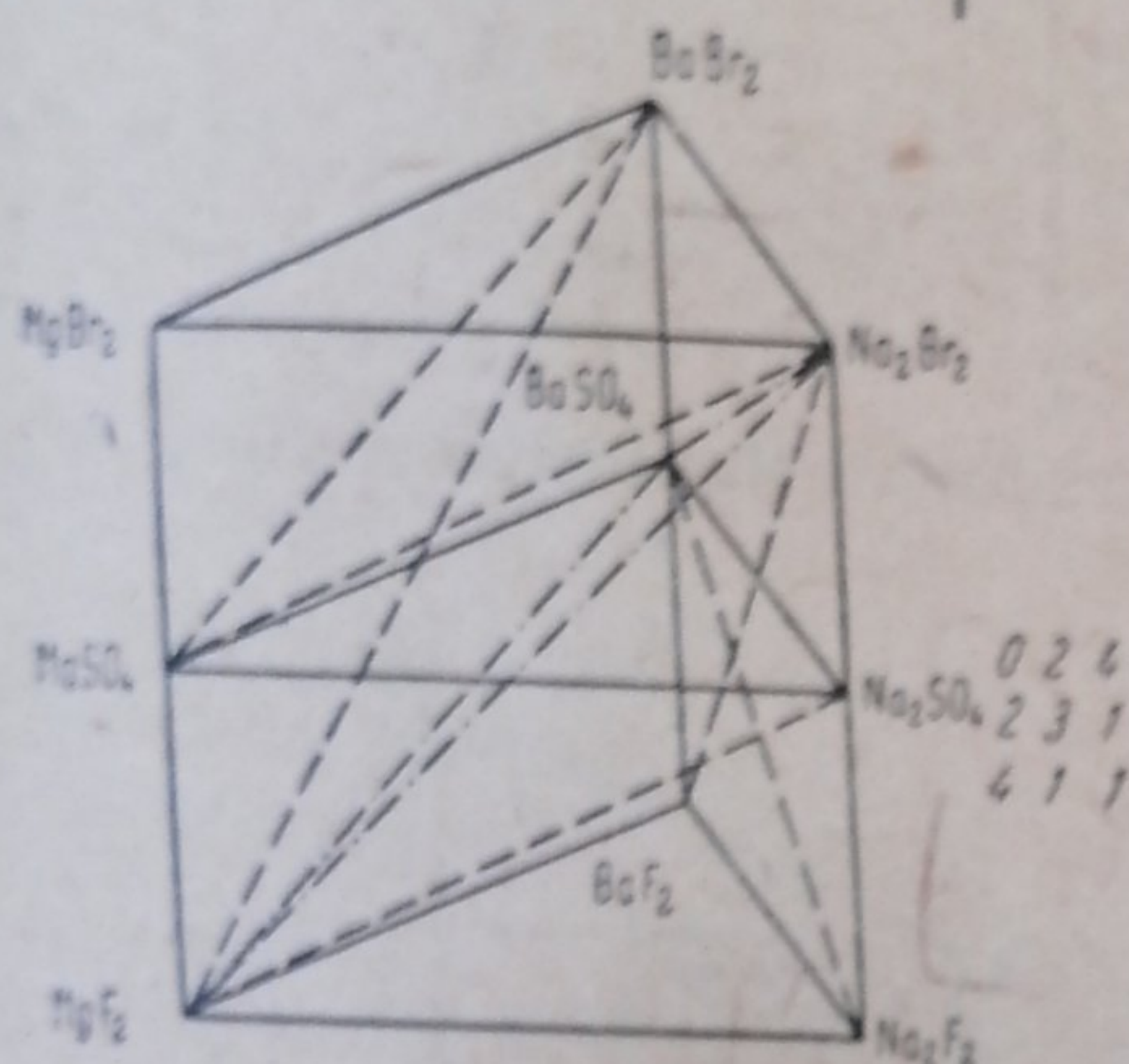
¹ Компоненты системы на диаграмме расположены согласно символу 420 213 для 033 в соответствии с фиг. 7. Разумеется как строки, так и столбцы символа могут быть переставлены, что, конечно, отразится на внешнем виде фигуры.

В дальнейших примерах мы также будем располагать компоненты в согласии с символами фиг. 7 — 11.

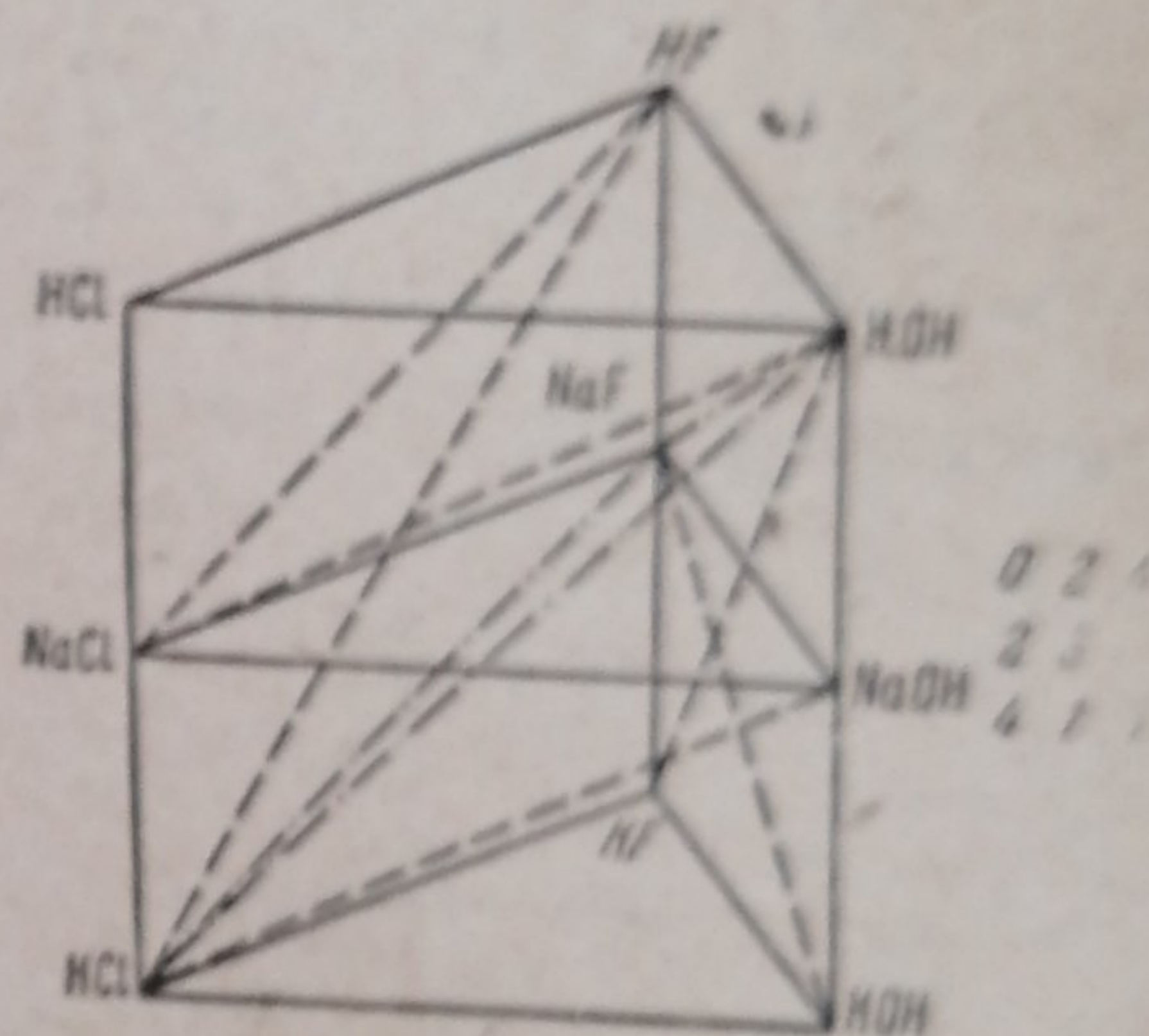
Система Na, Mg, Ba | F, Br, SO₄

Таблица 3

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) 2NaBr—BaSO ₄	8.7	2.3+6.4	II
2) BaBr ₂ —MgSO ₄	13.2	13.2	I
3) 2NaBr—MgSO ₄	21.9	2.3+6.4+13.2	III
4) BaBr ₂ —MgF ₂	37.9	6.4+13.2+18.3	III
5) 2NaBr—BaF ₂	2.3	2.3	I
6) MgF ₂ —2NaBr	40.2	2.3+6.4+13.2+18.2	IV
7) MgF ₂ —BaSO ₄	24.7	6.4+18.3	II
8) MgF ₂ —Na ₂ SO ₄	18.3	18.3	I
9) 2NaF—BaSO ₄	6.4	6.4	I



Фиг. 15



Фиг. 16

Система H, Na, K | OH, Cl, F¹

Таблица 4

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) NaOH—KCl	6.7	6.7	I
2) KOH—NaF	3.3	3.3	I
3) NaF—KCl	10.0	3.3+6.7	II
4) H.OH—NaCl	32.0	3.1+3.3+25.6	III
5) H.OH—NaF	28.9	3.3+25.6	II
6) NaCl—HF	3.1	3.1	I
7) HF—KCl	13.1	3.1+3.3+6.7	III
8) H.OH—KCl	38.7	3.1+3.3+6.7+25.6	IV
9) H.OH—KF	25.6	25.6	I

¹ При вычислении условных тепловых эффектов реакций в этом примере для галогеноводородов и воды приняты теплоты образования, относящиеся к газообразному состоянию, а для солей и гидроокисей — к твердому.

Приводимый пример системы H, Na, K | OH, F, Cl интересен в том отношении, что пирамида водной взаимной пары солей NaCl—KF здесь делит диаграмму системы на две части, из которых одну образует внутренняя водная взаимная система из четырех солей и двух гидроокисей (основная система), а другую — внутренняя водная взаимная система из тех же четырех солей и двух кислот (кислая система). Обе системы представлены четырехмерными пирамидами, вершинами которых является вода, а основаниями — трехгранные призмы из безводных компонентов.

Система (табл. 4) относится к I термохимическому типу и к геометрическому типу „B“ (фиг. 16).

Система Li, Na, K | Cl, Br, J

Таблица 5

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) LiCl — NaJ	3.0	0.9 + 2.1	II
2) NaJ — LiBr	2.1	2.1	I
3) LiCl — NaBr	0.9	0.9	I
4) LiCl — KJ	6.1	0.9 + 1.5 + 1.6 + 2.1	IV
5) KJ — LiBr	3.6	1.5 + 2.1	II
6) LiCl — KBr	2.5	0.9 + 1.6	II
7) KBr — NaCl	1.6	1.6	I
8) KJ — NaBr	1.5	1.5	I
9) NaCl — KJ	3.1	1.5 + 1.6	II

Система (табл. 5) относится ко II термохимическому типу и к геометрическому типу „C“ (фиг. 17).

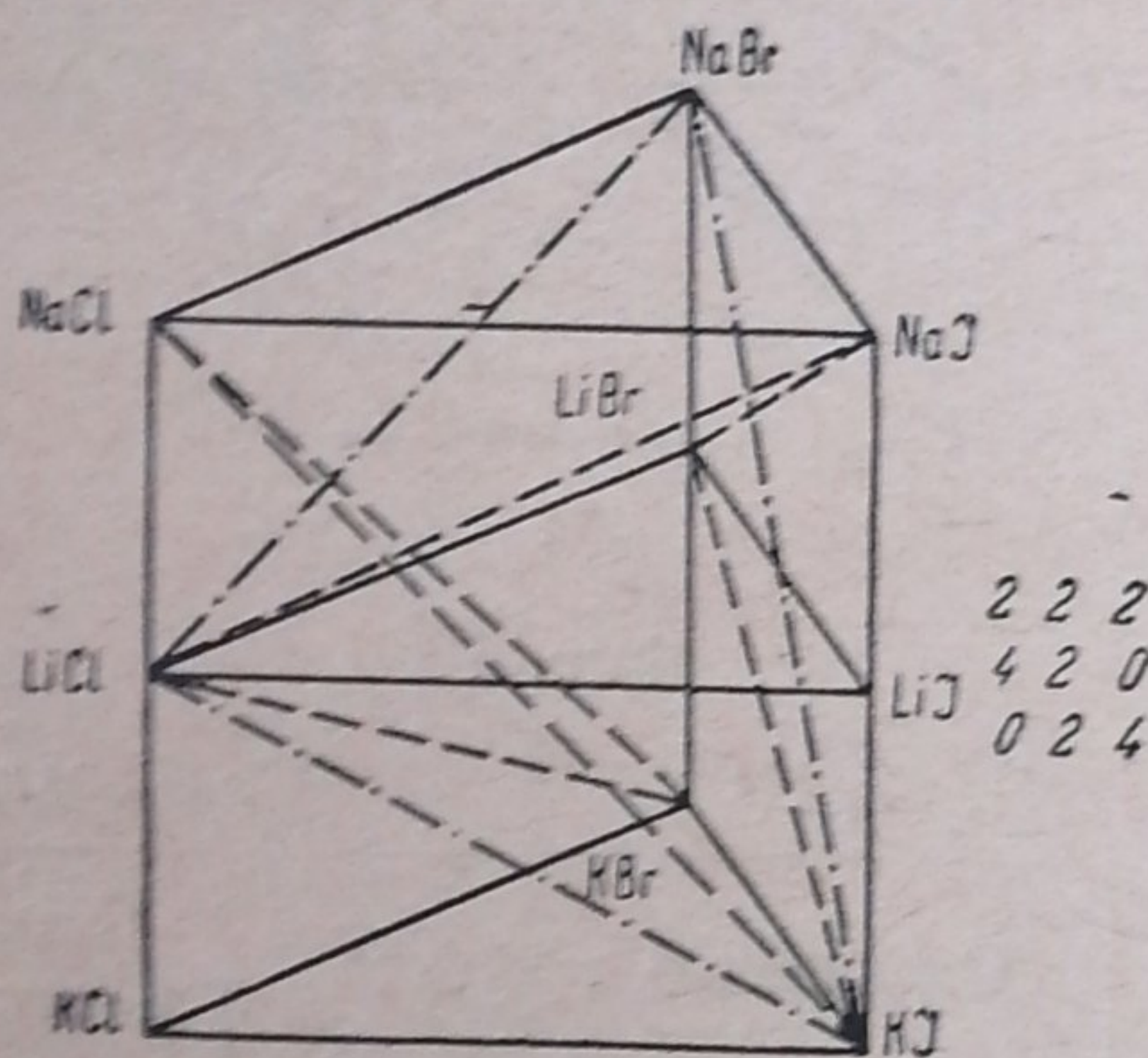
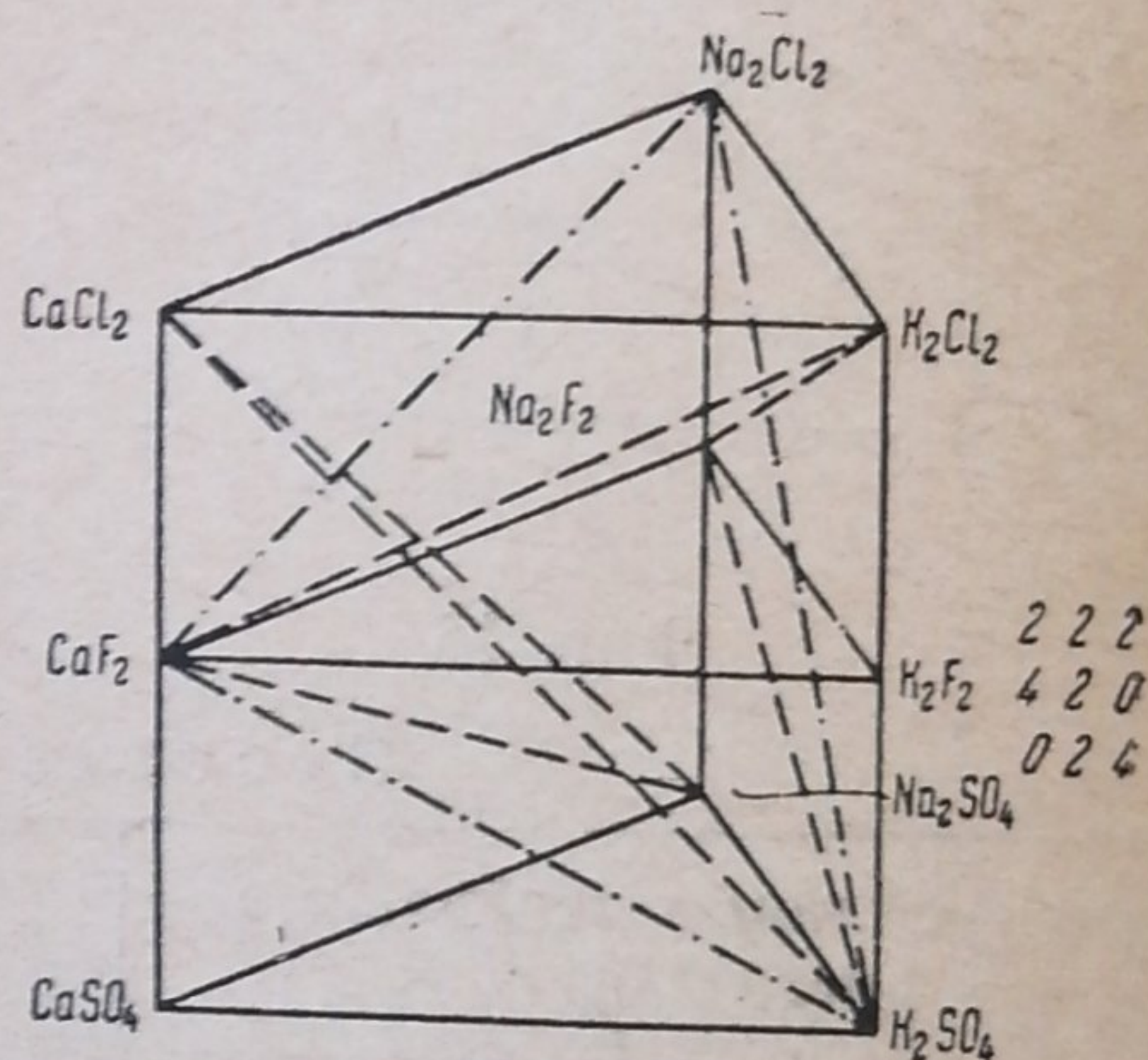
„C“
Фиг. 17„C“
Фиг. 18Система Na, K, Ca | Cl, F, SO₄

Таблица 6

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) CaF ₂ — 2NaCl	15.0	15.0	I
2) 2NaF — 2KCl	20.0	20.0	I
3) CaF ₂ — 2KCl	35.0	15.0 + 20.0	II
4) CaCl ₂ — K ₂ SO ₄	12.3	0.4 + 11.9	II
5) CaCl ₂ — Na ₂ SO ₄	11.9	11.9	I
6) K ₂ SO ₄ — 2NaCl	0.4	0.4	I
7) CaF ₂ — K ₂ SO ₄	47.3	0.4 + 11.9 + 15.0 + 20.0	IV
8) Na ₂ SO ₄ — CaF ₂	26.9	11.9 + 15.0	II
9) K ₂ SO ₄ — 2NaF	20.4	0.4 + 20.0	II

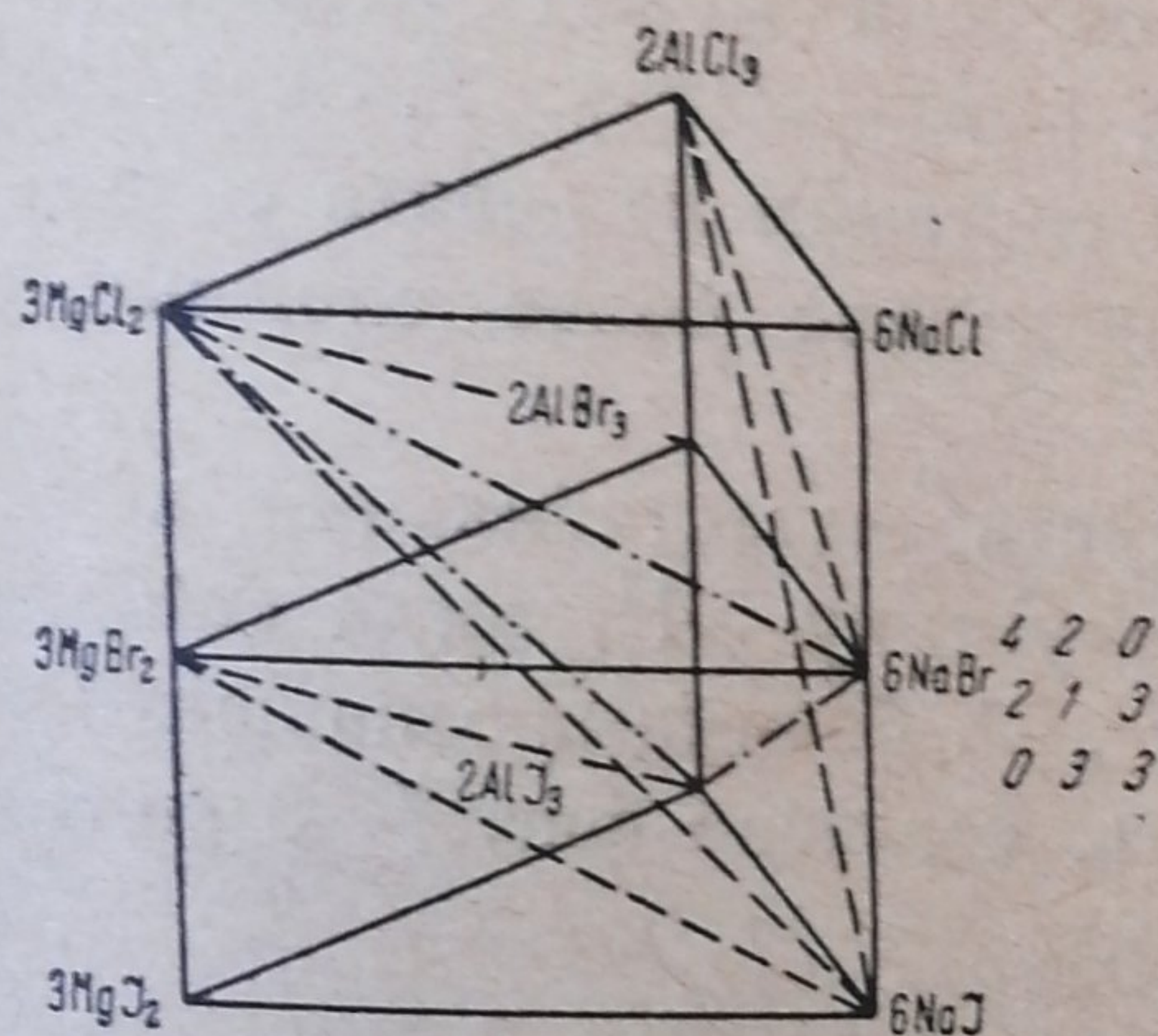
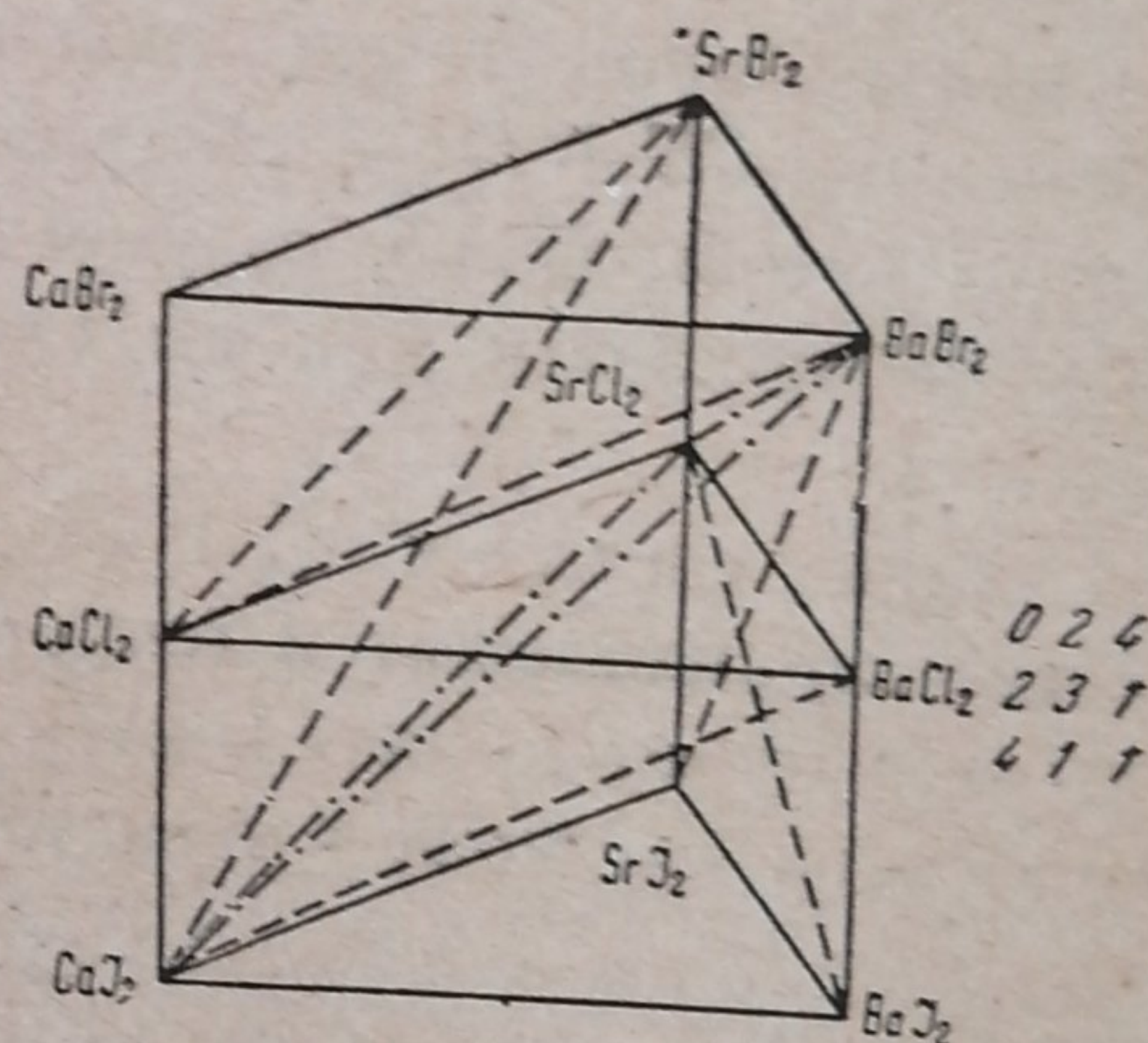
Система (табл. 6) относится ко II термохимическому типу и к геометрическому типу „C“ (фиг. 18).

Система Na, Mg, Al | Cl, Br, I

Таблица 7

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) $6\text{NaBr} - 3\text{MgCl}_2$	19.8	$4.6 + 5.6 + 9.6$	III
2) $3\text{MgCl}_2 - 2\text{AlBr}_3$	5.6	5.6	I
3) $6\text{NaBr} - 2\text{AlCl}_3$	14.2	$4.6 + 9.6$	II
4) $6\text{NaI} - 3\text{MgBr}_2$	7.2	7.2	I
5) $3\text{MgBr}_2 - 2\text{AlI}_3$	11.8	$4.6 + 7.2$	II
6) $6\text{NaBr} - 2\text{AlI}_3$	4.6	4.6	I
7) $6\text{NaI} - 3\text{MgCl}_2$	27.0	$4.6 + 5.6 + 7.2 + 9.6$	IV
8) $2\text{AlI}_3 - 3\text{MgCl}_2$	17.4	$4.6 + 5.6 + 7.2$	III
9) $6\text{NaI} - 2\text{AlCl}_3$	9.6	9.6	I

Система (табл. 7) относится к I термохимическому типу и к геометрическому типу „А“ (фиг. 19).

„А“
Фиг. 19„В“
Фиг. 20

Система Ca, Sr, Ba | Cl, Br, I

Таблица 8

Предполагаемые стабильные диагонали	Тепловой эффект	Слагаемые эффекта	Степень диагонали
1) $\text{CaCl}_2 - \text{SrBr}_2$	5.5	5.5	I
2) $\text{SrCl}_2 - \text{BaBr}_2$	6.0	$2.0 + 4.0$	II
3) $\text{CaCl}_2 - \text{BaBr}_2$	11.5	$5.5 + 2.0 + 4.0$	III
4) $\text{CaI}_2 - \text{SrBr}_2$	16.8	$5.5 + 7.3 + 4.0$	III
5) $\text{SrI}_2 - \text{BaBr}_2$	2.0	2.0	I
6) $\text{CaI}_2 - \text{BaBr}_2$	18.8	$2.0 + 4.0 + 5.5 + 7.3$	IV
7) $\text{CaI}_2 - \text{BaCl}_2$	7.3	7.3	I
8) $\text{CaI}_2 - \text{SrCl}_2$	11.3	$4.0 + 7.3$	II
9) $\text{SrCl}_2 - \text{BaI}_2$	4.0	4.0	I

Система (табл. 8) относится к I термохимическому типу и к геометрическому типу „В“ (фиг. 20).

Типы реакций взаимного обмена в системах из девяти солей. Перейдем теперь к характеристике обменных реакций в каждом из трех основных типов взаимных систем из девяти солей. В статье „О стабильном комплексе взаимных систем“ (1) мы говорили подробно о том, что в системах из шести и восьми солей каждая отдельная фигура стабильного комплекса вместе с пересекающейся с ней соответствующей фигурой метастабильного комплекса является изображением особой сложной обменной реакции между солями, расположенными в вершинах обеих фигур — стабильной и метастабильной. Это полностью справедливо, разумеется, только по отношению к точкам пересечения обеих фигур, т. е. по отношению к фигурам конверсии, как мы условились их тогда называть. Так, например, если в системе из восьми солей метастабильный сфеноид $CE-DE-AF-BF$ пересекается со стабильным сфеноидом $AE-BE-DF-CF$, то это означает, что в системе возможна реакция превращения первой группы солей во вторую, причем эта реакция в ее простейшем виде для центральной точки квадрата конверсии может быть выражена уравнением $CE + DE + AF + BF \rightarrow AE + BE + DF + CF$. Сказанное может быть приложено, разумеется, и к системам из девяти солей, хотя здесь наблюдается, как мы увидим, несколько более сложные соотношения.

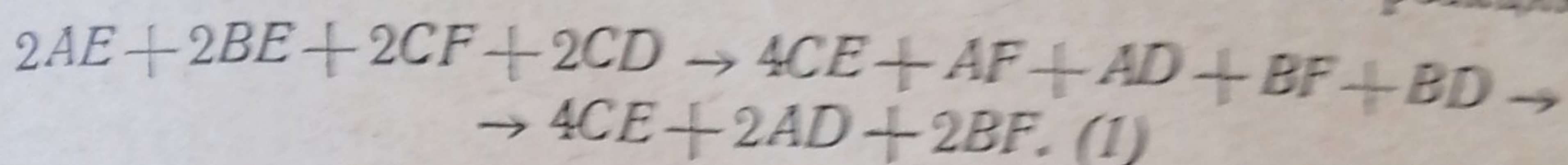
I тип систем („A“ \rightleftharpoons „B“). Пусть метастабильный комплекс системы принадлежит к геометрическому типу „A“, тогда стабильный комплекс будет принадлежать к типу „B“. Взаимные отношения обоих комплексов мы можем характеризовать, согласно фиг. 7—8 символом:

$$\begin{array}{ccc} & 420 & 024 \\ („A“) & 213 & \rightarrow 231 („B“) \\ & 033 & 411 \end{array}$$

Тип „B“ характеризуется, как мы видели, наличием в комплексе одного сфеноида и пяти полупирамид, из которых четыре слагаются в две пирамиды, а одна является непарной. Стабильный сфеноид типа „B“ ($AF-BE-CF-AD$) пересекается с метастабильной пирамидой типа „A“ ($AE-CF-BD-BF-CD$), а каждая из пирамид типа „B“ ($CE-AF-AD-BF-BD$) и ($CE-CF-BF-BE-AD$) с соответствующим сфеноидом типа „A“: ($BE-CD-AE-CF$) и ($AE-BD-AF-CD$).¹ Следовательно, в системах I типа возможны превращения групп солей, расположенных в вершинах метастабильных фигур, в группы солей, расположенные в вершинах соответствующих стабильных фигур. Рассмотрим эти реакции по отдельности, причем для характеристики каждой реакции мы будем пользоваться особыми диаграммами, которые могут быть построены следующим образом:

¹ Во всех подобных случаях пересекающиеся фигуры лежат в различных трехмерных пространствах, плоскостью пересечения которых является плоскость конверсии.

каждую из пересекающихся друг с другом трехмерных фигур (пирамида и сфеноид) мы будем проектировать в ее трехмерном пространстве нормально на плоскость пересечения обоих пространств (квадрат конверсии). На полученной таким образом плоской фигуре метастабильные диагонали мы будем изображать пунктиром, стабильные — сплошными линиями; формулы солей, расположенных в вершинах метастабильной фигуры, будем ставить в скобки. Тогда, например, диаграмма реакции превращения группы солей $CF - BE - CD - AE$ в группу $BF - BD - AF - AD - CE$ изобразится фиг. 21, 1. Для центральной точки квадрата конверсии мы можем написать реакцию так:



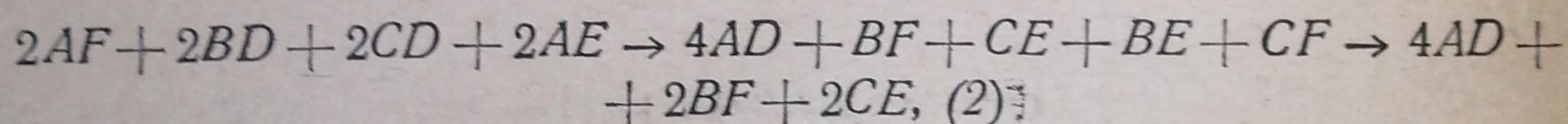
Так как в квадрате пирамиды $CE - AF - AD - BF - BD$ одна диагональ ($AF - BD$) оказывается метастабильной, то реакция не может остановиться на образовании пяти солей, но в конце концов приводит к образованию трех солей, расположенных в вершинах стабильного треугольника $CE - AD - BF$. В общем виде для любой точки квадрата конверсии, но относящейся к определенной половине его, реакция может быть написана так (x, y и т. д. обозначают молекулярные доли солей):

- 1) $xCF \cdot BE + yAE \cdot CD + (1 - x - y)AE \cdot CF = (1 - y)CF + xBE + (1 - x)AE + yCD \rightarrow CE + xBF + (1 - x - y)AF + yAD$;
- 2) $xCF \cdot BE + yAE \cdot CD + (1 - x - y)BE \cdot CD = xCF + yAE + (1 - y)BE + (1 - x)CD \rightarrow CE + xBF + (1 - x - y)BD + yAD$.

Мы видим таким образом, что пирамида $CE - AF - AD - BD - BF$ по диагонали $BF - AD$ делится упомянутым стабильным треугольником $CE - AD - BF$ на две самостоятельные части. Поэтому правильнее говорить не о превращении „сфеноида“ в „пирамиду“ (или наоборот), а о превращении „сфеноида“ в „полупирамиду“ (и наоборот). Однако обе половинки пирамиды оказываются связанными с одним и тем же сфеноидом; это обстоятельство таким образом в известном смысле оправдывает объединение двух реакций вместе. Для характеристики термохимической стороны реакции у каждой стабильной диагонали диаграммы (фиг. 21) целесообразно обозначать величину характеризующего ее теплового эффекта (или соответственно максимальной работы) реакции. На фиг. 21, 23, 25 диагонали помечены индексами тепловых эффектов, причем одна цифра обозначает диагональ I ступени, две — II ступени и т. д. Стабильные диагонали основания пирамиды (в нашем случае $BF - AD$) отмечены выступающими концами и помечены также тепловыми эффектами. Для получения теплового эффекта сложной реакции, написанной по уравнению (1), нужно, очевидно, суммировать эффекты всех диагоналей, включая и

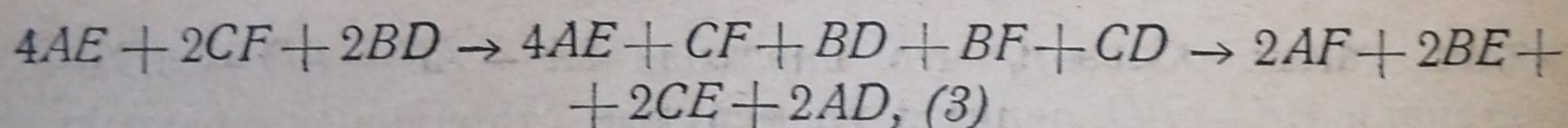
$BF-AD$ (т. е. $3 + 13 + 134 + 1234 + 12$). Тепловые эффекты реакций для произвольных точек квадрата конверсии легко получить графически из диаграммы эффектов,¹ которую можно построить, как это делалось и в случае систем из восьми солей, если на перпендикулярах, восстановленных из вершин квадрата конверсии, отложить величины соответствующих тепловых эффектов; тогда концы этих перпендикуляров определяют для каждой половины квадрата конверсии по одной плоскости, пересекающиеся по диагонали и изображающие эффекты для любых точек квадрата. Заметим, что в случае системы из восьми солей мы имели квадрат конверсии при пересечении двух сфеноидов, тепловые эффекты для точек такого квадрата изображались одной плоскостью, что было обусловлено тем, что суммы величин тепловых эффектов на концах обеих его диагоналей были равны друг другу у обеих диагоналей. При пересечении сфеноида и пирамиды в системах из девяти солей мы имеем квадрат конверсии, для диагоналей которого суммы тепловых эффектов на концах этих диагоналей не равны друг другу и разнятся как раз на величину эффекта диагонали квадрата, лежащего в основании пирамиды. Здесь квадрат конверсии делится на два самостоятельных треугольника конверсии.

Для реакции:



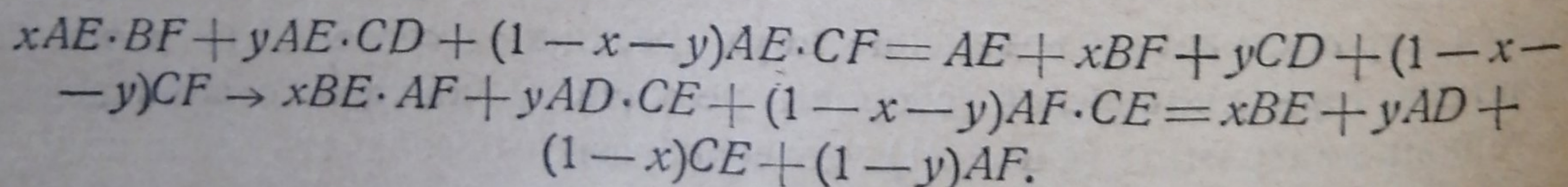
мы имеем сходные соотношения, которые видны из фиг. 21 (2).

Для реакции:



мы имеем соотношения, очевидно, обратные только что описанным (фиг. 21, 3)].

Реакция в общем виде для одной половинки квадрата конверсии напишется, например, так:



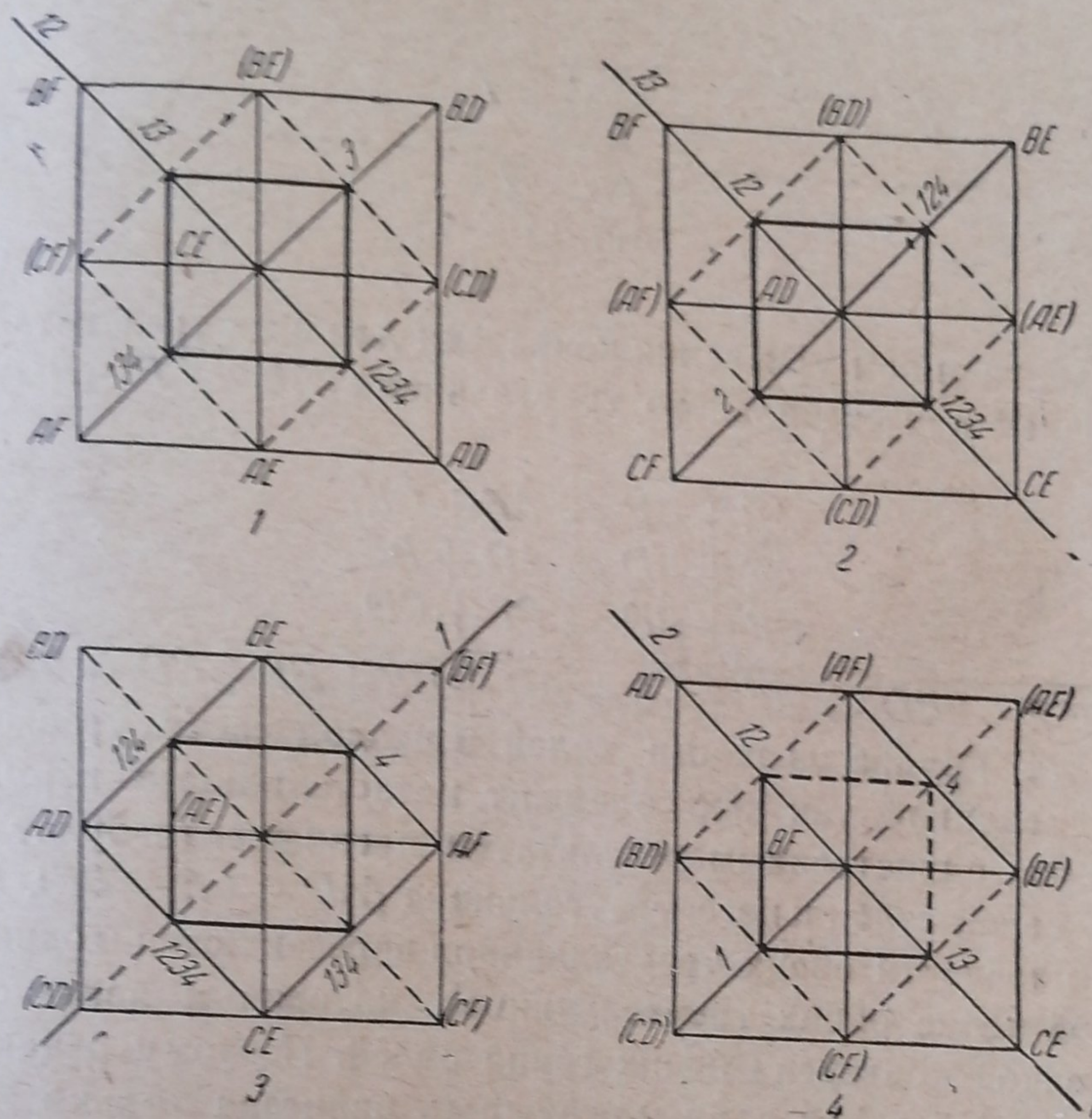
В случае непарной стабильной полупирамиды, т. е. когда парная с ней полупирамида не является стабильной, мы также имеем реакцию: „сфеноид“ \rightarrow „полупирамида“, но пересекающийся с полупирамидой сфе-

¹ Мы предполагаем: всюду, что речь идет о тепловых эффектах, характеризующих только реакции конверсии как таковые; всякие иные сопутствующие процессы, изменяющие энергию системы, предполагаются исключенными.

номд содержит не только одни метастабильные диагонали (фиг. 21, 4). Реакции, аналогичные предыдущим, здесь могут быть написаны только для одной („реальной“) половины квадрата конверсии:

а) $AF + BD + CF + BE \rightarrow 2BF + AD + CE$ (центральная точка квадрата).

б) $x AF \cdot BD + y CF \cdot BE + (1 - x - y) BD \cdot CF = x AF + y BE + (1 - y) BD + (1 - x) CF \rightarrow BF + x AD + y CE + (1 - x - y) CD$.



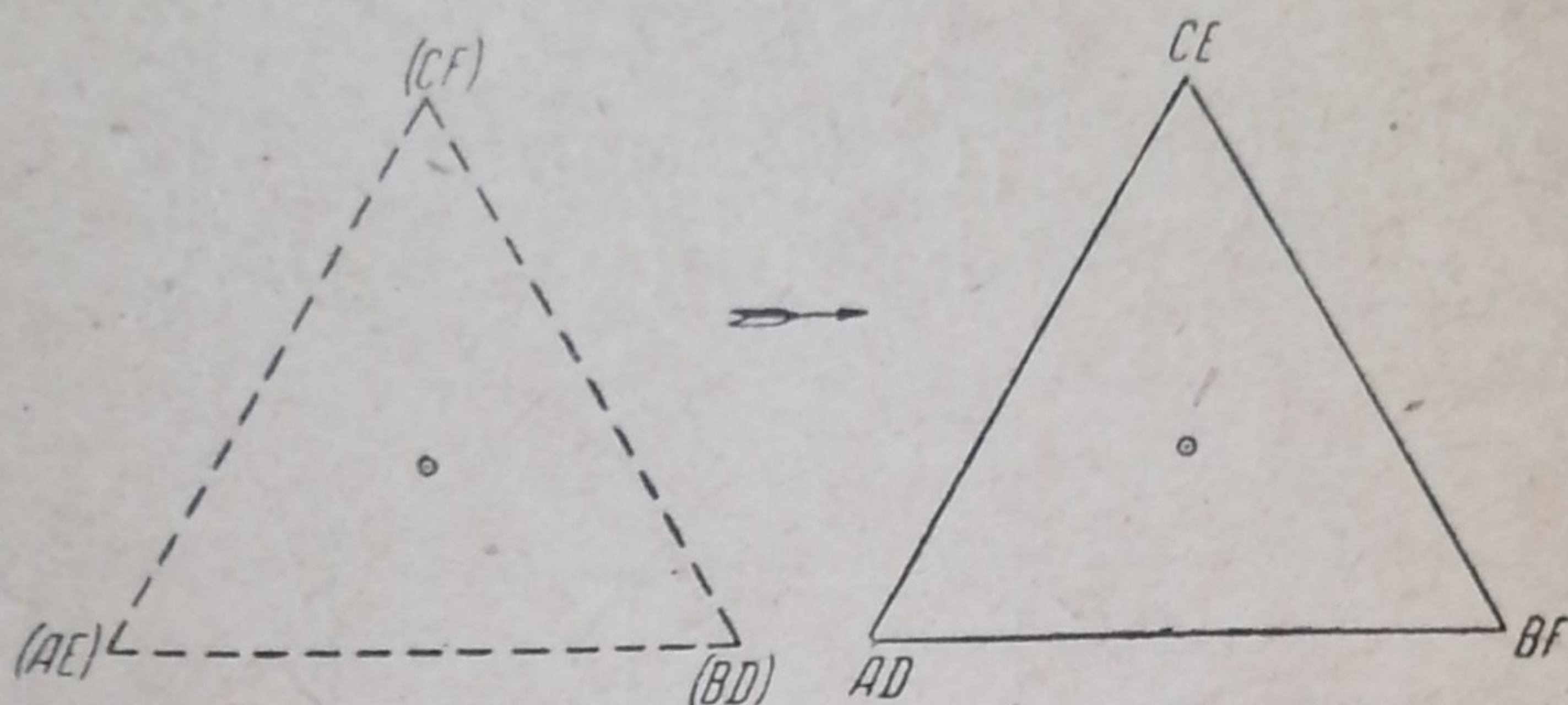
Фиг. 21

Реакции для точек другой половины квадрата конверсии относятся, очевидно, к точкам, лежащим вне данной полупирамиды и приводят в общем случае к смесям солей, лежащим внутри одного из стабильных пентатопов.¹

Наконец, укажем еще на один род конверсии: превращение солей, расположенных в вершинах метастабильного треугольника в соли, расположенные в вершинах стабильного треугольника (фиг. 22). Мы уже

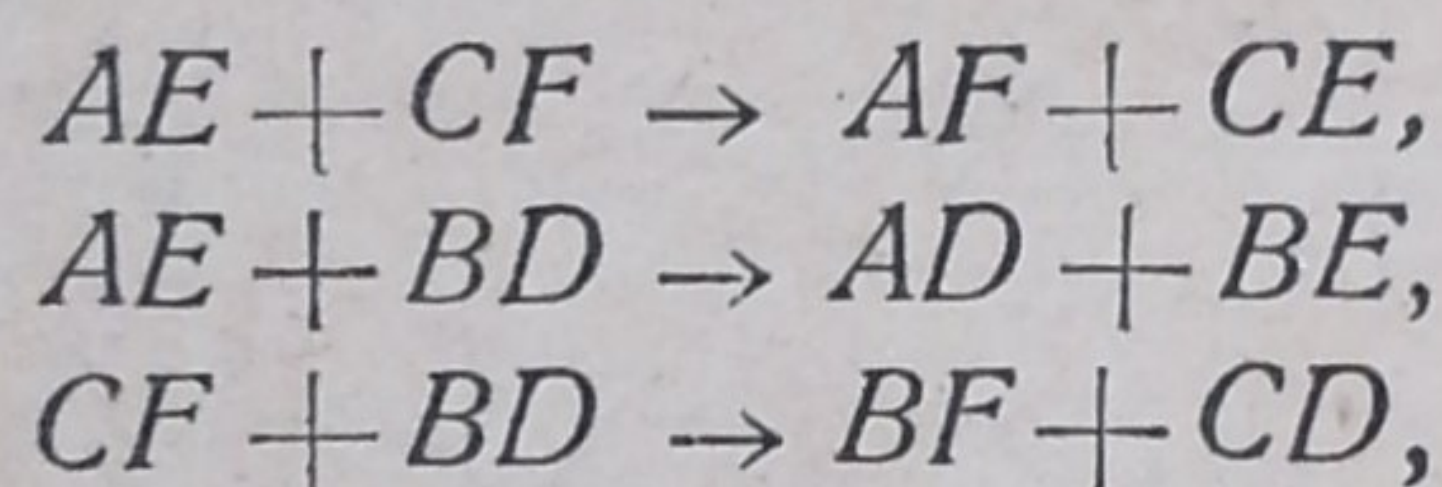
¹ Нет смысла также рассматривать как особый тип реакции превращение непарной метастабильной „полупирамиды“ в „сфеноид“, так как последний будет содержать также и метастабильные диагонали, благодаря чему рассматриваемый состав окажется, в общем случае, внутри одного из стабильных пентатопов (при этом конверсия не будет полной, т. е. некоторые из солей не будут полностью израсходованы в реакции).

видели, что стабильный треугольник играет существенную роль при некоторых рассмотренных выше превращениях. Можно показать, что он может быть получен „конверсией“ метастабильного треугольника.

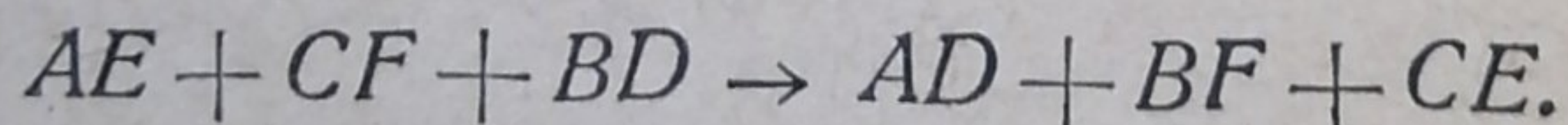


Фиг. 22

В самом деле, напомним уравнения конверсии для всех трех метастабильных диагоналей метастабильного треугольника $(AE - CF - BD)$ и сложим их:



$2AE + 2CF + 2BD \rightarrow AF + CE + AD + BE + BF + CD \rightarrow 2AD + 2CE + 2BF$. Группа из шести солей в правой части уравнения является неустойчивой, так как содержит метастабильные пары. Легко убедиться, что единственным результатом превращения будет образование трех солей стабильного треугольника $(AD - CE - BF)$. Мы уже знаем, что плоскости обоих треугольников пересекаются в одной точке (центральной точке обоих треугольников), которая и является единственной точкой конверсии обеих групп солей. Поэтому реакция конверсии трех солей в три соли может быть написана только так:

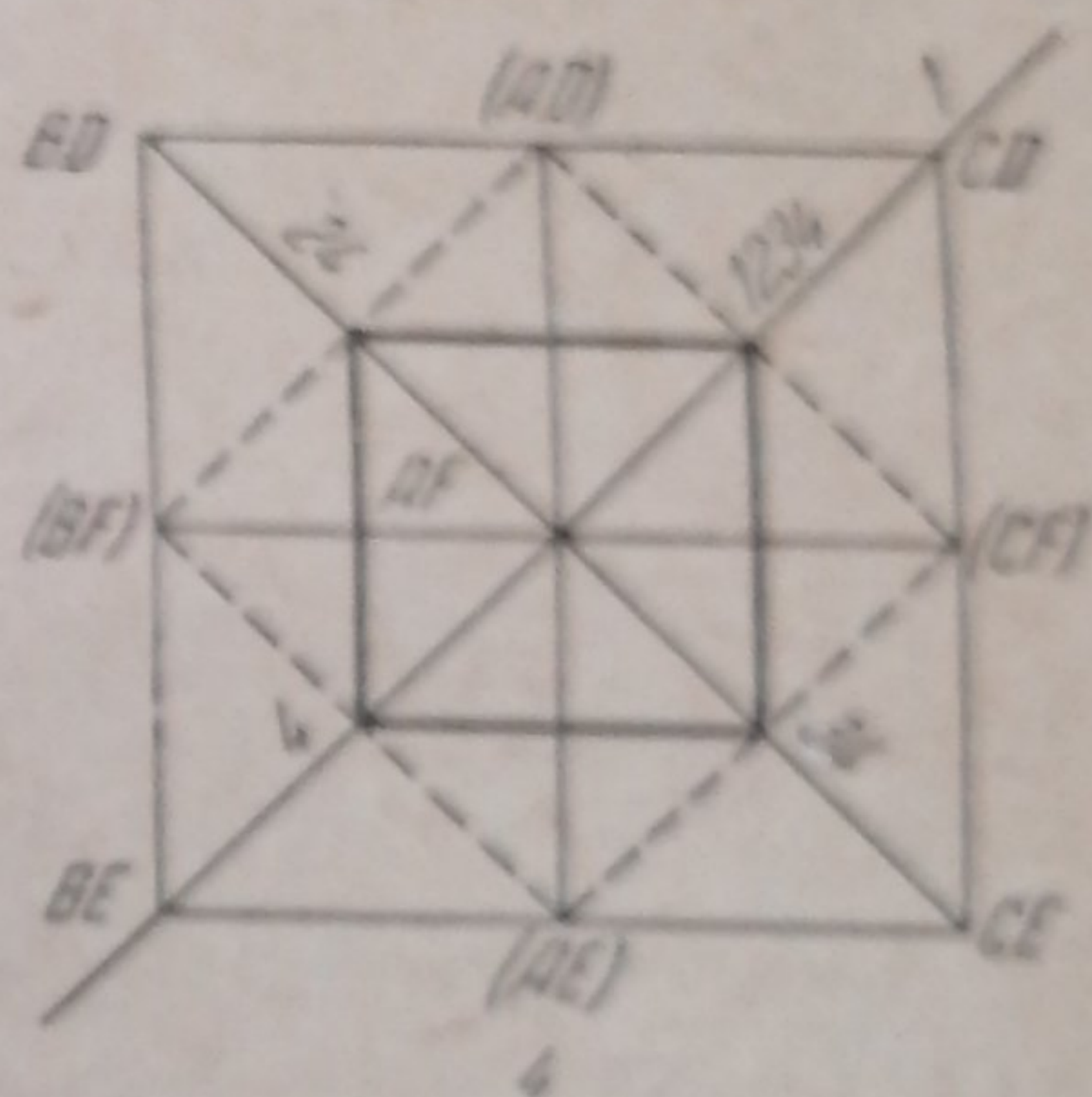
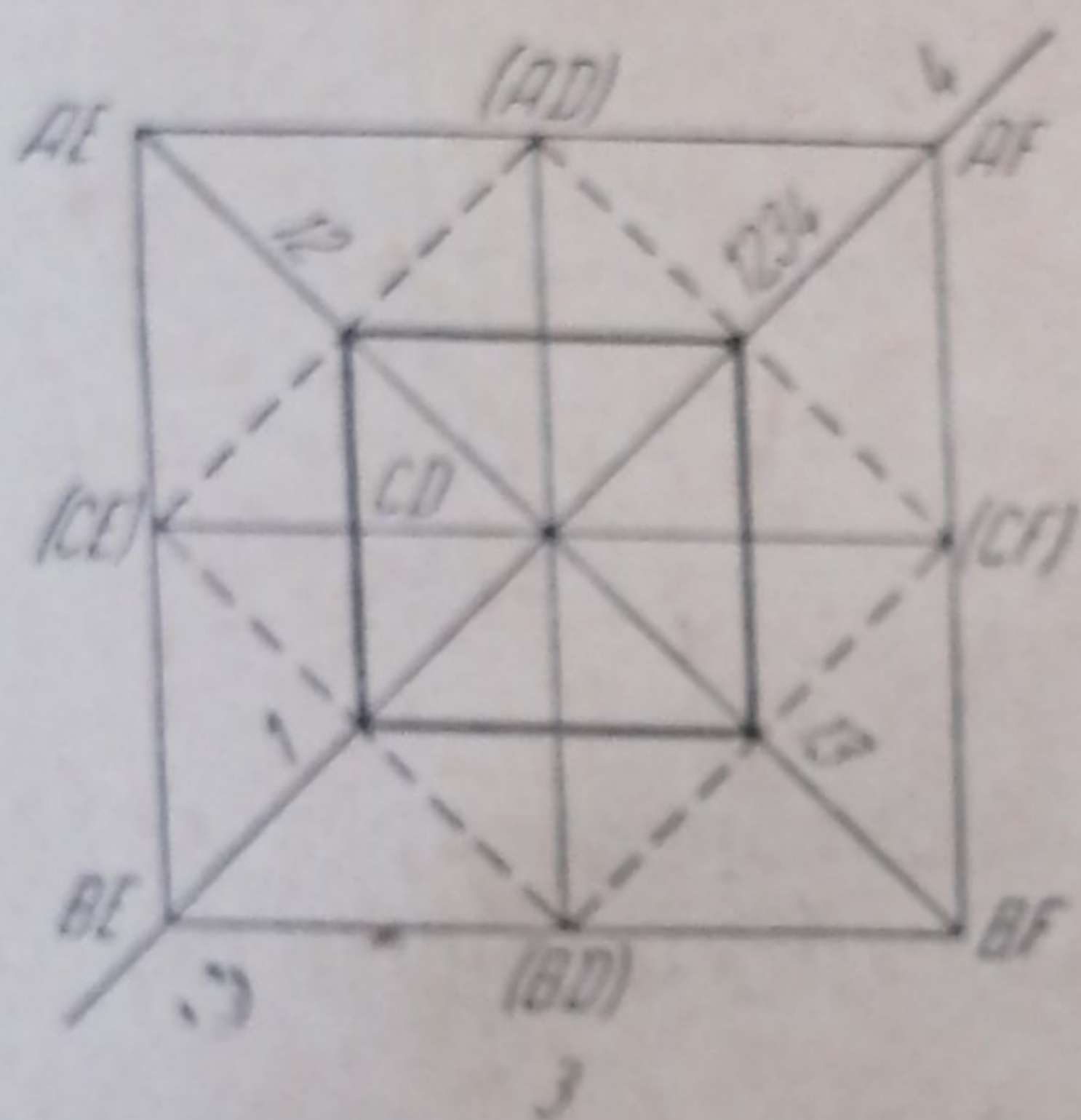
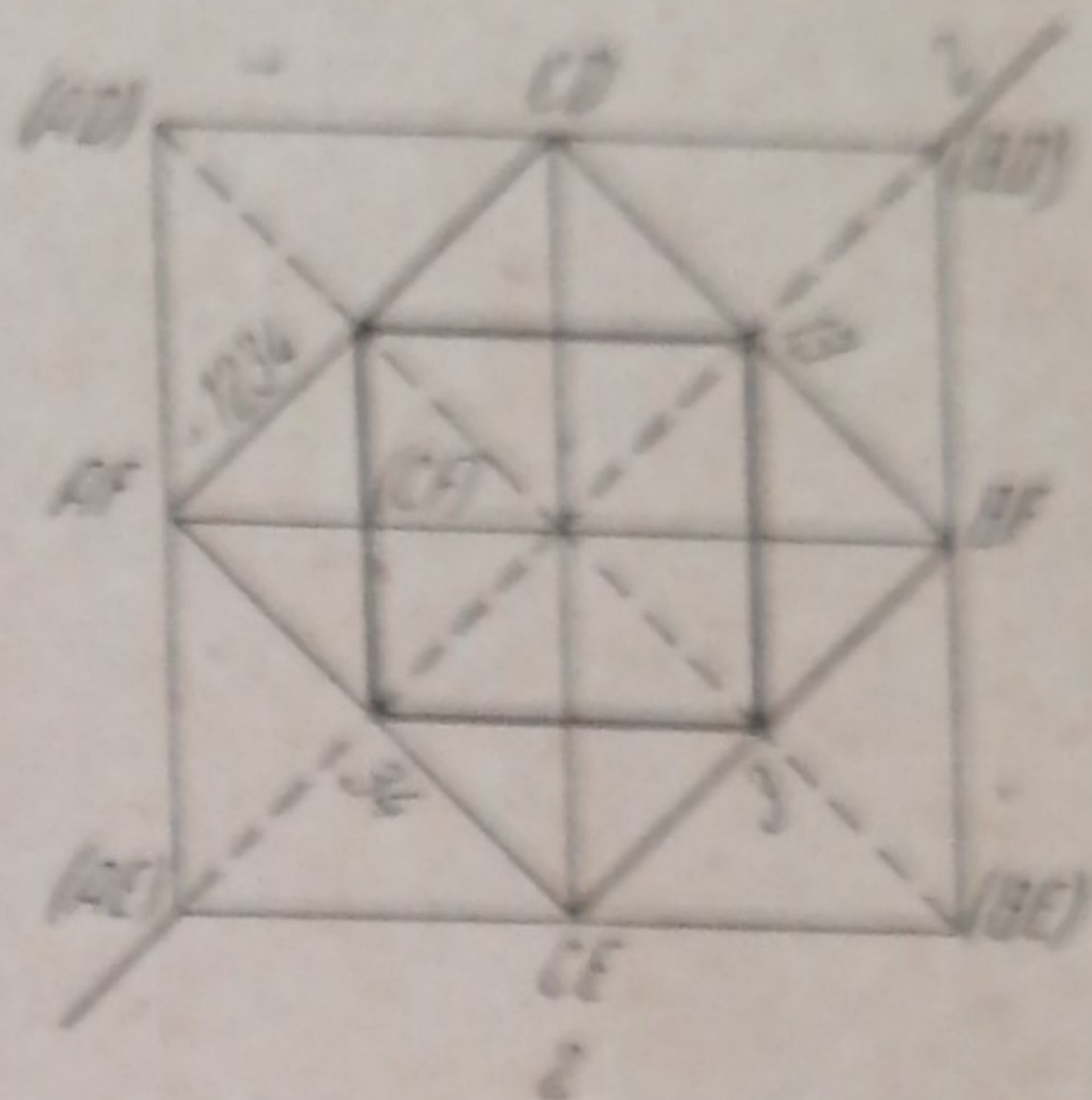
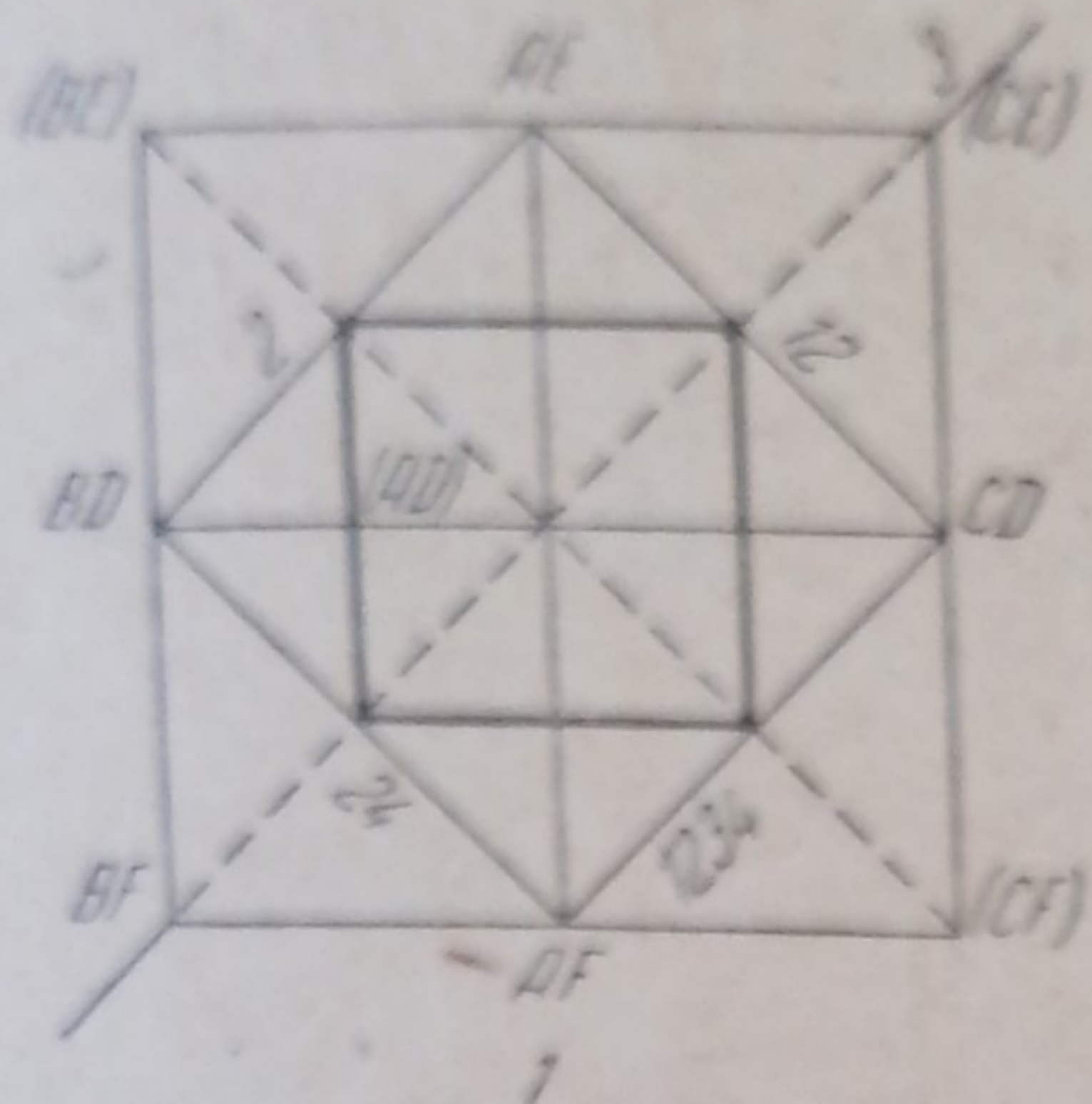


II тип систем („С“ \rightleftharpoons „С“). Для II типа систем стабильный и метастабильный комплексы относятся к одному и тому же геометрическому типу „С“. Геометрический тип „С“ характеризуется, как мы знаем, наличием двух сфеноидов и четырех полупирамид, слагающихся в две пирамиды. Поэтому во II типе возможны следующие четыре реакции конверсии, характеризующиеся превращением „пирамиды“ в „сфеноид“, и наоборот (уравнения реакций согласованы с фиг. 9—9а, на котором правая фигура принята за стабильный комплекс, а левая является отвечающим ей метастабильным комплексом).¹

¹ Мы ограничиваемся приведением реакций для центральной точки квадрата конверсии.

1) $4AD + 2BE + 2CF \rightarrow 4AD + BE + BF + CE + CF \rightarrow 2AF + 2AE + 2BD + 2CD$ (фиг. 23, 1).

2) $4CF + 2AD + 2BE \rightarrow 4CF + AD + AE + BD + BE \rightarrow 2AF + 2BF + 2CE + 2CD$ (фиг. 23, 2).

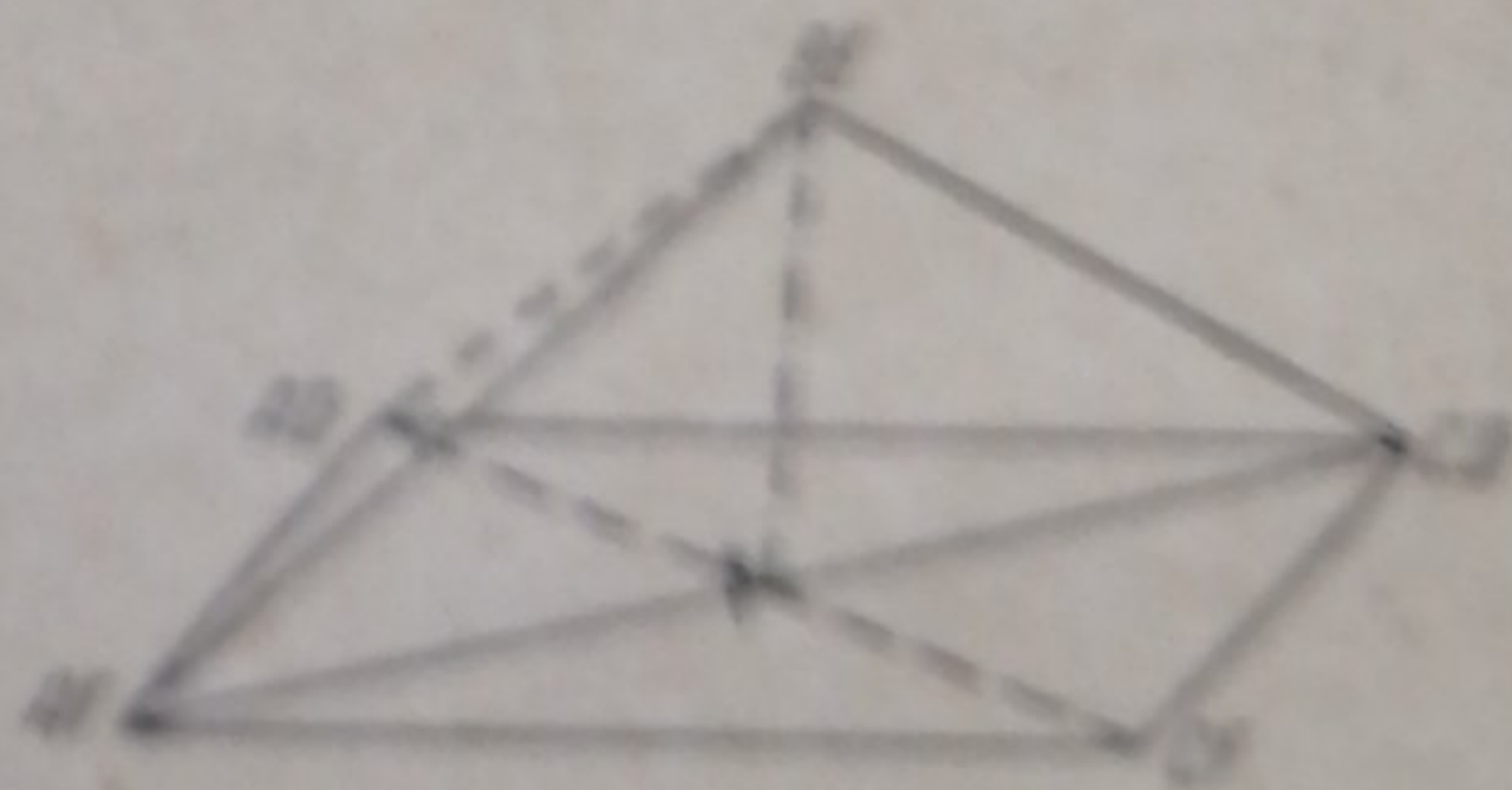
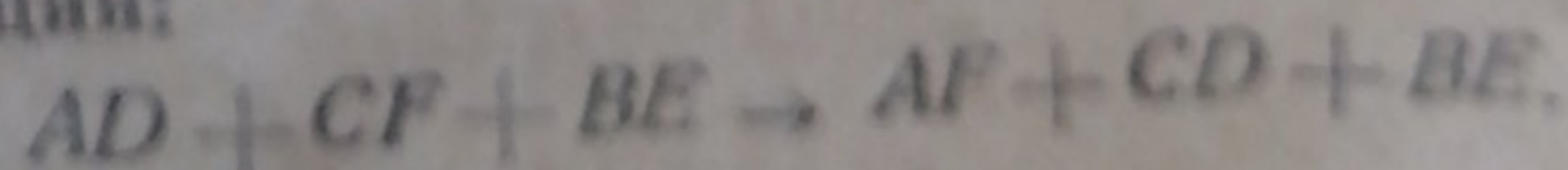


Фиг. 23

3) $2AD + 2BD + 2CE + 2CF \rightarrow 4CD + AF + AE + BF + BE \rightarrow 4CD + 2BE + 2AF$ (фиг. 23, 3).

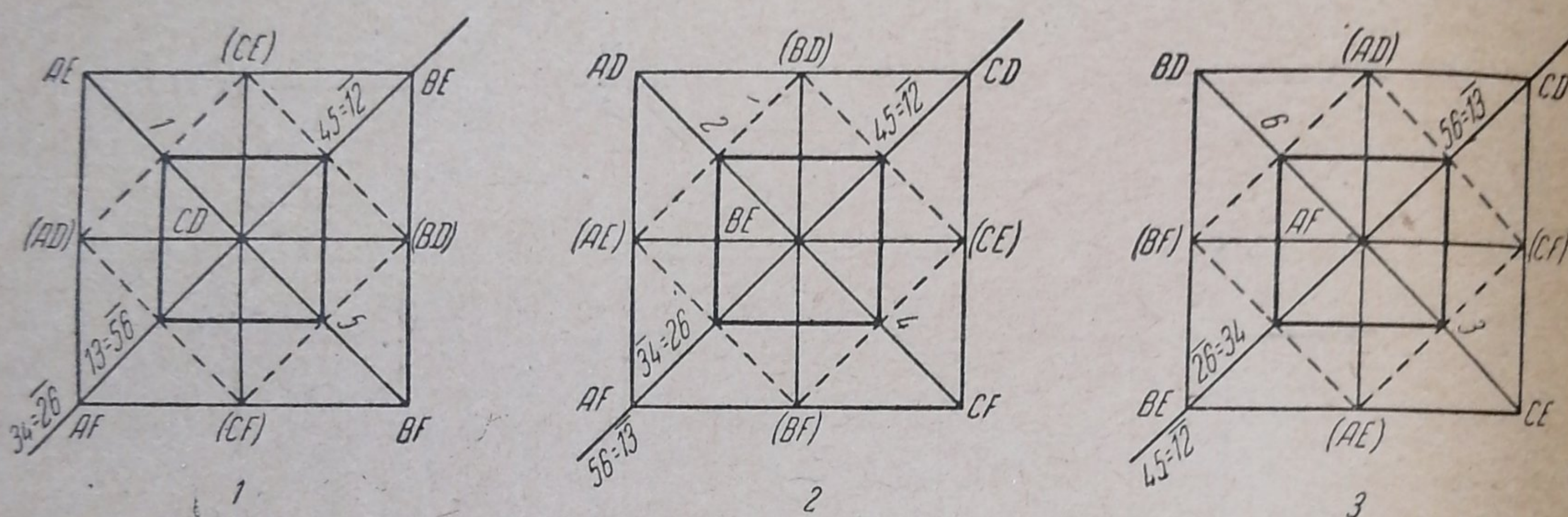
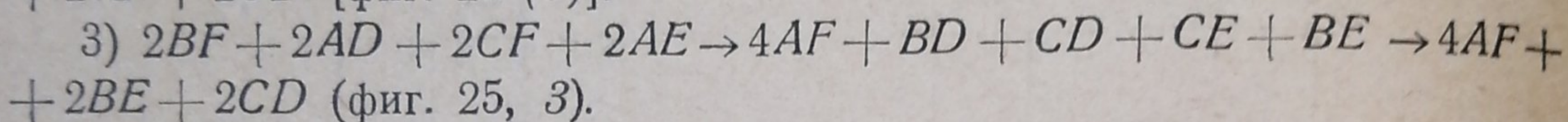
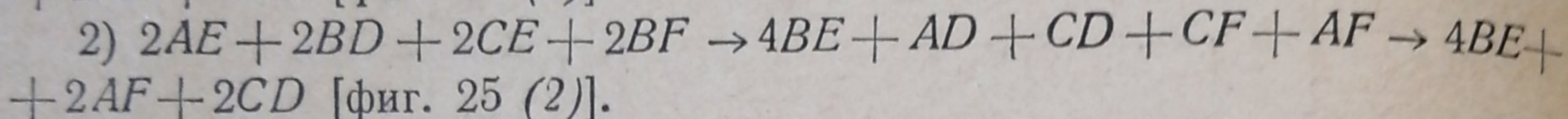
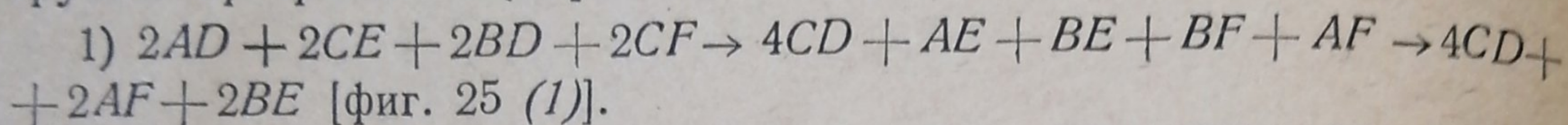
4) $2AD + 2BF + 2CF + 2AE \rightarrow 4AF + BD + CD + BE + CE \rightarrow 4AF + 2CD + 2BE$ (фиг., 23 4). Характер этих превращений совершенно сходен с аналогичными превращениями в I типе систем.

Характерной особенностью II типа систем из девяти солей является особое положение стабильного и метастабильного треугольников относительно друг друга. Как мы уже знаем, в типе II, в отличие от типов I и III, где эти треугольники пересекаются в одной точке, оба треугольника пересекаются по прямой (фиг. 24). В связи с этим обстоятельством, как легко усмотреть из чертежа, обменное разложение при превращении солей метастабильного треугольника здесь сводится к реакции взаимной пары солей $AD + CF \rightarrow AF + CD$, компонент же BE остается в стороне от этой реакции:



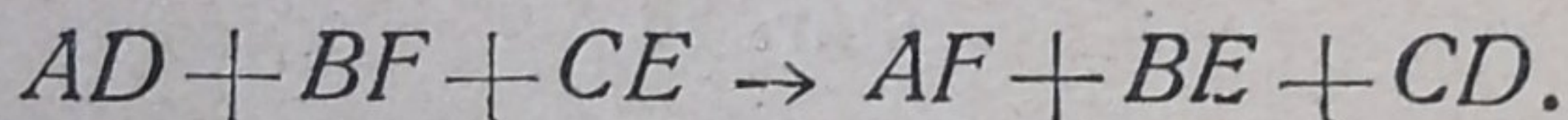
Фиг. 24

III тип систем („D“ \rightleftharpoons „E“). Пусть стабильный комплекс системы принадлежит к типу „E“, тогда метастабильный комплекс будет принадлежать к типу „D“. В этом случае мы имеем, следовательно, три группы превращений („сфеноид \rightarrow пирамида“).

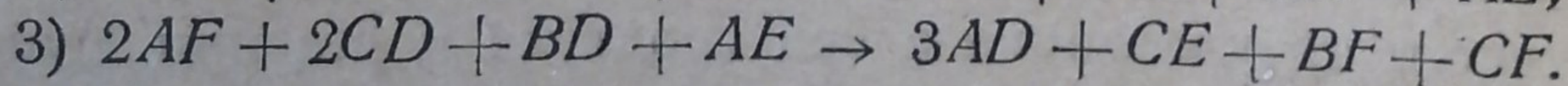
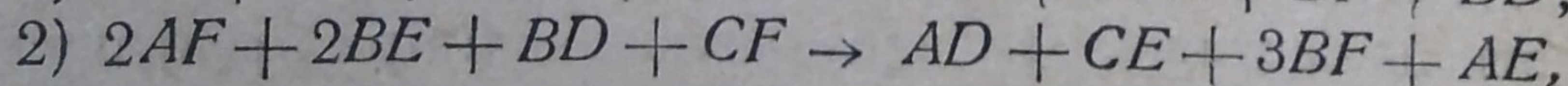
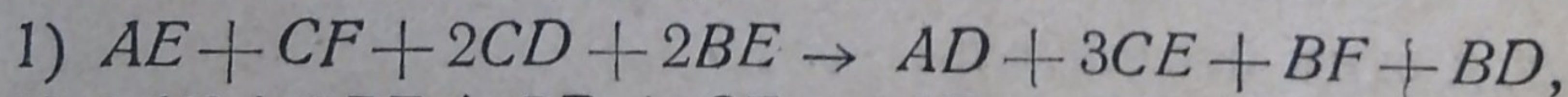
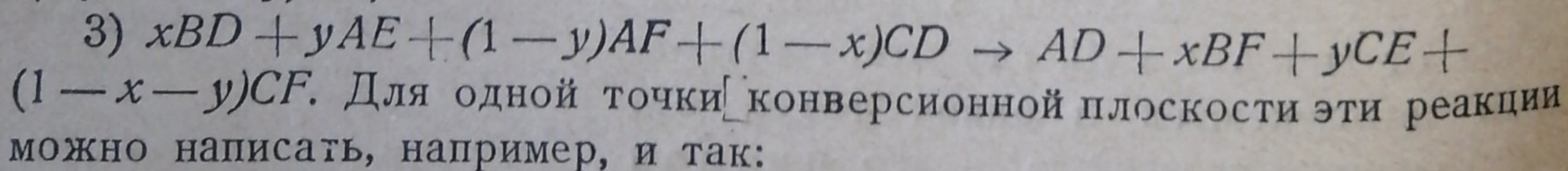
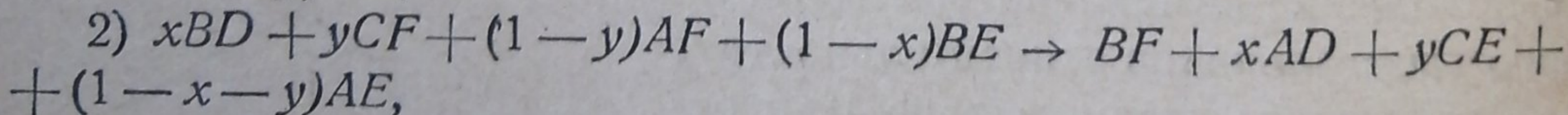
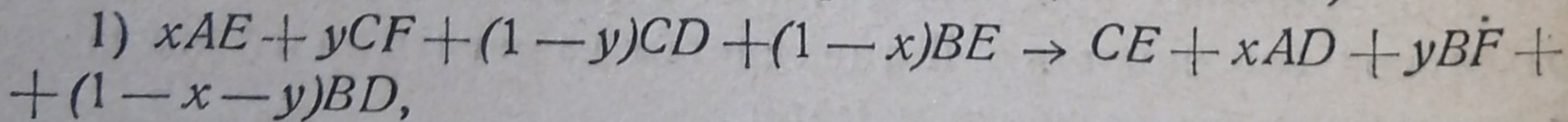


Фиг. 25

Кроме того, здесь также возможна конверсия трех солей в три соли (так как стабильный и метастабильный треугольники пересекаются в одной точке):



Если тип „D“ является стабильным, а „E“ — метастабильным, то все перечисленные выше реакции протекают в обратном направлении, но кроме того мы будем еще иметь реакции превращений „сфеноидов“ (смешанных) в непарные „полупирамиды“ (стабильные):



Мы здесь ограничиваемся рассмотрением реакций, протекающих в точках плоских фигур конверсии. Эти реакции характеризуются тем, что вся метастабильная группа солей, стоящая в левой части уравнения

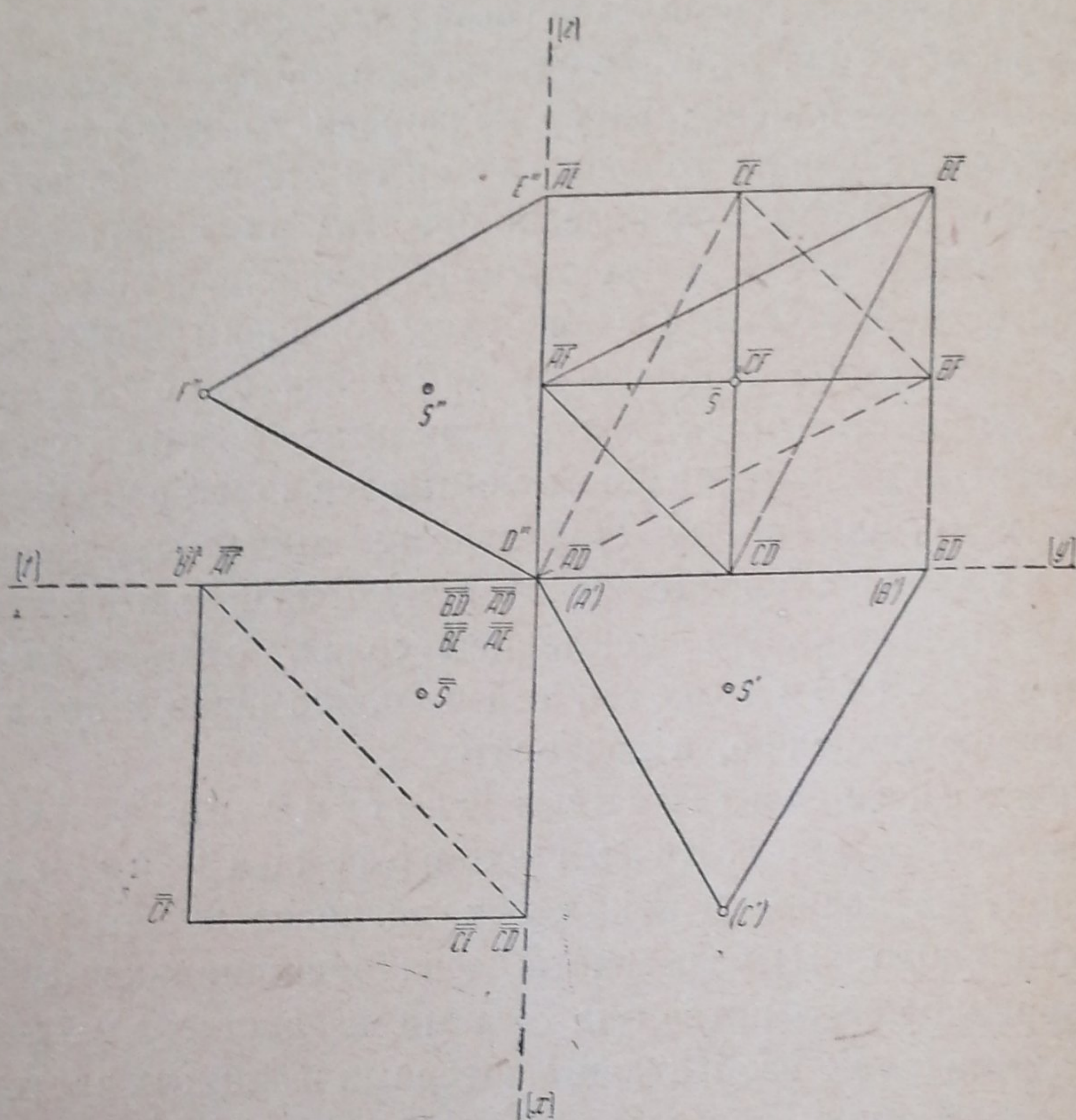
реакции, может быть целиком превращена в стабильную группу, стоящую в правой части уравнения (предполагая, конечно, необратимость реакций); т. е., другими словами, в левой части уравнения присутствуют соли (в соответствующих количествах), которых нет в правой части, и наоборот. Здесь мы имеем поэтому реакции, которые мы называли в статье „О стабильном комплексе взаимных систем“ (1) реакциями полной конверсии. Если же рассматривать произвольные составы солей, лежащие вне плоских фигур конверсии, то эти составы, вообще говоря, могут претерпевать только частичную конверсию, в которой некоторые соли или определенные количества их в реакции не будут принимать участия; в известных случаях, конечно, конверсия вообще невозможна: если исходный состав будет по своим компонентам принадлежать какому-либо стабильному симплексу (отсутствие конверсии). Во всех этих случаях результат реакции определяется принадлежностью рассматриваемого комплекса солей по своему ионному составу к тому или иному стабильному симплексу; при этом, чем больше исходный симплекс,¹ к которому принадлежит данный состав, получаемый произвольным сочетанием солей, отличается по своим компонентам от стабильного, тем большее число солей в нем будет подвержено превращению, и наоборот.

Изображение диаграммы системы из девяти солей при помощи ортогональных проекций на плоскости.

В заключение коснемся некоторых вопросов изображения на плоскости правильного четырехмерного девятивершинника (Simplex-9-Corner), изображающего пятерную взаимную систему из девяти солей. В статье „О методах изображения пятерных взаимных систем“ (2) были описаны следующие методы изображения этой фигуры: 1) метод параллельных проекций на плоскости, определяемые парой ребер фигуры (а также проекции в одну из внешних трехгранных призм), и 2) метод нормального проектирования фигуры в одну из внешних трехгранных призм, с последующим изображением полученной трехмерной диаграммы на плоскости; там же было указано на возможность построения гиперэлюры нашей фигуры соположением (в одном пространстве) нормальных проекций ее в две трехгранные призмы, пространства которых взаимно перпендикулярны. Последний метод позволяет, вообще говоря, получить наиболее наглядное изображение, охватывающее всю фигуру в целом и отражающее все четыре координаты изображаемых точек. Для получения изображения такого соположения двух трехмерных проекций в плоскости чертежа можно воспользоваться обычным методом ортогональных проекций точек четырехмерного пространства, изложенным у Schoute (7). Соединяя наше изображение

¹ Мы предполагаем, что пятерные составы представляют в общем случае сочетания из каких-либо пяти солей.

с системой четырех взаимно перпендикулярных осей координат, применяемых в методе Schoute, мы получаем возможность легко разрешать различные задачи топологического или метрического характера, могущие встретиться при изучении диаграммы системы из девяти солей,¹ причем правильность изображаемой фигуры может быть полностью



Фиг. 26

сохранена. В самом деле, в системе четырех взаимно перпендикулярных осей координат (x) , (y) , (z) , (t) (фиг. 26) попарно взятые координатные пространства взаимно перпендикулярны и пересекаются по одной из координатных плоскостей; так, например, пространства (xyz) и (yzt) пересекаются по плоскости (yz) . Если мы совместим взаимно перпендикулярные пространства двух призм, в которые мы проектировали

¹ Многие задачи метрического характера при пользовании прямоугольной системой координат разрешаются гораздо проще, чем при употреблении косоугольной системы координат; кроме того, начертательная геометрия ортогональных проекций точек четырехмерного пространства, определяемых системой четырех взаимно перпендикулярных осей координат, в настоящее время разработана уже достаточно подробно, а потому легко может быть применена для решения целого ряда вопросов. Кроме цитированной работы Schoute (7) здесь можно отметить, например, работы L. Eckhart'a (8) и (9). О применении метода ортогональных проекций к изображению химических диаграмм см. в статье Н. Е. Воеке (10), где рассматриваются и некоторые геометрические задачи, представляющие интерес для химика и минералога.

точки четырехмерной фигуры с двумя взаимно перпендикулярными координатными пространствами, то тем самым получим возможность изобразить нашу фигуру в системе четырех взаимно перпендикулярных осей координат по методу Schoute. На фиг. 26 мы предполагаем, что речь идет о призмах ABC/DE и AB/DEF , взаимно перпендикулярные пространства которых мы совмещаем с координатными пространствами (xyz) и (yzt) , причем вершину AD помещаем в начало координат, а плоскость пересечения пространств обеих призм (квадрат $AE—BE—AD—BD$) совмещаем с координатной плоскостью (yz) так, чтобы ребро $AD—BD$ совпало с осью (y) , а ребро $AD—AE$ — с осью (z) . Тогда плоскость треугольника $AD—BD—CD$ совпадает с координатной плоскостью (xy) , а плоскость треугольника $AD—AE—AF$ совпадает с координатной плоскостью (zt) (плоскости обоих треугольников, а равно и обеих координатных плоскостей, как мы знаем, вполне перпендикулярны друг другу). Первые изображения¹ вершин треугольника $AE—BE—CE$ совпадут соответственно с вершинами треугольника $AD—BD—CD$ на плоскости (xy) , так как они расположены на перпендикулярах, восставленных [в пространстве (xyz)] к плоскости (xy) в точках AD , BD и CD [вторые изображения AE , BE и CE совпадают с точкой AE на оси (z)]. Равным образом вторые изображения точек BE , BF и BD совпадут соответственно с точками AE , AF и AD на плоскости (zt) , так как они расположены на перпендикулярах восставленных [в пространстве (yzt)] к плоскости (zt) в точках AE , AF и AD [первые изображения рассматриваемых точек совпадут с первым изображением точки BD на оси (y)]. Для того чтобы решить вопрос об изображениях вершины CF , вспомним, что эта вершина расположена на ребре $CF—CD$, т. е. на прямой, проведенной из точки CD (второе изображение которой совпадает с AD) параллельно ребру $AF—AD$: первое изображение прямой $CF—CD$ совпадает с первым изображением точки CD , а второе изображение со вторым изображением ребра $AF—AD$; поэтому первое изображение точки CF совпадает с точкой CD , второе — с точкой AF , а дополнительное окажется в центре квадрата $AE—BE—AD—BD$. Все девять вершин фигуры имеют отдельные изображения на плоскости (yz) , являющейся плоскостью пересечения двух взаимно перпендикулярных пространств призм ABC/DE и AB/DEF или (xyz) и (yzt) . Проекция фигуры на плоскость (xy) передает соотношения концентраций катионов A , B и C , а проекция на плоскость (zt) — соотношения концентраций анионов D , E и F для любого изображаемого состава. Мы таким образом имеем изображение на плоскости чертежа гиперэпюры нашей фигуры. Фиг. 26 содержит кроме первого дополнительного изображения фигуры [на плоскости (yz)] еще второе допол-

¹ Согласно Eckhart'у (8), (9), мы называем изображения на плоскости (xy) первыми (значек'), на плоскости (zt) — вторыми (значек"), а на плоскости (yz) — дополнительными (значек-).

нительное изображение (значек⁼) на плоскости (xt) , построение которого, вообще говоря, может быть опущено.

Описанное изображение фигуры при помощи прямоугольной системы координат позволяет, как мы упоминали, легко решать различные геометрические задачи; для откладывания же концентраций при изображении составов солей остается в силе система осей координат, образуемых ребрами фигуры, которые исходят из вершины, принятой за начало координат.¹ Так, если дан какой-либо состав $a + b + c = \text{const.}$ и $d + e + f = \text{const.}$ (a, b, c, d, e, f — соответственно количеству ионов A, B, C, D, E , и F), то для получения его первого изображения откладываем от начала координат (AD) по направлениям двух ребер треугольника $A' - B' - C'$ [плоскость (xy)] концентрации b и c (a определяется по разности), а для получения его второго изображения откладываем от того же начала по направлениям двух ребер треугольника $D'' - E'' - F''$ [плоскость (zt)] концентрации e и f (d определяется по разности). Дополнительное изображение [плоскость (yz)] находится простым проведением параллелей к осям $(x) - (z)$ и $[y] - [t]$ до их взаимного пересечения. Дополнительное изображение точки данного состава может быть получено и самостоятельным откладыванием концентраций на плоскости (yz) , при этом только нужно принять во внимание, что одни концентрации (в нашем случае b и c) откладываются в нормальном масштабе, а другие (e и f) — в половинном. Последнее обстоятельство стоит в связи с тем, что при ортогональном проектировании девятивершинника некоторые ребра его изображаются в половинном размере (2).

На фиг. 26 мы находим изображения стабильного и метастабильного треугольников для взаимных систем III типа ($"D" \rightarrow "E"$), согласно фиг. 10 и 11, а также изображения точки пересечения плоскостей обоих треугольников (S).²

Выводы

1. Рассмотрен стабильный комплекс пятерных взаимных систем из девяти солей с точки зрения геометрической структуры комплекса, общих термохимических соотношений в нем и типов реакций обменного разложения, связанных с комплексом.

2. Исследование вариантов расположения диагоналей, лежащих в основе секущего геометрического комплекса диаграммы системы, обнаруживает наличие пяти возможных типов секущего комплекса

¹ Можно, вообще говоря, и для откладывания концентраций пользоваться системой прямоугольных осей, но тогда откладываемые концентрации придется всякий раз умножать на соответствующие поправочные множители.

² Первые изображения обоих треугольников совпадают с треугольником $A' - B' - C'$, на плоскости (xy) , а вторые — с треугольником $D'' - E'' - F''$ на плоскости (zt) .

с характерной для каждого типа геометрической структурой (типы "А", "В", "С", "D" и "E") (фиг. 7—11).

3. Во всех типах секущий комплекс образован шестью тетраэдрами и делит диаграмму системы на шесть ячеек-пентатопов. Тетраэдры комплекса имеются двух видов: сфеноиды и половинки четырехгранных пирамид (фиг. 5 и 6); сфеноиды отделяют всегда вершины, лишенные диагоналей (свободные вершины) от остальной части диаграммы; полупирамиды могут слагаться по две в одну пирамиду или же оставаться непарными. Пространства всех пирамид и непарных полупирамид образуют общий пучок (из трех или двух пространств), имеющий в качестве осевой плоскости треугольник, построенный из трех заданных диагоналей. Число сфеноидов в различных типах варьирует от 0 до 3, число полупирамид—от 3 до 6. В связи со сказанным пентатопы встречаются также двух видов: пентатопы, отделяемые друг от друга только полупирамидами, группируются вокруг упомянутого пучка пространств (числом от 3 до 6), причем в состав каждого из них обязательно входит треугольник из трех диагоналей (эти пентатопы образуют замкнутые циклы в комплексе пентатопов); другие пентатопы (числом от 0 до 3) отделяются от остальной части диаграммы посредством сфеноидов и заключают в себе всегда свободную вершину фигуры (эти пентатопы образуют боковые ветви в комплексе пентатопов) (фиг. 12).

4. Комплекс типа "А" характеризуется наличием двух сфеноидов и четырех полупирамид, из которых две образуют одну пирамиду, а две являются непарными (фиг. 7).

В типе "В" имеется один сфеноид и пять полупирамид, из которых четыре слагаются в две пирамиды, а одна является непарной (фиг. 8).

В типе "С" имеется два сфеноида и четыре полупирамиды, слагающиеся в две пирамиды (фиг. 9).

В типе "D" присутствуют три сфеноида и три непарных полупирамиды (фиг. 10).

Наконец, тип "E" характеризуется наличием шести полупирамид, слагающихся в три пирамиды (фиг. 11).

5. Любой из пяти описанных типов может изображать как стабильный, так и метастабильный комплекс. При этом, однако, типы "А" и "В" являются взаимно обратными, т. е. если стабильный комплекс какой-либо системы принадлежит к типу "А", то метастабильный комплекс будет всегда принадлежать к типу "В", и наоборот. Равным образом взаимно обратными являются типы "D" и "E". В типе же "С" стабильный и метастабильный комплексы (взятые в целом) имеют одинаковую геометрическую структуру.

6. В связи со сказанным в п. 5, в системах из девяти солей теоретически возможны три особых термохимических типа.

Тип I („A“ \rightleftharpoons „B“) характеризуется наличием четырех стабильных диагоналей I ступени, двух диагоналей II ступени, двух диагоналей III ступени и одной диагонали IV ступени.

Тип II („C“ \rightleftharpoons „C“) характеризуется четырьмя диагоналями I ступени, четырьмя—II ступени и одной—IV ступени.

В типе III („D“ \rightleftharpoons „E“) имеется шесть диагоналей I ступени и три—II ступени, причем тепловые эффекты реакций (или соответственно максимальные работы) для последних выражаются двойко, как функции эффектов для диагоналей I ступени. Эффекты для шести диагоналей I ступени III типа связаны условием, чтобы разности трех определенных пар эффектов были равны друг другу.

7. Приведены примеры условных стабильных комплексов, определяемых на основании теплот образования солей, для восьми систем:

- | | |
|---|--|
| 1) Ca, Tl, Na Cl, SO ₄ NO ₃ ; | 2) Pb, Fl, Ag I, NO ₃ , SO ₄ ; |
| 3) Na, Mg, Ba F, Br, SO ₄ ; | 4) H, Na, K OH, Cl, F; |
| 5) Li, Na, K Cl, Br, I; | 6) Na, K, Ca F, Cl SO ₄ ; |
| 7) Na, Mg, Al Cl, Br, J; | 8) Ca, Sr, Ba Cl, Br, J. |

Комплексы перечисленных систем относятся к геометрическим типам „A“, „B“ и „C“ и термохимическим типам I и II (фиг. 13—20).

8. При рассмотрении отдельных трехмерных фигур стабильного и метастабильного комплексов обнаруживается, что со стабильным сфеноидом пересекается по плоскости, определяемой центральными точками диагоналей (плоскость конверсии), метастабильная пирамида, а со стабильной пирамидой — метастабильный сфеноид. Следовательно, в отличие от систем из восьми солей, пересекающиеся фигуры здесь геометрически различны. Всякая пара пересекающихся фигур, как и в случае системы из восьми солей, изображает особую сложную реакцию превращения метастабильной группы солей в стабильную; однако каждая пирамида состоит из двух самостоятельных половинок, вследствие чего основным типом сложной конверсии здесь будет превращение „полупирамиды“ в „сфеноид“, или наоборот; две половинки пирамиды при этом связаны с одним и тем же сфеноидом. Плоскость конверсии при пересечении пирамиды со сфеноидом представляет собой квадрат, который делится по диагонали на два самостоятельных треугольника конверсии. В случае непарных полупирамид, последние пересекаются также со сфеноидами, но сфеноиды эти построены из диагоналей двух родов (стабильных и метастабильных). Во всех случаях реакции сложной конверсии можно наглядно изобразить посредством особой диаграммы, проектируя стабильные и метастабильные фигуры на плоскость конверсии (фиг. 21, 23 и 25).

9. В диаграмме каждой системы из девяти солей присутствует всегда один стабильный треугольник, образованный тремя стабильными диагоналями, и один метастабильный треугольник, образованный тремя

метастабильными диагоналями. Плоскости обоих треугольников пересекаются либо в одной точке (типы „А“, „В“, „D“ и „E“), либо по прямой (тип „G“). В первом случае в системе возможна реакция превращения трех солей метастабильного треугольника в три соли стабильного треугольника.

10. Описан метод изображения четырехмерного правильного девятивершинника, изображающего взаимную систему из девяти солей, на плоскости посредством ортогонального проектирования (фиг. 26).

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радищев В. П., О стабильном комплексе взаимных систем. Изв. Сектора физ. хим. анализа, IX, 1936.
2. Радищев В. П., О методах изображений пяттерных взаимных систем, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, IX, 1936.
3. Sommerville D. M. Y., An introduction to the geometrie of Ndimensions, London, 1929.
4. Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, 1928.
5. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф., Равновесие взаимной системы NaCl — MgSO_4 в применении к природным рассолам, Изв. Ин. физ.-хим. анал., I, 1919 и сборник „Карабугаз и его промышл. значение“, Ленинград, 1930.
6. Бергман А. Г., О сложных взаимных системах высшего порядка, Ж. Общ. хим. V, в. 3, 1935.
7. Schoute P. H., Mehrdimensionale Geometrie, I. Leipzig, 1902.
8. Eckhart L., Konstruktive Abbildungsverfahren, Wien, 1926.
9. Eckhart L., Der vierdimensionale Raum, Leipzig u. Berlin, 1929.
10. Boeke H. E., Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie auf chemisch-mineralogische Fragen, N. Jahrb. f. Miner. usw., II., 109—148, 1916.

V. RADIŠCEV. ÜBER WECHSELSEITIGE ZERSETZUNG IN ABWESENHEIT DES LÖSUNGSMITTELS

XXXII. Über den stabilen Komplex reziproker Fünfstoffsysteme (reziproker-Salzgruppe) aus 9 Salzen

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es ist ein stabiler Komplex reziproker Fünfstoffsysteme vom Standpunkt der geometrischen Struktur des Komplexes, der darin obwaltenden allgemeinen thermochemischen Beziehungsverhältnisse und der mit dem Komplex verknüpften Typen der Umsatzreaktionen behandelt worden.

2. Die Untersuchung verschiedener Varianten, die sich in der Lage der Diagonalen feststellen lassen, welche einem schneidenden geometrischen Komplex im vierdimensionalen Diagramm des Systems zugrunde liegt, zeigt, dass fünf Typen schneidender Komplexe mit einer für jeden Typ

charakteristischen Struktur möglich sind (Typen „A“, „B“, „C“, „D“ s. Abb. 7—11).

3. Bei sämtlichen Typen ist der schneidende Komplex durch sechs Tetraeder gebildet und teilt das Diagramm des Systems in sechs Pentatopen-Zellen. Die Tetraeder des Komplexes sind zweierlei Art: Sphenoide und Hälften vierseitiger Pyramiden (s. Abb. 5 und 6); die Sphenoide trennen stets die diagonalfreien Spitzen (die „freien“ Spitzen) vom übrigen Teil des Diagramms ab; die Halbpymiden können sich je zwei zu einer Vollpyramide zusammensetzen, oder aber ungepaart verbleiben. Die Räume sämtlicher Vollpyramiden und ungepaarter Halbpymiden bilden einen gemeinsamen Bündel (aus drei oder zwei Räumen), welcher als Achse-Ebene ein aus drei aufgegebenen Diagonalen konstruiertes Dreieck aufweist. Die Anzahl der Sphenoide schwankt in verschiedenen Typen zwischen 0 und 3, die Anzahl der Halbpymiden zwischen 3 und 6. Im Anschluss hierantreten die Pentatopen ebenfalls in zwei Arten auf: die durch Halbpymiden von einander getrennten Pentatopen ordnen sich rings um den erwähnten Raumbündel an (3 bis 6 an der Zahl) wobei in einem jeden von ihnen ein Dreieck aus drei Diagonalen unbedingt enthalten ist (diese Pentatopen bilden geschlossene Zyklen im Pentatopenkomplex; die anderen Pentatopen (0 bis 3 an der Zahl) sind vom übrigen Teil des Diagramms durch Sphenoide getrennt und haben stets eine „freie“ Spitze der Figur (diese Pentatopen bilden seitliche Abzweigungen des Pentatopenkomplex, s. Abb. 12).

4. Der Komplextyp „A“ ist durch zwei Sphenoide und vier Halbpymiden gekennzeichnet, von denen zwei eine Vollpyramide bilden, während die beiden anderen ungepaart verbleiben (Abb. 7).

Der Typ „B“ weist ein Sphenoid und fünf Halbpymiden auf, von denen vier sich zu zwei Vollpyramiden zusammensetzen und eine ungepaart verbleibt (Abb. 8).

Im Typ „C“ sind zwei Sphenoide und vier Halbpymiden enthalten, die sich zu zwei Vollpyramiden zusammensetzen (Abb. 9).

Im Typ „D“ sind drei Sphenoide und drei ungepaarte Halbpymiden enthalten (Abb. 10).

Der Typ „E“ endlich ist durch sechs Halbpymiden gekennzeichnet, die sich zu drei Vollpyramiden zusammensetzen (Abb. 11).

5. Ein jeder der beschriebenen fünf Typen vermag sowohl einen stabilen, als auch einen metastabilen Komplex darzustellen. Doch verhalten sich hierbei die Typen „A“ und „B“ zu einander wie gegenseitig-reziproke Komplexe, d. h. gehört der stabile Komplex irgendeines Systems zum Typ „A“, so wird der metastabile Komplex stets zum Typ „B“ gehören, und umgekehrt. Gegenseitig—reziprok verhalten sich zu einander auch die Typen „D“ und „E“. Dagegen ist im Typ „C“ dem stabilen und metastabilen Komplex (als Ganzes genommen) eine gleiche geometrische Struktur eigen.

6. Im Anschluss an das im P. 5 Ausgeführte sind in Systemen aus neun Salzen drei besondere thermochemische Typen theoretisch möglich.

Typ I („A \rightleftharpoons B“) ist durch vier stabile Diagonalen erster Stufe, zwei Diagonalen zweiter Stufe, zwei Diagonalen dritter Stufe und eine Diagonale vierter Stufe gekennzeichnet.

Typ II („C \rightleftharpoons C“) ist durch vier Diagonalen erster Stufe, vier Diagonalen zweiter Stufe und durch eine Diagonale vierter Stufe gekennzeichnet.

Im Typ III („D \rightleftharpoons E“) sind sechs Diagonalen erster Stufe und drei zweiter Stufe enthalten, wobei die Wärmetönungen der Reaktionen (bzw. die entsprechenden maximalen Arbeiten) sich auf zweierlei Weise als Funktionen der Tönungen für die Diagonalen erster Stufe ausdrücken lassen. Die Wärmetönungen für die sechs Diagonalen erster Stufe im Typ III sind durch die Bedingung miteinander verbunden, dass die Differenzen zwischen drei bestimmten Wärmetönungspaaren einander gleich sind.

7. Es werden auf Grund der Bildungswärmen der Salze folgende acht Beispiele für bedingte stabile Komplexe angeführt.

- | | |
|---|--|
| 1) Ca, Tl, Na Cl, SO ₄ , NO ₃ | 2) Pl, Tl, Ag J, NO ₃ , SO ₄ ; |
| 3) Na, Mg, Ba F, Br, SO ₄ | 4) H, Na, K OH, F, Cl; |
| 5) Li, Na, K Cl, Br, J, | 6) Na, K, Ca F, Cl, SO ₄ ; |
| 7) Na, Mg, Al Cl, Br, J | 8) Ca, Sr, Br Cl, Br, J. |

Die Komplexe der angeführten Systeme gehören zu den geometrischen Typen „A“, „B“ und „C“ und den thermochemischen Typen I (s. Abb. 13—20).

8. Bei Betrachtung der einzelnen dreidimensionalen Figuren des stabilen und metastabilen Komplexes zeigt es sich, dass sich mit den stabilen Sphenoid die metastabile Pyramide in einer Ebene schneidet, die durch die zentralen Punkte der Diagonalen bestimmt ist (der Konversionsebene), mit der stabilen Pyramide dagegen das metastabile Sphenoid. Folglich sind hier, im Gegensatz zum System aus acht Salzen, die sich schneidenden Figuren geometrisch verschieden. Ein jedes Paar sich schneidender Figuren stellt, ebenso wie im Falle des Systems aus acht Salzen, eine besondere komplizierte Reaktion dar und zwar die einer Umwandlung der metastabilen Salzgruppe in eine stabile. Nun besteht aber jede Pyramide aus zwei selbständigen Hälften, daher wird hier als Grundtyp der komplizierten Konversion eine Umwandlung der „Halbpyramide“ in ein „Sphenoid“ sein oder umgekehrt, zwei Pyramidenhälften sind hierbei mit ein und demselben Sphenoid verbunden. Die Konversionsebene stellt beim Schneiden der Pyramide durch ein Sphenoid ein Quadrat dar, welches sich längs der Diagonale in zwei selbständige Konversionsdreiecke teilen lässt. Bei ungepaarten Halbpyramiden schneiden sich diese ebenfalls mit den Sphenoiden, nur sind diese Sphenoiden aus zweierlei Diagonalen (stabilen und metastabilen) aufgebaut. In allen

Fällen lassen sich die komplizierten Konversionsreaktionen durch ein besonderes Diagramm veranschaulichen, indem man die stabilen und metastabilen Figuren auf die Konversionsebene projiziert (s. Abb. 21, 23 und 25).

9. Ein jedes System aus neun Salzen weist in seinem Diagramm stets ein stabiles Dreieck (welches aus drei stabilen Diagonalen gebildet ist) und ein metastabiles Dreieck auf (gebildet aus drei metastabilen Diagonalen). Die Ebene beider Dreiecke schneidet sich entweder in einem Punkte (Typen „A“, „B“, „D“ und „E“) oder längs einer Geraden (Typ „C“). Im ersten Falle ist im System eine Umwandlung dreier Salze des metastabilen Dreiecks in drei Salze des stabilen möglich.

10. Es wird eine Darstellungsmethode eines die Veranschaulichung eines reziproken Systems aus neun Salzen bezweckenden vierdimensionalen, regelmässigen „Simplex — 9 — corypha“ beschrieben, ausgeführt auf einer Ebene mittels orthogonaler Projizierung (s. Abb. 26).

В. И. НИКОЛАЕВ, А. Г. КОГАН и Г. Ф. ОГОРОДНИКОВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ
НАТРИЯ, КАЛИЯ И МАГНИЯ

Работа посвящена исследованию теплоемкости растворов, построению ряда равновесных диаграмм: состав — теплоемкость. Изучена четверная система состояния из трех солей с одним общим анионом: $\text{NaCl}—\text{KCl}—\text{MgCl}_2\text{H}_2\text{O}$ со входящими в нее тройными и двойными системами. Наибольшее понижение теплоемкости в бинарных системах отмечается для хлористого магния, наименьшее — для хлористого натрия. Во всех тройных системах, как и в четверной, наблюдается взаимодействие положительного влияния хлористого натрия и отрицательного — хлористого калия и хлористого магния на величину теплоемкости раствора. В слабых концентрациях растворов NaCl , KCl и MgCl_2 наблюдается пропорциональность между концентрацией и понижением величины теплоемкости раствора (закон Рауля). Минимумом теплоемкости обладает эвтоника. Изучение систем, содержащих хлориды натрия, калия и магния приводит к признанию наличия в растворах водносолевых комплексов различающихся по виду изокалор-изотерм.

Среди свойств химических соединений, изучаемых при физико-химическом анализе равновесных систем, до последнего времени мы не встречаем свойства — теплоемкости. Правда Н. К. Воскресенская, выполнившая недавно по предложению одного из нас (В. И.) работу по изучению теплот нейтрализации сильной кислоты (азотной) сильным основанием (едким кали), по необходимости производила определения и теплоемкости растворов различных концентраций.¹

Мы сделали теплоемкость растворов предметом специального исследования для построения ряда равновесных диаграмм: состав — теплоемкость.

Для изучения была выбрана четверная система, состоящая из трех солей с одним общим анионом, система $\text{NaCl}—\text{KCl}—\text{MgCl}_2\text{H}_2\text{O}$ со входящими в нее тремя тройными и тремя двойными системами.

Как известно, равновесные диаграммы этой системы по растворимости лежат в настоящее время в основе производственных процессов

¹ Работа печатается в Изв. Сектора физико-химического анализа, т. 9.
ИМЕН; Серия химическая, № 4

при эксплуатации соликамского калия и магния и будут еще служить путеводной звездой при получении калия и магния в других местах нашего Союза, по всем признакам в Урало-Эмбенском районе, Илецкой защите и др.

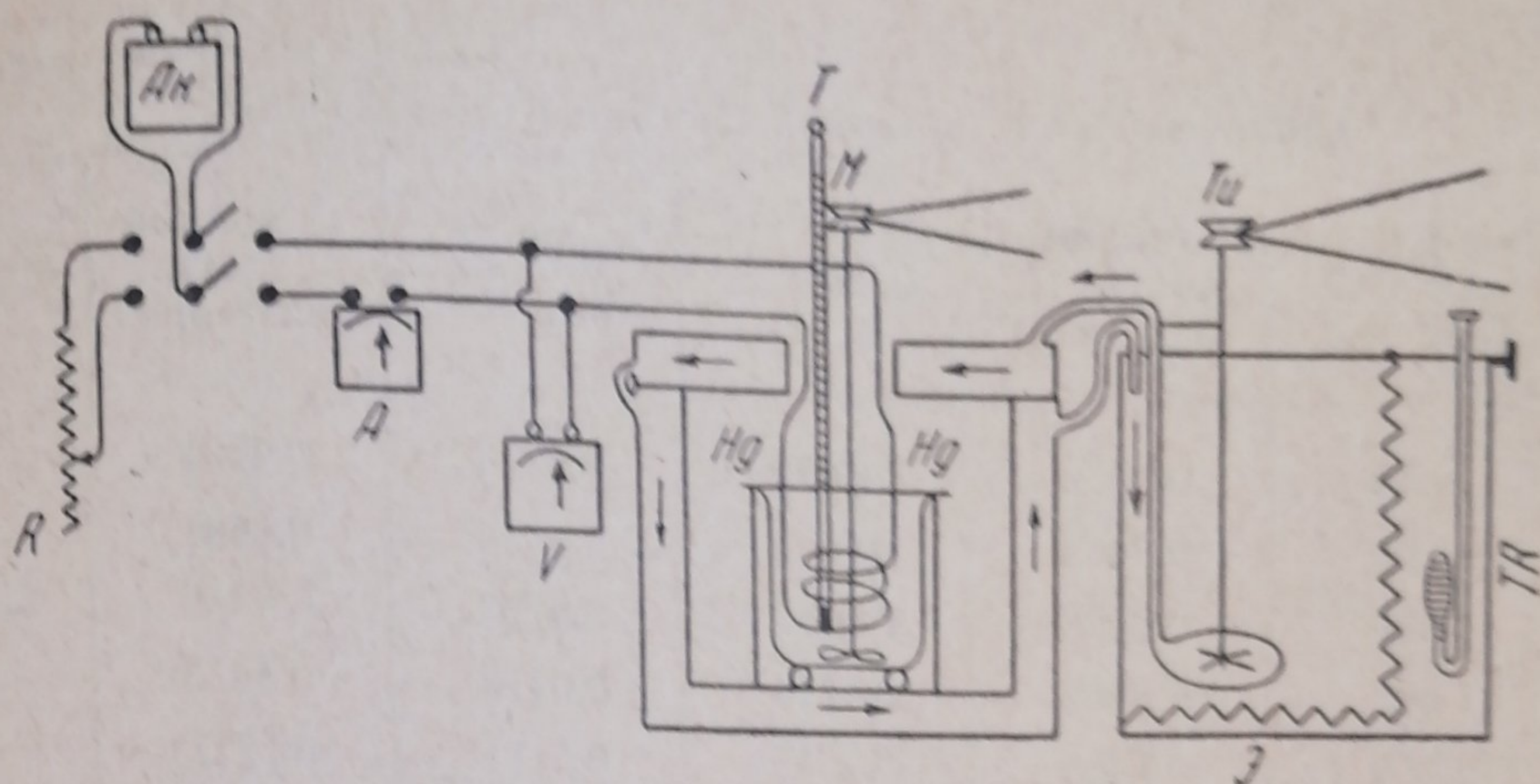
Мы надеемся, что и наши диаграммы не останутся без влияния на производственные процессы, связанные с получением калия и магния.

Методика исследования

Определения теплостойкостей растворов велись нами при изотермических условиях (25°) в специально сооруженном термостате-калориметре типа, выработанного покойным проф. М. С. Вревским (1). Прибор в существенном состоял из трех частей: водяного термостата с погруженной в него турбинкой, перекачивавшей воду при заданной температуре в собственно калориметр, латунный цилиндр, хорошо оббитый войлоком для устранения теплоотдачи и сверху прикрываемый раздвижной полый крышкой, также изолированной войлоком, в котором (как и в самом калориметре) циркулировала вода термостата. Внутри калориметра на пробках помещался стеклянный стакан с водой или раствором; в стакан погружалась (через отверстие в крышке калориметра) система из ртутного нагревателя (ртуть в стеклянном капилляре спиральной формы), термометра Бекмана (вначале Бодена) и стеклянной мешалки. Третью часть установки представляла система из аккумулятора (4 вольта), соединявшегося проводами через ключ с электроизмерительными приборами: амперметром и вольтметром фирмы Гартмана и Брауна, позволявшими отсчитывать сотые доли вольта и ампера.

По установлении теплового равновесия в термостате и калориметре перед началом опыта аккумулятор соединялся на 5 мин. с движковым реостатом при помощи перекидного ключа. Вводилось сопротивление, близкое к сопротивлению главной цепи. Это делалось для выравнивания в цепи силы тока и напряжения; вследствие взятия большой силы тока (4—6 ампер) аккумулятор поляризуется, и напряжение его при работе падает; кроме того, вследствие заметного разогревания аккумулятора при начале включения тока внутреннее сопротивление его уменьшается, сила же тока возрастает.

Прилагаемая схема установки (фиг. 1) иллюстрирует сказанное. Не вдаваясь в подробности описания известного хода опыта, скажем лишь, что поправка на потерю теплоты при испарении раствора по формуле Реньо-Пфаундлера сводилась к очень малой величине (несколько тысячных долей градуса при поднятии температуры на $1\frac{1}{2}$ — 2°) когда поверхность раствора покрывалась пленкой от двух—трех капель керосина (2).



Фиг. 1. Ак — аккумулятор, R — реостат, A — амперметр, V — вольтметр, T — термометр, M — мешалка, Hg — ртутный нагреватель, Tu — турбинка, Э — электронагреватель, TR — терморегулятор

Расчет теплоемкости производился по известной формуле:

$$C = \frac{\left(\frac{0.239 \times E \times I \times S}{t_2 - t_1 + \Delta t} - K \right)}{P},$$

где

E — напряжение тока;

I — сила тока;

S — время пропускания тока;

t_2 — максимальная наблюдаемая температура при опыте;

t_1 — температура в момент включения тока;

Δt — температурная поправка на излучение;

K — водяное число калориметра (в калориях);

P — вес раствора (в граммах).

Теплоемкость бинарных систем

1) NaCl — H₂O;

2) KCl — H₂O;

3) MgCl₂ — H₂O.

Таблица 1

Теплоемкость в бинарной системе NaCl—H₂O (25°)

	Концентрация NaCl (вес %)	Теплоемкость C (средняя)	$0,998-C$	$0,998-C$ концентр. NaCl	Q водной части раствора	$R=C-Q$
1	1.94	0.9760	0.0220	0.0113	0.9786	-0.0026
2	7.02	0.9224	0.0756	0.0106	0.9279	-0.0055
3	14.10	0.8618	0.1362	0.0097	0.8568	+0.0050
4	19.41	0.8221	0.1759	0.0090	0.8043	+0.0180
5	20.04	0.8200	0.1783	0.0087	0.8112	+0.0220
6	25.02	0.7865	0.2115	0.0084	0.7483	+0.0382
7	26.45	0.7810*	0.2170	0.0082	0.7340	+0.0470

* Определяется экстраполяцией.

Таблица 1 (продолжение)

Теплоемкость в бинарной системе $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ (25°)

	Концентрация KCl (вес %)	Теплоемкость C (средняя)	$0,998-C$	$\frac{0,998-C}{\text{конц. KCl}}$	Q водной части раствора	$R = C - Q$
1	0.50	0.9908	0.0072	0.0144	0.9930	-0.0022
2	4.00	0.9468	0.0512	0.0128	0.9581	-0.0113
3	6.08	0.9228	0.0752	0.0123	0.9373	-0.0145
4	15.08	0.8266	0.1714	0.0113	0.8475	-0.0209
5	22.68	0.7465	0.2515	0.0111	0.7717	-0.0252
6	14.52	0.7274	0.2706	0.0111	0.7533	-0.0259
7	26.35	0.7065 *	0.2915	0.0110	0.7350	-0.0295

* Определяется экстраполяцией.

Теплоемкость в бинарной системе $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (25°)

	Концентрация MgCl_2 (вес %)	Теплоемкость C (средняя)	$0,998-C$	$\frac{0,998-C}{\text{конц. MgCl}_2}$	Q водной части раствора	$R = C - Q$
1	2.00	0.9680	0.0300	0.0150	0.9780	-0.0100
2	14.76	0.7943	0.2037	0.0138	0.8507	-0.0564
3	18.05	0.7543	0.2437	0.0135	0.8179	-0.0636
4	21.64	0.7188	0.2792	0.0129	0.7820	-0.0632
5	26.00	0.6802	0.3148	0.0121	0.7385	-0.0583
6	32.30	0.6234	0.3746	0.0116	0.6754	-0.0520
7	35.65	0.6000 *	0.3980	0.0109	0.6422	-0.0470

* Определяется экстраполяцией.

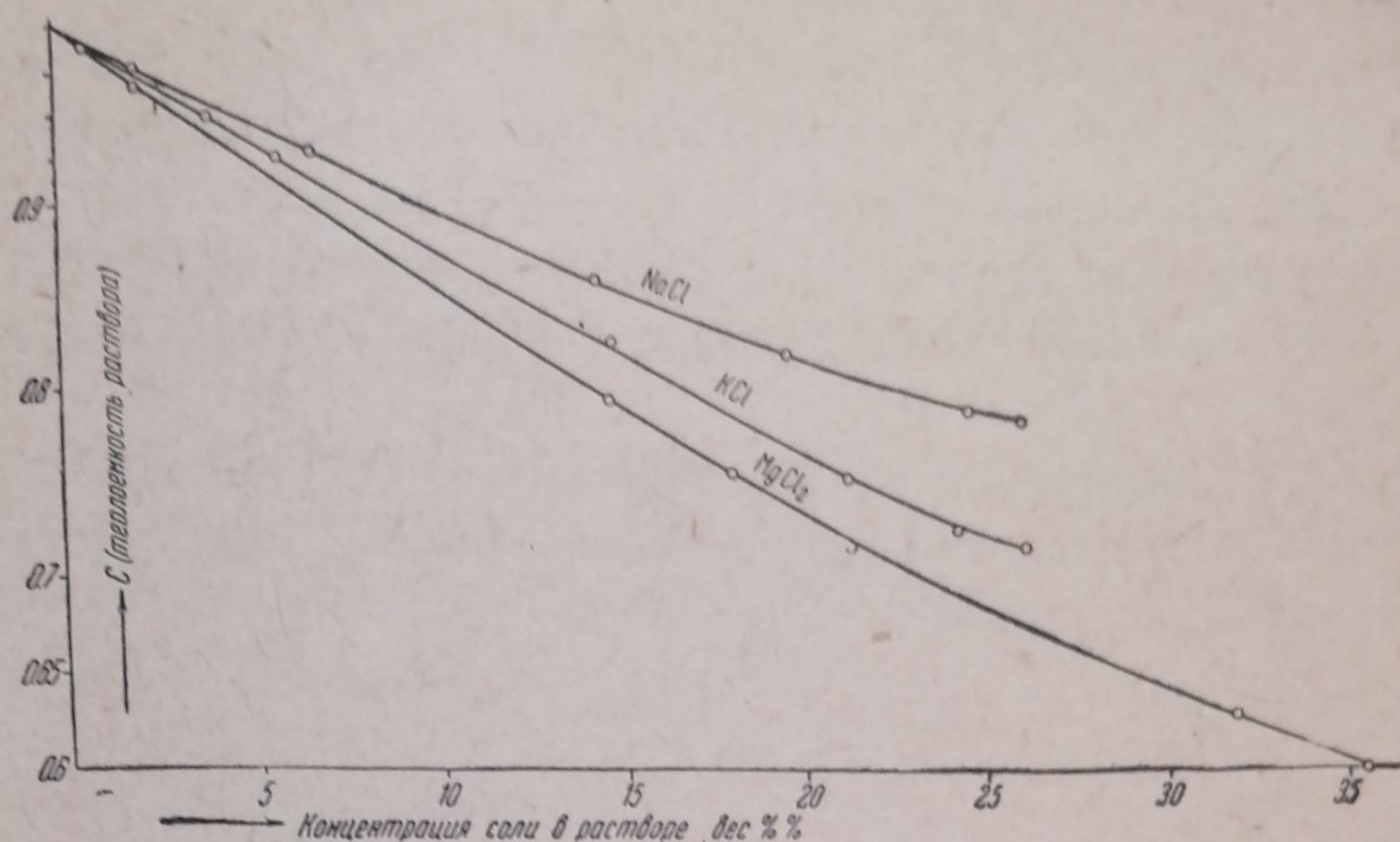
При совместном рассмотрении изменения величины теплоемкости трех указанных систем обнаруживаются следующие особенности в этих системах.

Три изотермы теплоемкости, нанесенные на одну диаграмму состав—теплоемкость (наблюденная) (фиг. 2), исходят из общей вершины, отвечающей теплоемкости чистой воды, принимаемой при 25° равной 0.998.

Мы видим, что при одной и той же концентрации солей понижение величины теплоемкости в наибольшей мере отмечается для растворов MgCl_2 и в наименьшей — для растворов NaCl .

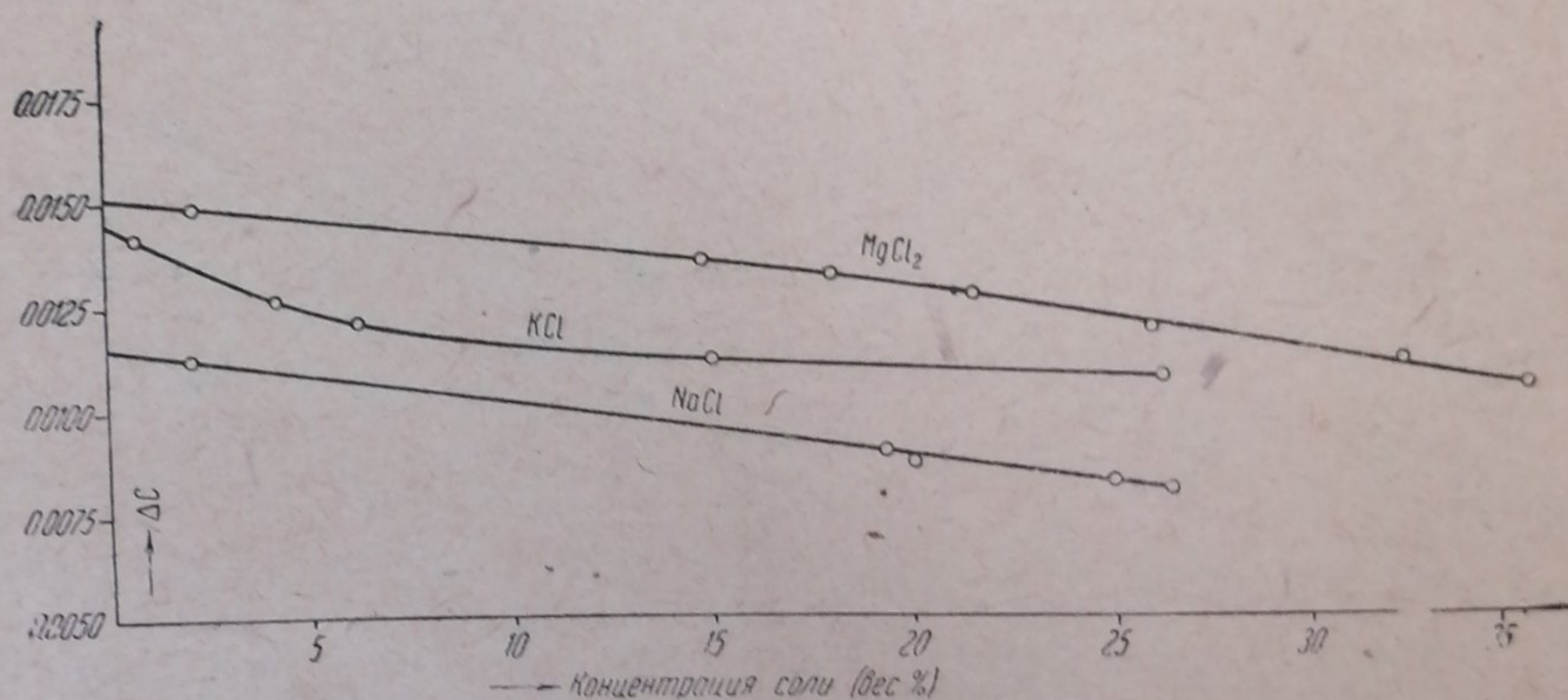
Далее при небольших концентрациях всех солей (не свыше 2—4%) т. е. при начале ход изотерм выражается прямой линией.

Это становится особенно заметным, если мы построим диаграмму фиг. 3) состав— ΔC , разумея под ΔC понижение величины теплоемкости воды, приходящееся на единицу концентрации, т. е. величину



Фиг. 2

$0,998 - C$ Таким образом к начальным, небольшим концентрациям конц. раствора. хлоридов натрия, калия и магния приложим закон Рауля, устанавливающий здесь пропорциональность между концентрацией раствора и величиной понижения теплоемкости.



Фиг. 3. Понижение величины теплоемкости на единицу концентрации

Будущие исследования установят, не представляет ли эта закономерность общее явление для всех солей.

Примечание. Обращает на себя внимание, что величина эта для NaCl изменяется по прямой линии на протяжении всей изотермы.

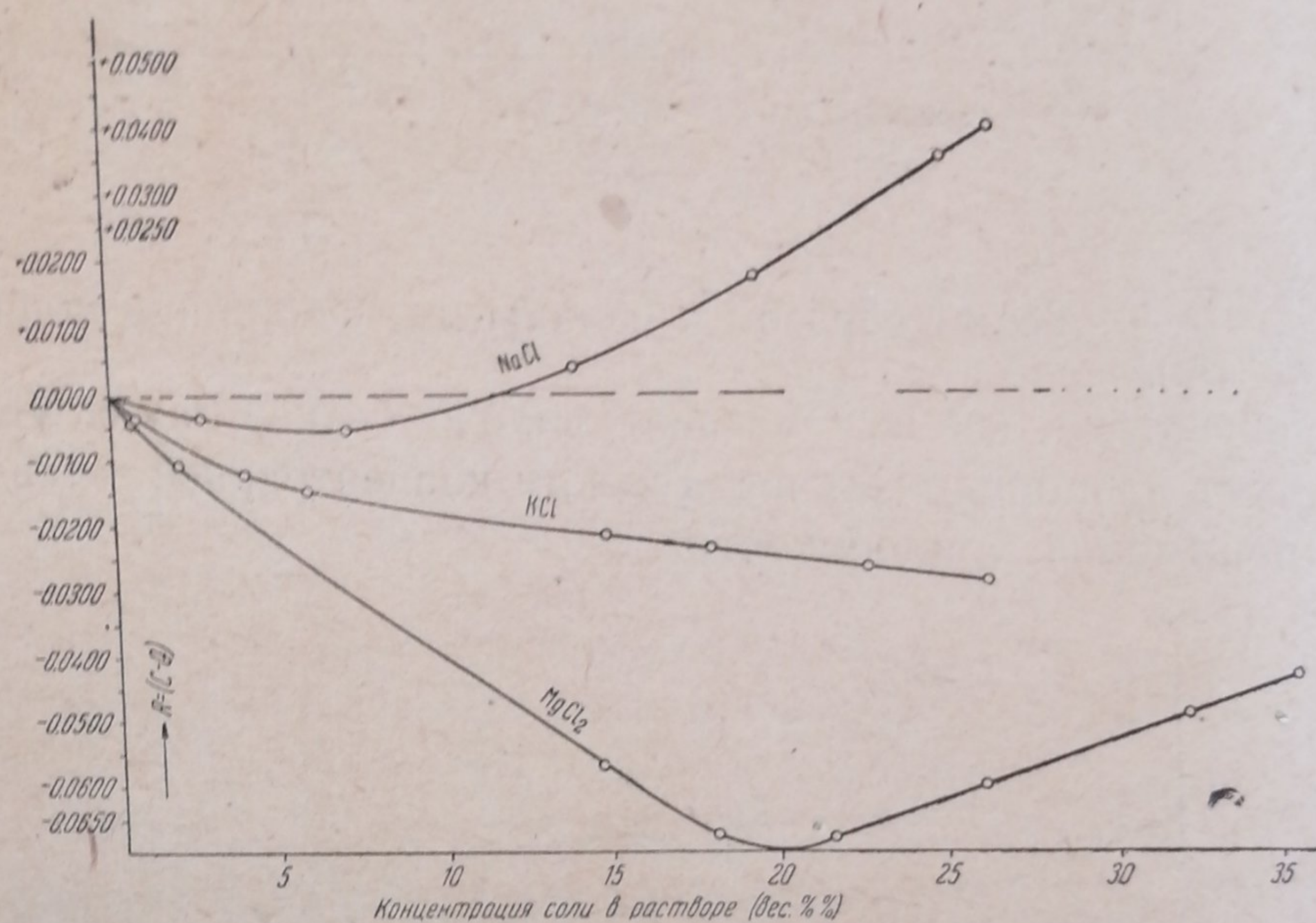
Весьма интересные явления обнаруживаются, если мы проследим зависимость между концентрацией раствора и величиной $(C - Q)$ (фиг. 4).

Величина эта получается, если мы из наблюдаемой величины теплоемкости C вычтем то тепловое количество, которое теоретически рассчитывается на весовую величину воды в 1 г данного раствора.

Здесь обнаруживается, что при малых концентрациях всех трех солей мы имеем отрицательные значения $C - Q$: величина наблюда-

ной теплоемкости меньше того количества теплоты, которое рассчитывается на воду раствора. Вода уже не нагревается так, как если бы она была свободна. Величина $(C - Q)$ для растворов KCl и $MgCl_2$ непрерывно падает; для $MgCl_2$ при концентрации около 20% она достигает минимума, затем возрастает, оставаясь, однако, все время отрицательной.

Интересно, что для $NaCl$ изотерма $(C - Q)$ около 11% $NaCl$ проходит нулевое значение, и далее величины $(C - Q)$ приобретают уже положительное значение.



Фиг. 4

Здесь необходимо отметить, что величины теплоемкостей, определенные нами, обыкновенно несколько больше, чем даваемые рядом более ранних исследователей¹ (данные этих исследователей соединены в таблицу на стр. 304 Справочника физич., химич. и технических величин при Технической энциклопедии, т. 7, изд. 1931 г.).

Так для концентрации $NaCl = 0.66\%$ (mol) в справочнике дается при 20° $c = 4.062$ джоуля, для 30° — $c = 4.063$ джоуля, т. е. для 25° можно считать $C = \frac{4.062}{4.185} = 0.9706$ (cal); у нас же для концентрации 1.94% (вес) $= 0.60\%$ (mol), $C = 0.9760$.

Для концентрации $KCl = 0.99\%$ (mol) дается $C = \frac{3.96}{4.185} = 0.9462$; у нас — для этой концентрации $C = 0.9510$ и т. д.

¹ Thomsen (1871), Winkelmann (1876), Schüller (1871), Marignac (1876), Demoli's (1906), Grober (1908), Bousfield (1911), Randall and Bisson (1920), Richards and Rowe (1920—1921).

Таким образом положительные разницы выражаются несколькими единицами третьего знака, что мы склонны объяснить более совершенной современной методикой определения тепловых эффектов в термостате-калориметре, с меньшей потерей теплоты при радиации. Однако гарантировать четвертый знак после запятой мы все еще не можем.

Что касается теоретических предпосылок наблюдаемых явлений, то здесь необходимо сказать следующее. Факт понижения величины теплоемкости воды при растворении в ней электролитов (солей и кислот) Г. Тамман объяснял (3) повышением внутреннего давления в растворе, происходящим вследствие притяжения между частицами растворителя и растворенного тела.

Конечно, этот фактор играет свою роль в растворах: понижение теплоемкости чистой воды при применениях больших давлений факт установленный. Однако в растворах (особенно крепких) электролитов мы отмечаем такие изменения величины теплоемкости, которые указывают не на простое только распределение частиц растворенного тела между частицами растворителя, но и на химические взаимодействия с водой, протекающие в растворах. Так, фиг. 4 показывает нам, что изменения величины $(C - Q)$ в бинарной системе $MgCl_2 - H_2O$ выражаются сильно вогнутой кривой с резким минимумом около 20% (вес) $MgCl_2$ в растворе.

После этого минимума величина $(C - Q)$ возрастает (хотя и остается еще отрицательной), что можно приписать началу образования в растворе комплексов, отвечающих гидратной форме $MgCl_2 \cdot 6 aq$, степень диссоциации которых уменьшается к хлор-магниевому концу.

Подобным образом кривая изменений $(C - Q)$ в бинарной системе $NaCl - H_2O$, по которой отрицательные величины $(C - Q)$ около 11% (вес) $NaCl$ в растворе заменяются уже положительными и растущими величинами к хлор-натриевому концу, — может говорить нам, что после минимума (около 7% $NaCl$) в растворах идет также образование комплексов, отвечающих, вероятно, бигидратной форме хлористого натрия $NaCl \cdot 2aq$.

Нас не должно особенно удивлять, что в растворах еще обнаруживаются комплексы, отвечающие кристаллогидрату $NaCl \cdot 2aq$, плавящемуся около 0° .

В нашей работе (4) „Тройная система $KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ “ мы показали, что повышение растворимости в этой системе, отвечающее при $+21^\circ$ и ниже образованию в системе кислой соли $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ (тринитрату калия), отмечается и при более высоких температурах, даже при $+83^\circ$, тогда как сама соль — тринитрат калия — плавится всего при $+22^\circ$.

Что касается кривой $(C - Q)$ в бинарной системе $KCl - H_2O$, то мы наблюдаем здесь непрерывное плавное падение этой величины, что,

повидимому, стоит в связи с отсутствием гидратных форм для этой системы.

Таким образом, можно предположить наличие в растворах более рыхлых и сложных водных соединений солей при малых их концентрациях и другого рода комплексов из воды и солей, отвечающих их гидратным формам.

Таблица 2

Теплоемкость в тройной системе $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (250°)

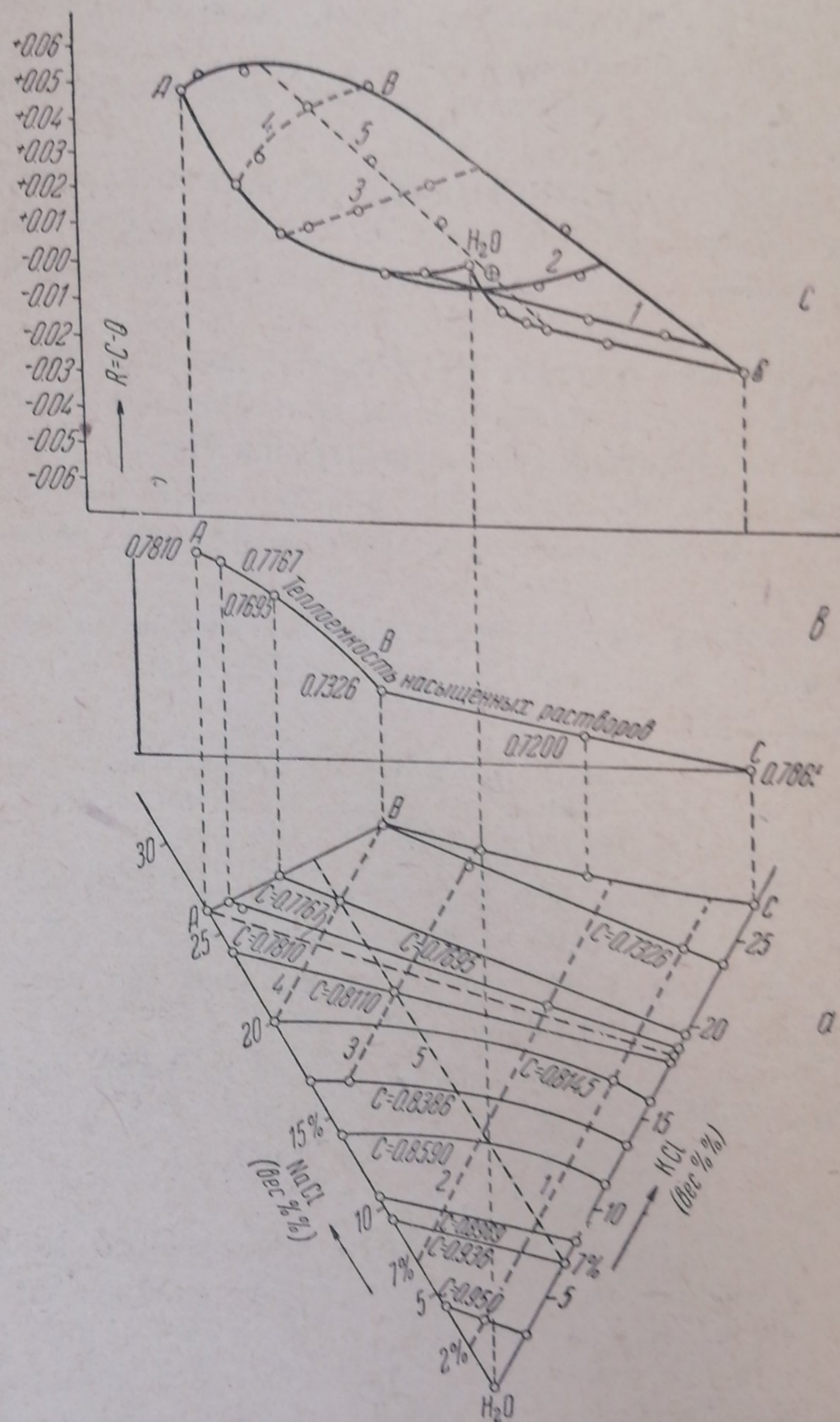
№	Весовые %			Теплоем- кость C (средняя)	$0,998 - C$	$\frac{0,938 - C}{S}$	Q водной части раствора	$R = C - Q$
	NaCl	KCl	Сумма солей S					
1	2.00	7.00	9.00	0.8989	0.0991	0.0110	0.9072	-0.0083
2	1.99	14.93	16.92	0.8145	0.1835	0.0109	0.8290	-0.0145
3	2.04	15.29	17.33	0.8108	0.1852	0.0107	0.8250	-0.0142
4	2.00	22.95	24.95	0.7286	0.2694	0.0108	0.7491	-0.0205
5	6.99	2.90	8.99	0.9036	0.0344	0.0105	0.9080	-0.0044
6	7.03	7.01	14.04	0.8590	0.1330	0.0099	0.8579	+0.0012
7	6.84	14.67	21.51	0.7767	0.2213	0.0103	0.7832	-0.0065
8	6.98	19.82	26.80	0.7294	0.2683	0.0100	0.7305	-0.0011
9	14.98	2.00	16.98	0.8336	0.1594	0.0094	0.8285	+0.0101
10	14.92	6.40	21.32	0.8020	0.1560	0.0092	0.7852	+0.0168
11	14.48	14.50	28.98	0.7326	0.2654	0.0092	0.7087	+0.0239
12	19.83	1.99	21.82	0.8110	0.1920	0.0088	0.7802	+0.0308
13	19.95	6.98	26.93	0.7695	0.2285	0.0085	0.7291	+0.0404
14	24.89	2.00	26.89	0.7800	0.2169	0.0080	0.7296	+0.0504

В треугольнике Джипса-Розебума нанесена изотерма растворимости в этой системе при 25° (3), линия ABC , с точкой B , отвечающей совместной растворимости $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (фиг. 5, а).

Между этой изотермой и точкой H_2O располагается поле ненасыщенных растворов, содержащих NaCl и KCl . Так как для этого поля нами получен ряд точек по величине теплоемкости, то, соединяя эти точки с соответствующими точками на линиях двойных систем: $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, мы получаем ряд линий изотерм-изокалор.

В начале изокалоры имеют прямолинейный ход, пока в растворе содержится не больше 11% NaCl . При дальнейшем возрастании в растворе NaCl изокалоры изгибаются к стороне $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Изокалора $C = 0.7810$, идущая в точку насыщения NaCl (точку A), прямолинейна, как и все последующие изокалоры, заканчивающиеся на линиях AB и BC , линиях кристаллизации NaCl или KCl , и в точке их взаимной кристаллизации.

В двойных системах мы уже отмечали положительное влияние NaCl на величину теплоемкости раствора после достижения концентрации приблизительно 10—11% NaCl. Влияние KCl было отмечено



Фиг. 5. Теплоемкость в тройной системе NaCl — KCl — H₂O (25%)

как отрицательное при всех концентрациях этой смеси. Соответственно этому в тройной системе прямой линейный ход изокалор заменяется криволинейным. При достижении указанных концентраций NaCl. Наблюдается борьба положительного влияния NaCl и отрицательного KCl на величину теплоемкости раствора. Это становится ясным, если мы

проследим изменение величины $(C - Q)$ в этой тройной системе по изоконцентраментам.

На диаграмме (фиг. 5, *a*) нанесены четыре изоконцентра: 2%, 7%, 15% и 20% (см. соответствующие цифры 1, 2, 3, 4,) и одна изоконцентра при 7% KCl — (цифра 5).

На фиг. 5, *c* дана вертикальная проекция этих изоконцентра по величине $(C - Q)$.

На изоконцентрате 7% KCl (цифра 5) отмечена точка (крестик в кружке), где значение $(C - Q) = 0$, т. е. положительное влияние NaCl на величину теплоемкости компенсируется отрицательным влиянием KCl.

Выше этой точки (влево) преобладает положительное влияние NaCl [значения $(C - Q)$ становятся положительными], соответственно возрастающей по изоконцентрату концентрации NaCl в растворе; ниже (вправо) преобладает отрицательное влияние KCl: значения $(C - Q)$ отрицательны, соответственно уменьшающемуся по изоконцентрату содержанию NaCl.

Подобные явления мы обнаруживаем и на изоконцентрах 1, 2, 3 и 4: с возрастанием в растворе содержания KCl линии $(C - Q)$ склоняются в сторону KCl.

Примечание: Линии $A - H_2O$ и $H_2O - C$ отвечают изменениям $(C - Q)$ в двойных системах NaCl — H_2O и KCl — H_2O . Линия ABC отвечает изменениям $(C - Q)$ по изотерме растворимости ABC.

На фиг. 5, *B* изображена изотерма теплоемкости (ABC) для насыщенных растворов, соответственно изотерме растворимости ABC. Значения точек на этой изотерме теплоемкости определены как величины изокалор, заканчивающихся на линиях AB и BC.

Как видно из фигуры, ветви NaCl и KCl на изотерме теплоемкости отчетливо выражены, причем величина теплоемкости резко падает к точке B (совместной кристаллизации NaCl и KCl) со стороны NaCl, чем от точки B к точке C.

Величина теплоемкости для раствора, насыщенного NaCl + KCl, (точка B) имеет промежуточное значение между величинами теплоемкостей для насыщенных растворов NaCl и KCl (точек A и C) (Табл. 3).

На равновесной диаграмме этой системы (фиг. 6, *a*) линия AmCDqfB является изотермой растворимости в этой системе. Все поле ненасыщенных растворов, как и в предыдущей системе, пересечено изокалорами. Все линии изокалор имеют выпуклый характер, включая предельную изокалору ($C = 0.7065$), заканчивающуюся в точке A, отвечающей раствору, насыщенному KCl.

Последующие изокалоры, заканчивающиеся на линии кристаллизации KCl, карналлита (точка D) и хлористого магния (точка F), приобретают уже несколько вогнутый характер, спускаясь книзу со стороны $MgCl_2 - H_2O$.

Т а б л и ц а 3

Теплоемкость в тройной системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (25°)

	Весовые %			Теплоем- кость C (средняя)	$0,938 - C$	$0,998 - C$ S	Q водной части раствора	$R = C - Q$
	KCl	MgCl_2	Сумма солей S					
1	2.05	2.10	4.15	0.9398	0.0582	0.0140	0.9566	-0.0168
2	2.05	6.85	8.90	0.8796	0.1184	0.0139	0.9092	-0.0296
3	2.02	14.98	17.00	0.7692	0.2288	0.0134	0.8284	-0.0592
4	2.03	19.95	21.98	0.7176	0.2804	0.0127	0.7786	-0.0610
5	1.97	23.29	25.26	0.6810	0.3170	0.0125	0.7459	-0.0649
6	1.96	29.85	31.81	0.6210	0.3770	0.0119	0.6805	-0.0595
7	6.50	1.90	8.40	0.8981	0.0999	0.0115	0.9112	-0.0168
8	7.01	7.68	14.69	0.8206	0.1774	0.0121	0.8514	-0.0308
9	7.00	14.99	21.99	0.7311	0.2669	0.0121	0.7785	-0.0474
10	7.03	19.99	27.02	0.6824	0.3156	0.0116	0.7283	-0.0452
11	14.42	2.02	16.44	0.8126	0.1854	0.0113	0.8339	-0.0213
12	15.04	6.97	22.01	0.7536	0.2414	0.0109	0.7783	-0.0247

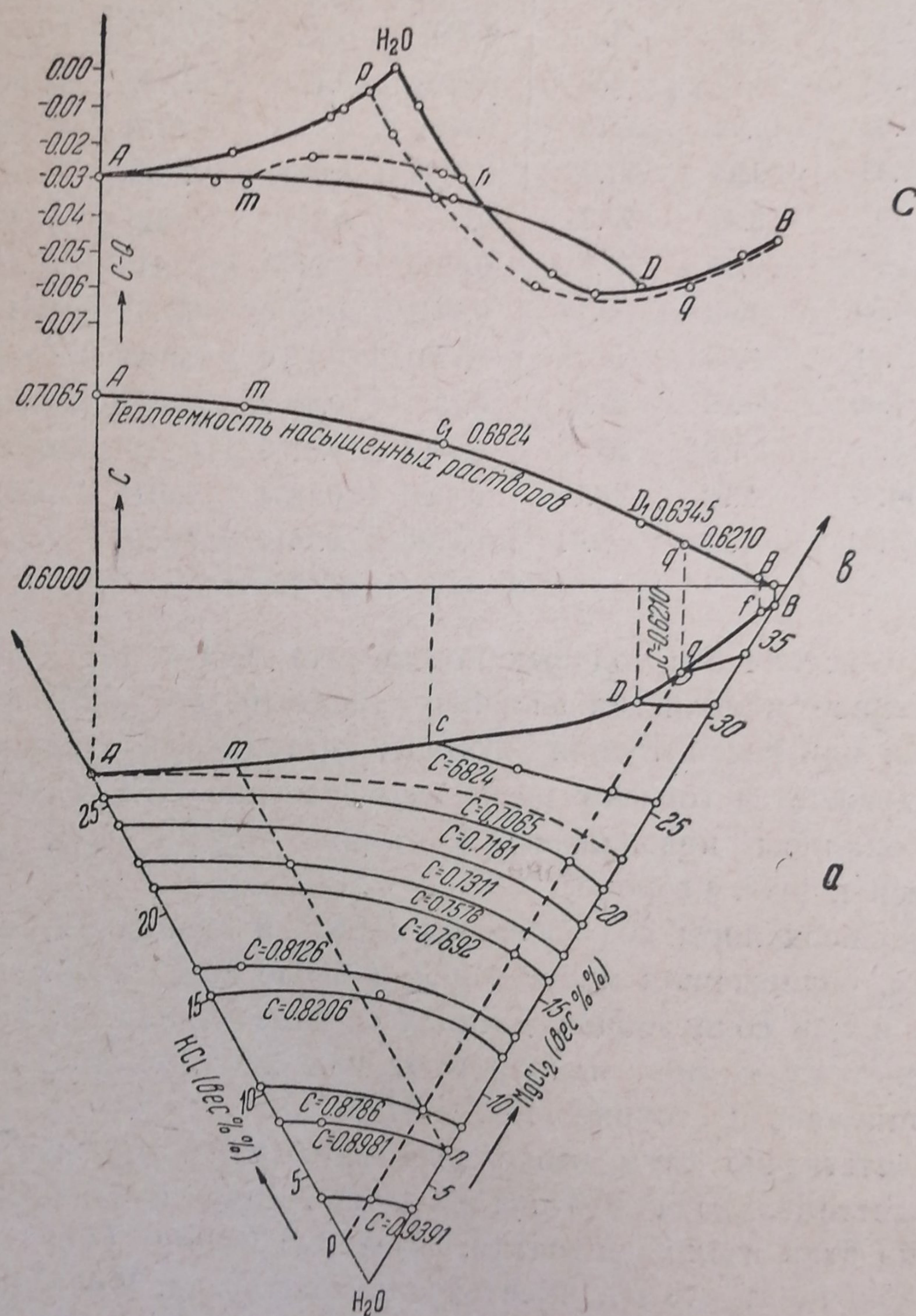
В этой системе оба солевых компонента KCl и MgCl_2 оказывают отрицательное влияние на величину теплоемкости раствора, но, как мы видели при рассмотрении бинарных систем, отрицательное влияние MgCl_2 выражается гораздо резче, чем влияние KCl . Соответственно этому изокалоры, приближаясь к стороне $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, однообразно загибаются к этой стороне.

Однако изокалоры со значением 0.6824 и меньшими, отвечающие растворам, содержащим много MgCl_2 (свыше 25%) и мало KCl (5% и меньше), и как содержащие комплексы, отвечающие карналлиту и далее хлористому магнию, приобретают уже иной, несколько вогнутый вид, поднимаясь к стороне $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Соответственно двум изоконцентрам (mn и pq), как и в предыдущей системе, дана вертикальная проекция изменения величины ($C - Q$) по этим изоконцентрам. Изотерма ($C - Q$) (фиг. 6 с), отвечающая изоконцентрате pq , имеет характерный вид. Имея на всем протяжении отрицательный характер, она в тоже время обладает минимумом, отвечающим приблизительно точке D на изотерме растворимости, т. е. моменту кристаллизации карналлита, что находится в соответствии с вышевысказанными соображениями относительно иного вида изокалор в верхней части фиг. 5, а.

Изотерма ($C - Q$), отвечающая изоконцентрате mn , своим видом говорит о преобладающем влиянии KCl при высоких концентрациях этой соли, сменяющемся затем преобладающим влиянием MgCl_2 по мере увеличения концентрации MgCl_2 .

На фиг. 6в, как и в предыдущей системе, изображена изотерма теплоемкости для насыщенных растворов, отвечающих изотерме растворимости в системе $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25° . Эта изотерма теплоемкости нанесена как проекция изотермы растворимости, причем



Фиг. 6. Теплоемкость в тройной системе $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (25°C)

значения величин теплоемкостей определены так же экстраполяцией, как концевые точки соответствующих изокалор ненасыщенных растворов. Вид изотермы теплоемкости аналогичен виду изотермы растворимости: на ней также неясно выражен переход, отвечающий переходу линий кристаллизации KCl в линию кристаллизации карналлита. Точки же, отвечающие совместной кристаллизации карналлита + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ и одного $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$, лежат вплотную. На всем протяжении изотермы

теплоемкости происходит падение величины теплоемкости, достигая минимальной величины $C = 0.6000$ для насыщенного раствора $MgCl_2$ с твердой фазой на дне $MgCl_2$. баг.

Переход (с изменением концентрации $MgCl_2$ в растворе) от одного вида изокалор к другим видам (прямолинейные, выпуклые и затем слегка вогнутые) может быть объяснен образованием в растворах различного рода водных комплексов солей, отвечающих карналлиту и шестиводному хлористому магнию и находящихся на разных ступенях диссоциации.

Таблица 4

Теплоемкость в тройной системе $NaCl-MgCl_2-H_2O$ (25°)

№	Весовые %			Теплоем- кость C (средняя)	$0,998-C$	$\frac{0,998-C}{S}$	Q водной части ра- створа	$R=C-Q$
	NaCl	$MgCl_2$	Сумма солей S					
1	2.00	2.00	4.00	0.9380	0.0600	0.0150	0.9581	-0.0201
2	2.00	8.50	10.5	0.8477	0.1503	0.0150	0.8932	-0.0455
3	2.00	15.50	17.5	0.7680	0.2300	0.0131	0.8234	-0.0554
4	2.00	25.62	27.62	0.6575	0.3405	0.0123	0.7223	-0.0648
5	2.00	27.50	29.50	0.6320	0.3680	0.0124	0.7036	-0.0716
6	7.50	2.00	9.50	0.8962	0.1018	0.0102	0.9231	-0.0269
7	8.00	8.15	16.15	0.8319	0.1661	0.0103	0.8360	-0.0041
8	8.00	14.20	22.20	0.7583	0.2397	0.0106	0.7764	-0.0181
9	7.62	17.69	25.31	0.7184	0.2796	0.0110	0.7454	-0.0270
10	15.00	7.71	22.71	0.7912	0.2068	0.0091	0.7714	+0.0198
11	14.98	10.01	24.99	0.7700	0.2250	0.0090	0.7485	+0.0215

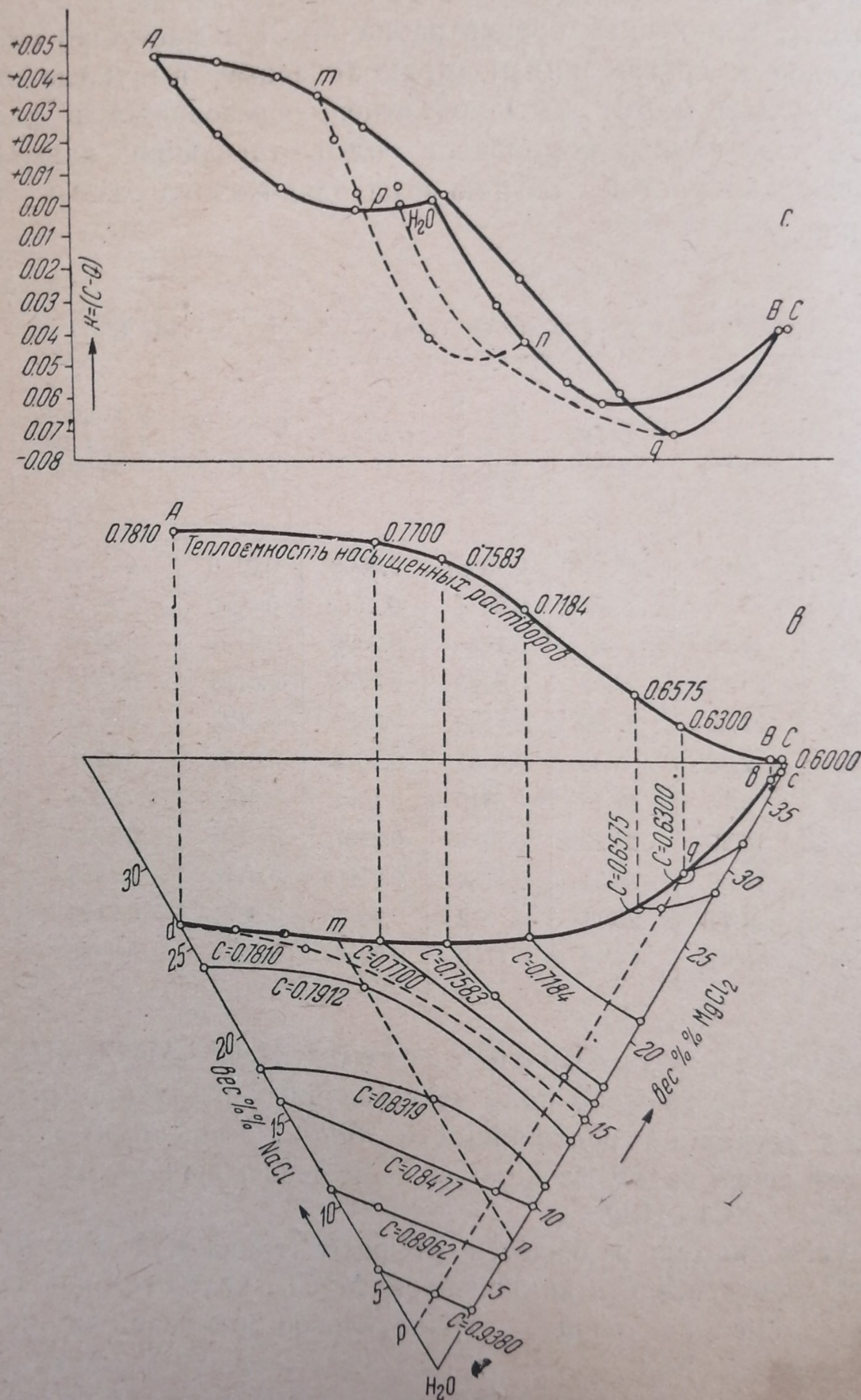
Теплоемкость в тройной системе $NaCl-MgCl_2-H_2O$ (25°)

На фиг. 7, а изображено поле ненасыщенных растворов, ограниченное сверху изотермой растворимости $amqbc$. Изокалоры этого поля напоминают своим видом изокалоры поля ненасыщенных растворов в системе $NaCl-KCl-H_2O$.

Последняя система отличается от рассматриваемой тем, что компонент KCl заменен здесь компонентом $MgCl_2$, который, как нам уже известно, оказывает большее отрицательное влияние на величину теплоемкости, чем KCl .

В рассматриваемой системе при малых концентрациях солей изокалоры прямолинейны, а при повышенных — выпуклы, но выпуклость здесь более резкая, чем в тройной системе $NaCl-KCl-H_2O$, что соответствует большему отрицательному влиянию $MgCl_2$ на величину теплоемкости. Если попрежнему мы построим проекцию изменений величины $(C-Q)$, отвечающую изоконцентрам mn и pq , то можно

видеть, что проекция изоконцентраты mn состоит из положительной и отрицательной частей, и изотерма $(C - Q)$, отвечающая изоконцен-



Фиг. 7. Теплоемкость в тройной системе $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (25%)

трате pq , лишь в самом начале (у конца p) имеет положительный характер, а далее — по мере растущей относительной концентрации MgCl_2 — имеет все более и более отрицательный характер.

При рассматривании спроектированной изотермы теплоемкостей (фиг. 7, б) для насыщенных растворов обнаруживается, что на протяжении приблизительно $1/3$ изотермы (от точки А, соответствующей насыщенному NaCl раствору) теплоемкость падает весьма мало, и только при дальнейшем увеличении концентрации $MgCl_2$ в растворе начинает резко падать.

Таблица 5

Теплоемкость в четверной системе $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ (25°)

	Весовые %				Теплоем- кость C (средняя)	Q водной части раст- вора	$R = C - Q$
	NaCl	KCl	$MgCl_2$	Сумма солей S			
1	2.0	1.5	1.5	5.0	0.9340	0.9481	— 0.0141
2	2.0	2.0	2.0	6.0	0.9210	0.9381	— 0.0171
3	1.5	3.0	3.0	7.5	0.9000	0.9236	— 0.0236
4	5.0	2.5	2.5	10.0	0.8800	0.8982	— 0.0182
5	2.0	3.0	6.0	11.0	0.8520	0.8882	— 0.0362
6	4.0	4.0	4.5	12.5	0.8382	0.8733	— 0.0350
7	8.0	3.85	3.85	15.7	0.8014	0.8312	— 0.0298
8	6.0	6.0	7.5	19.5	0.7700	0.8034	— 0.0334
9	15.0	6.0	10.0	31.0	0.710	—	—
10	6.85	6.40	15.85	29.10	0.685	—	—
11	2.5	3.7	25.5	31.7	0.634	—	—
12	1.0	0.7	31.0	32.7	0.616	—	—

Примечание. Точки 9, 10 и 11 находятся на линии совместной кристаллизации NaCl и KCl.

Точка 12 — на линии совместной кристаллизации NaCl + карналлита.

В этой системе мы встречаемся, прежде всего, с необходимостью выразить графически функциональную зависимость между составом четверной системы и отвечающими величинами теплоемкости.

Рассматривая теплоемкость — свойство, требующее для своего выражения отдельного вектора, — как величину, эквивалентную компоненту, мы будем иметь как бы пятерную систему.

Для изображения равновесий в этой системе здесь применен метод шестидесятиградусных координат, предлагаемый одним из нас (В. Н.).

Сущность этого метода изображения заключается в следующем.

В научной практике достаточно хорошо освоено пользование треугольником Джипса-Розебума.

По существу уже в этом треугольнике применяются шестидесятиградусные координаты.

Прилагая последовательно вершинами один равносторонний треугольник к другому, мы, очевидно, можем иметь на плоскости шесть равносторонних треугольников, приложенных друг к другу и имеющих общую вершину.

Получившийся правильный шестиугольник плоскости мы можем рассматривать как вертикальную проекцию шестигранной пирамиды, ребра которой образуют с высотой угол в 30° . Вертикальное сечение через вершину ее образует также равносторонний треугольник. На плоскости стороны треугольников, сходящиеся в общей вершине (в центре), будут являться проекциями ребер вышеуказанной шестигранной пирамиды и по величине будут равны половине ребра шестигранной пирамиды, как стороны, лежащие против угла в 30° , образованного ребром пирамиды с ее высотой. Полученный ряд шести равносторонних треугольников позволяет нам вести отсчеты не только по направлениям A и B (фиг. 8), как при пользовании одним только равносторонним треугольником, но и по направлениям C, D, E, F и по обычным для нас правилам, т. е. откладывая последовательно численные величины компонентов раствора, отвечающего известной равновесной точке, по направлениям, параллельным направлениям, имеющимся у нас.

Благодаря такому построению шести векторов (седьмому можно придать вертикальное направление) в центре можно мыслить, например, точку воды.

Так точка m на фиг. 8 отвечает составу раствора, содержащего:

„а“ в. ч. компонента A : „с“ в. ч. компонента C :

„b“ в. ч. компонента B : „d“ в. ч. компонента D :

„e“ в. ч. компонента E : „f“ в. ч. компонента F ,

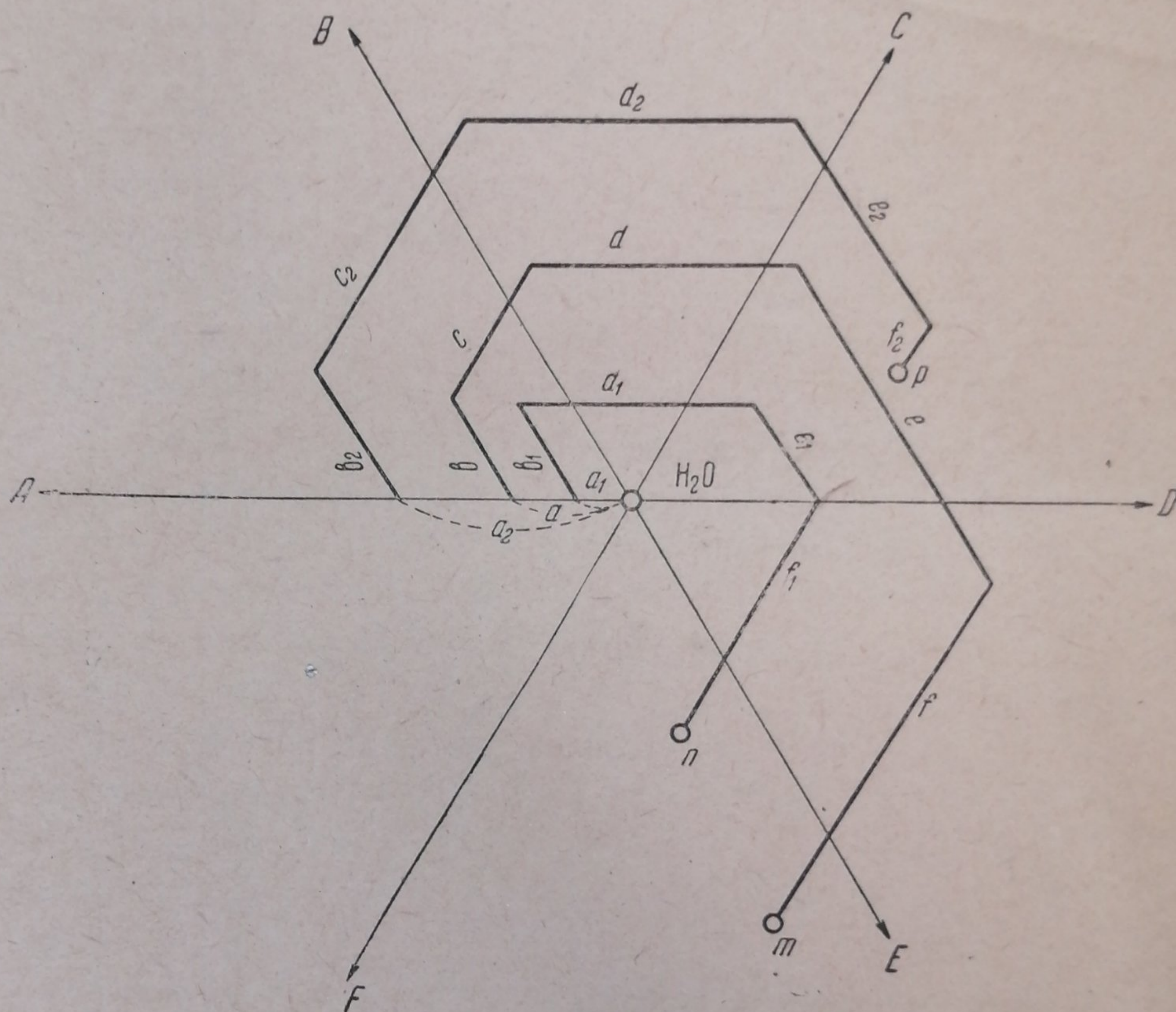
т. е. раствору, содержащему шесть независимых компонентов плюс воду, семерной системе с семью независимыми переменными.

Если числовая величина одного из компонентов (например компонента C) этой системы отсутствует, т. е. мы будем иметь одну из составляющих систем, содержащую компонентов на одну единицу меньше, то при изображении (фиг. 8), отложив значения компонентов a_1 и b_1 , мы далее сразу делаем движение, параллельное оси D , т. е. откладываем отрезок d_1 , параллельный этой оси, а затем — отрезок e_1 , параллельный оси E , и наконец, отрезок f_1 , параллельный оси F , и, таким образом, приходим к точке n .

При этом те, или другие точки семерной системы могут попасть не только на плоскость последнего (нижнего) треугольника $E - H_2O - f$, но вследствие уменьшенной величины некоторых из компонентов, окажутся на плоскостях и других треугольников; так отрезки $a_2, b_2, c_2, d_2, e_2, f_2$ приводят к точке P , помещающейся на плоскости треугольника $C - H_2O - D$.

Для нашего случая, для четверной системы с тремя солями с общим анионом для изображения равновесной системы достаточно двух равно-сторонних треугольников: 1) $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ и 2) $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2$, сложенных друг с другом по стороне $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (фиг. 9, а), т. е. достаточно трех координат; три же координаты остаются в нашем случае неиспользованными.

В настоящее время мы признаем уже эквивалентность значений компонента и температуры, т. е. одного из свойств системы, когда говорим, что влияние температуры на систему во многих случаях

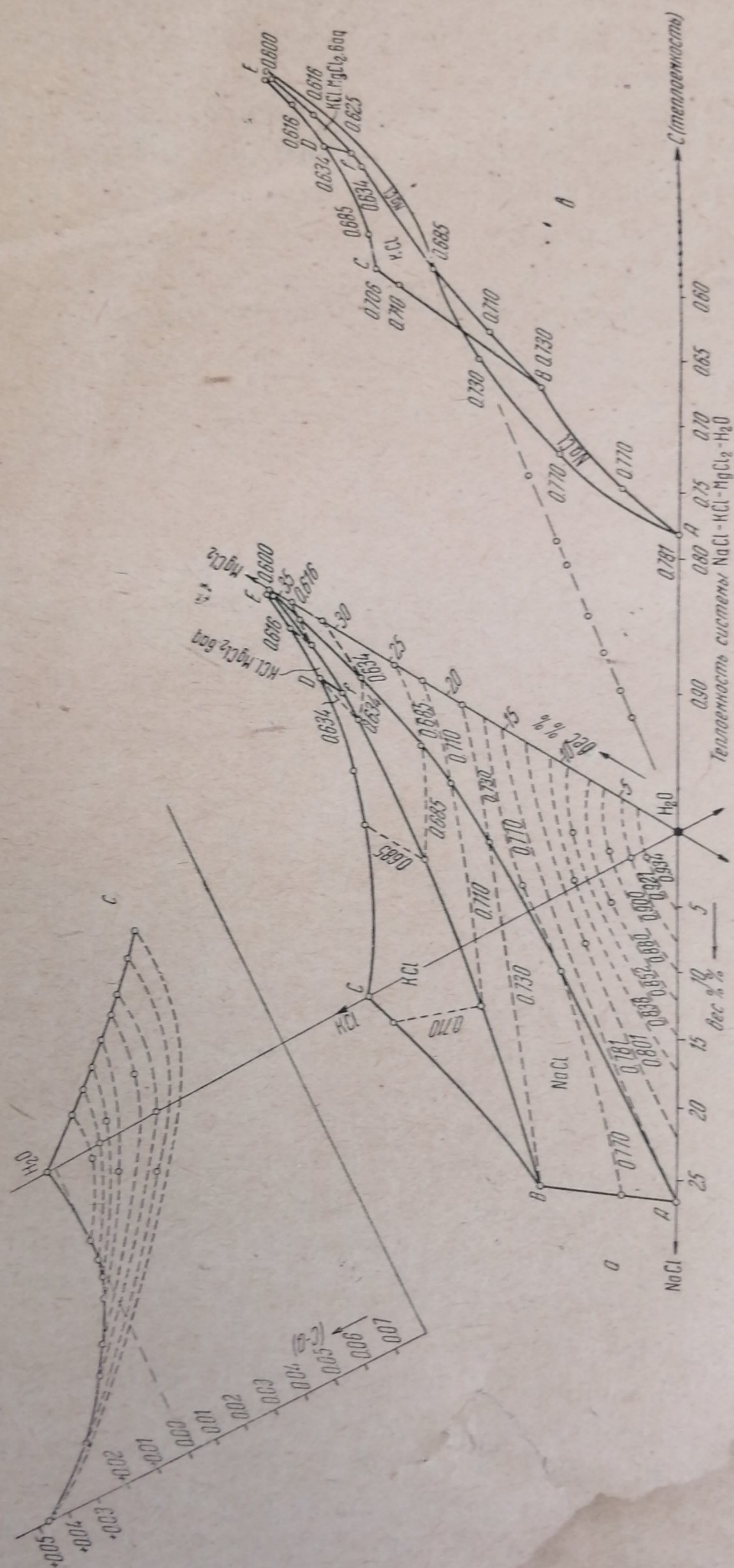


Фиг. 8. Метод изображения многокомпонентных систем в 60° координатах

аналогично введению нового компонента в систему, например дегидратация $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ до $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ aq.}$ наблюдается или при повышении температуры в простейшей бинарной системе $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (точка перехода при $+48^\circ$), или же при введении в эту систему нового компонента, например MgCl_2 , который дегидратирует указанную соль без повышения температуры.

Вещества и их свойства неразделимы и требуют для своего выражения общей, связывающей их диаграммы.

Для многокомпонентных систем это представляло до сих пор большие трудности. В нашем примере мы используем одну из свободных координат для нанесения на ней значений изученного нами свойства — теплоемкости системы, превращая таким образом четырехкомпонентную систему в пятикомпонентную. Это тем более удобно, что значения

Фиг. 9. Теплоемкость системы NaCl — KCl — MgCl₂ — H₂O

теплоемкостей в нашей системе колеблются от 1 до 0,6, т. е. в пределах от 1 (или 100) до 0.

В плоскости треугольника $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}$ (теплоемкость) могут быть отложены значения теплоемкостей как для ненасыщенных, так и для насыщенных растворов. Линии теплоемкостей для ненасыщенных растворов, как видно на фиг. 9, а, обрисовывают поля теплоемкостей, которым в будущих исследованиях суждено превратиться в объемы теплоемкостей (при изучении еще более сложных систем).

Удобство этого метода изображения заключается в том, что в сложной равновесной диаграмме и состав, и свойства изображаются на одной плоскости, и любой точке насыщенного раствора мы без особых затруднений можем найти соответствующее значение теплоемкости, проведя от точки состава линию, параллельную оси теплоемкости (линии $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$ на фиг. 9, б).

Кроме того, изображение многокомпонентных систем в шестидесятиградусных координатах устанавливает генетическую связь с треугольником Джипса-Розебума (с тройными системами), устраняя произвольность в направлении векторов при методе спиральных координат, предложенном проф. В. Я. Аносовым, а вследствие этого и трудную сравнимость диаграмм различных систем.

На фиг. 9, а изображена равновесная диаграмма системы $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° в шестидесятиградусных координатах и в весовых процентах.

Участок $A (\text{NaCl}) - E (\text{MgCl}_2) - \text{H}_2\text{O}$ обрисовывает поле ненасыщенных растворов. Участок $ABFE$ — поле кристаллизации NaCl , участок $BCDF$ — поле кристаллизации KCl и т. д. по данным растворимости, приведенным в работе акад. Н. С. Курнакова, Д. П. Маноева и Н. А. Осокоревой (6).

Все поля диаграммы пересечены изокалорами, позволяющими нам знать и определить величину теплоемкости для любого раствора четверной системы. Изокалоры ненасыщенных растворов, приближающиеся к точке A (насыщенному раствору хлористого натрия), плавны и выпуклы. Изокалоры, переходящие в поле кристаллизации NaCl , состоят из двух ветвей; изокалоры, пересекающие поле NaCl и пересекающие далее поле кристаллизации KCl , состоят уже из трех отрезков.

Если линию $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ мы продолжим и по этому или по параллельному направлению будем отсчитывать величины $R = C - Q$ для точек, расположенных по изокалорам, т. е. получим попрежнему вертикальную проекцию этих точек (см. верхнюю часть чертежа, фиг. 9, с), то мы вновь отметим и для четверной системы ту же борьбу положительных влияний компонентов KCl и MgCl_2 на величину теплоемкости раствора.

Кривые изменений величины $(C - Q)$, как видно на фиг. 9, с, для

изокалор ненасыщенных растворов и поднимающихся к предельной изокалоре $C = 0.7810$, упирающейся в точку NaCl , плавны. Все кривые величины $(C - Q)$, начинаясь у конца MgCl_2 отрицательными значениями, поднимаются кверху, проходят через нулевые значения и далее приобретают положительный характер до максимума положительной величины при точке A , отвечающей насыщенному раствору NaCl .

Только для очень слабых растворов изменение величины $(C - Q)$ по изокалоре на всем протяжении отрицательно.

На фиг. 9, в, по направлению четвертого вектора C отложены теплоемкости насыщенных растворов. Изотермы теплоемкостей обрисовывают нам поля теплоемкостей, соответственно полям кристаллизации NaCl , KCl и других солей равновесной диаграммы данной четверной системы.

Таким образом в строй равновесных диаграмм вводится понятие о полях теплоемкостей, при этом интересно отметить особенность движения полей теплоемкостей, которое начинается от точки NaCl (точка A) при максимальном значении теплоемкости $C = 0.781$ и заканчивается в точках E (эвтониках) при значении величины теплоемкости, принимаемой равной 0.600 и минимальной для всей изученной системы.

Акад. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный (7) впервые определили понятие об эвтонике как точке с максимумом содержания солей и минимумом упругости пара.

Это понятие об эвтонике на основании нашего исследования углубляется дополнительным определением как точки с минимумом теплоемкости.

В заключение считаем необходимым отметить, что внедрение в практику физико-химического анализа равновесных систем весьма чувствительного метода исследования теплоемкостей и построение диаграмм] состав — теплоемкость обещает нам — вопреки имевшимся у нас до сих пор представлениям — много помочь в обнаружении химических превращений, не улавливаемых другими методами исследования.

В частности от этого метода, как было видно из вышеизложенного, можно многого ожидать при решении вопросов, относящихся к теории растворов, особенно насыщенных. Наряду с методами исследования: термическим, внутреннего трения и некоторыми другими методами, мы надеемся, что в ближайшее время и метод теплоемкостей будет поставлен в ряд заслуженных и наиболее распространенных методов физико-химического анализа.

Вообще же надо сказать, что не только изучение теплоемкости, но и других тепловых свойств химических соединений: теплот нейтрализации, растворения и гидратации представляет собой актуальную задачу наших дней. Равновесные диаграммы предстанут перед нами в новом освещении, а производственная практика приобретает недостающий материал для точных энергетических расчетов.

Результаты исследования

1. Понижение величины теплоемкости в бинарных системах отмечается в наибольшей мере для хлористого магния и в наименьшей — для хлористого натрия.

2. Изменения величины $(C - Q)$ в бинарных системах $MgCl_2 - H_2O$ и $KCl - H_2O$ отрицательны, причем в первой системе отмечается резкий минимум. В системе $NaCl - H_2O$ отрицательные вначале величины $(C - Q)$ заменяются затем положительными.

3. Во всех тройных системах, как и в четверной, наблюдается борьба положительных влияний хлористого натрия и отрицательных хлористого калия и хлористого магния на величину теплоемкости раствора.

4. Метод шестидесятиградусных координат позволяет нам на одной плоскости изобразить диаграмму состав-свойство в удобной для чтения форме и для многокомпонентных систем.

5. К начальным (слабым) концентрациям растворов хлористого натрия, хлористого калия и хлористого магния приложим закон Рауля: наблюдается пропорциональность между концентрацией и понижением величины теплоемкости раствора.

6. Понятие об эвтонике углубляется дополнительным определением: эвтоника обладает минимумом теплоемкости.

7. Изучение систем, содержащих хлориды натрия, калия и магния, приводит нас к признанию наличия в растворах водносолевых комплексов, различаемых по различному виду изокалор-изотерм.

Институт общей и неорганической химии.

Академия Наук СССР.

Уральский филиал Академии Наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вревский, Исследование растворов при различных температурах, Дисс. 1916.
2. Соколик А. и Свентославский, Ж. О. Х., т. II, вып. 4—5, 1932.
3. Tammann G., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, 1907 Монография.
4. Николаев В. И., Чирков С. К. и Коган А. Г., Тройная система $KNO_3 - HNO_3 - H_2O$, журнал Калий, № 7, 1935.
5. Справочник Технической энциклопедии, т. 7, стр. 2116, 1931.
6. Курнаков Н. С., Маноев Д. П. и Осокорева. Н. А. Растворимость карналлитовой системы, ж. Калий, № 2, 1932.
7. Курнаков Н. С., и Жемчужный С. Ф., Равновесие взаимной системы хлористый натрий — серномagneзиевая соль. Сборник „Карабугаз“, 1930.

V. NIKOLAJEV, A. KOGAN und G. OGORODNIKOV. DIE WÄRMEKAPAZITÄTEN DER WÄSSERIGEN SYSTEME VON NATRIUM-, KALIUM- UND MAGNIUMCHLORIDE

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Depression der Wärmekapazitätgrösse in binären Systemen hat ihren Maximum bzw. Minimum-Wert in MgCl_2 bzw. NaCl enthaltenen Systemen.

2. Die Veränderungen der Grösse $(C-Q)$ sind in binären Systemen $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ negativ. In dem ersten System liess sich ein scharfes Minimum beobachten. Im System $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ gehen die zuerst negativen Grössen $(G-Q)$ in die relativen über.

3. In ternären und quaternären Systemen lässt sich ein Kampf zwischen dem positiven Einfluss von NaCl und dem negativen von KCl und MgCl_2 auf die Wärmekapazitätgrösse beobachten.

4. Die Methode der 60-gradigen Koordinaten ermöglicht ein leichteres Lesen des Diagramms.

5. Für schwache Lösungen ist der Raulsche Gesetz anwendbar, der eine direkte Proportionalität zwischen der Menge des in die Lösung eingeführten Salzes und der Depression der Wärmekapazitätgrösse feststellt.

6. Der Begriff der Eutonik wird durch eine neue Definition erweitert, nämlich dass sie durch das Minimum der Wärmekapazitätgrösse charakterisiert wird.

7. In wässrigen Lösungen werden verschiedene wasserhaltige Salzkomplexe entdeckt die den verschiedenen Isokalor-Isothermen entsprechen.