SCANNING - by WATCHER

КРАТКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И. Л. КНУНЯНЦ (главный редактор), Г. Я. БАХАРОВСКИЙ (зам. главного редактора), А. И. БУСЕВ, Я. М. ВАРШАВСКИЙ, Н. И. ГЕЛЬПЕРИН, П. И. ДОЛИН, А. Н. ЗЕЛИКМАН, В. А. КИРЕЕВ, Ю. А. КЛЯЧКО, Г. А. МЕЕРСОН, А. Н. МУРИН, С. А. ПОГОДИН, П. А. РЕБИНДЕР, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ, М. И. ТЕМКИН, Д. А. ЭПШТЕЙН

4

Пирометаллургия—С

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ЭНЦИКЛОПЕДИИ СЛОВАРИ СПРАВОЧНИКИ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

А. П. АЛЕКСАНДРОВ, А. А. АРЗУМАНЯН, А. В. АРЦИХОВСКИЙ, Н. В. БАРАНОВ, А. А. БЛАГОНРАВОВ, Н. Н. БОГОЛЮБОВ, Б. А. ВВЕДЕНСКИЙ (председатель Научного Совета), Б. М. ВУЛ, Г. Н. ГОЛИКОВ, И. Л. КНУНЯНЦ, Ф. В. КОНСТАНТИНОВ, Б. В. КУКАРКИН, Ф. Н. ПЕТРОВ, В. М. ПОЛЕВОЙ, А. И. РЕВИН (заместитель председателя Научного Совета), Н. М. СИСАКЯН, А. А. СУРКОВ, Л. С. ШАУМЯН (заместитель председателя Научного Совета)

МОСКВА • 1965

54(03)
К78

РЕДАКТОРЫ-КОНСУЛЬТАНТЫ

А. К. БАБКО, П. П. БУДНИКОВ, В. Н. БУКИН, А. И. ГОЛЬВИНДЕР
Л. В. ГОРДОН, Б. А. ДОГАДКИН, М. А. ЕЛЬЯШЕВИЧ, Д. Д. ЗЫКОВ, В. А. КАБАНОВ, А. В. КИСЕЛЕВ, А. И. КОРОЛЕВ, А. Д. КУЗОВКОВ, О. Ю. МАГИДСОН, Н. Н. МЕЛЬНИКОВ, И. И. НОВИКОВ, А. Б. ПАКШВЕР, Н. Г. ПУЧКОВ, А. С. ХОХЛОВ, А. И. ШЕРЕШЕВСКИЙ, В. А. ЯКОВЛЕВ

РЕДАКЦИЯ КРАТКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЦИКЛОПЕДИИ

Научные редакторы — Д. Н. ВАСКЕВИЧ, Е. В. ВОНСКИЙ, Р. Р. ГАЛЛЕ, З. И. ГОДИН, Н. П. МОСТОВЕНКО; редактор — М. Е. ТРУХАНОВА; литературные редакторы — Л. Д. КИРИЛЛОВА, Ю. А. ГОРЬКОВ, В. Л. КИСЛОВ; младший редактор — В. А. СОЛОМЕННИКОВА

Редактор-библиограф — Е. И. ЖАРОВА
Художественный редактор — И. Н. САХАРОВА
Технические редакторы — И. Д. КУЛИДЖАНОВА, Т. Е. ЛИСИЦЫНА
Корректор — А. В. МАСЛОВА
Указатель составил — А. Б. ДМИТРИЕВ

К СВЕДЕНИЮ ПОДПИСЧИКОВ КРАТКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЦИКЛОПЕДИИ

В целях более полного освещения некоторых быстроразвивающихся разделов химии Научный Совет Издательства «Советская энциклопедия» решил увеличить число томов Краткой химической энциклопедии до пяти, вместо объявленных четырех.

Пятый том намечено выпустить в 1966 году.

П

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ. Содержание:

Обжиг 9
Плавка 11
Дистилляция 15
Металлургические печи 16

Пирометаллургия — металлургич. процессы, проводимые при высоких темп-рах. С древних времен до конца 19 в. металлургия развивалась почти исключительно на основе пирометаллургич. переделов, другая крупная ветвь современной металлургии — *гидрометаллургия*—возникла лишь на рубеже 19 и 20 вв. Несмотря на современное быстрое и многообразное развитие гидрометаллургии, связанное с непрерывно растущим производством алюминия, редких и др. цветных металлов, П. сохраняет ведущее место в металлургии. Мировое производство чугуна (более 150 млн. *т* в год) и стали (более 200 млн. *т* в год) — наиболее крупное по масштабу в ряду др. металлургич. производств, основано только на пирометаллургич. переделах. П. занимает ведущее место также в производстве меди, свинца, никеля и др. важнейших цветных металлов. Пирометаллургич. процессы подразделяются на следующие типы: обжиг, плавка, дистилляция (возгонка).

Обжиг — пирометаллургич. процесс, проводимый при темп-рах, недостаточных для плавления рудного сырья (продукт обжига — огарок, остается твердым). Цель обжига — удаление примесей или изменение состава сырья применительно к дальнейшей переработке. Составляющие сырья реагируют либо с газами, в среде к-рых проводится обжиг, либо с добавляемыми к сырью твердыми или жидкими реагентами. По характеру основной реакции различают несколько видов обжига. Окислительный обжиг — взаимодействие сырья с кислородом воздуха или со смесью воздуха и кислорода. Примером служит окислительный обжиг медных, цинковых, свинцовых концентратов для удаления серы в виде SO_2 и превращения сульфидных минералов в окислы по реакциям типа:

$$2MeS+3O_2=2MeO+2SO_2$$

Восстановительный обжиг — получение из высших окислов низших окислов или металлов. Примером служит так наз. магнитизирующий обжиг железных руд, проводимый с добавкой угля для превращения Fe_2O_3 в сильномагнитную Fe_3O_4 с целью последующего электромагнитного ее обогащения; восстановление окислов вольфрама, молибдена и др. металлов водородом или углеродом с получением порошкообразных металлов. Окислительно-восстановительный обжиг проводят в умеренно восстановительной среде, напр. для возгонки примеси мышьяка в виде As_4O_6, когда важно предупредить образование нелетучего As_2O_5. Сульфатизирующий обжиг — получение водорастворимых сульфатов. Его проводят либо в окислительной среде, если сырьем служат сульфиды: $MeS+2O_2=MeSO_4$; либо действием серной к-ты и ее солей на окислы: $MeO+H_2SO_4=MeSO_4+H_2O$. Примером первого процесса может быть перевод кобальта в сульфат при переработке сульфидных медно-кобальтовых концентратов; примером второго — обжиг ильменита или рутила с серной к-той для образования сульфатов титана. Хлорирующий обжиг — получение хлоридов из окислов рудного сырья (концентратов), проводят либо в среде хлора или четыреххлористого углерода, либо под действием твердых хлоридов, часто в присутствии углерода, напр.: $MgO+C+Cl_2=MgCl_2+CO$. Так получают хлористый магний, нужный для производства магния электролизом расплавов. Целью обжига может быть также попутное спекание перерабатываемого материала для образования пористого агломерата. Такой обжиг наз. агломерацией; его применяют при переработке мелких железных руд, свинцовых, цинковых концентратов и др. материалов. При агломерации какая-либо легкоплавкая составляющая, переходя в жидкое состояние и затем затвердевая, скрепляет между собой твердые частицы сырья.

Для быстрого обжига необходима большая поверхность контакта реагирующих веществ, а это обычно требует тонкого измельчения перерабатываемого материала и его перемешивания во время обжига. Увеличению скорости реакций твердых частиц с газами способствует турбулентность газовой фазы, ускоряющая диффузию. В связи с этим все большее распространение приобретают способы обжига витающих частиц — обжиг во взвешенном состоянии и особенно обжиг в кипящем слое. По первому способу частицы падают в печном пространстве, а по второму они ограниченно витают близ пода. Применение этих видов обжига позволяет достигать высокой производительности, обходиться малыми избытками воздуха и получать из сульфидов газы с высокой концентрацией SO_2, удобные для производства серной к-ты или чистого сернистого газа. При обжиге комплексного сырья часто получаются пыли и возгоны, содержащие соединения редких металлов. Напр., при обжиге свинцовых и цинковых концентратов в пылях и возгонах концентрируются Cd, Tl, Se, Te и др.; пыли от обжига молибденитовых концентратов содержат рений. Улавливание пылей и возгонов и их переработка позволяют комплексно использовать рудное сырье. Скорость обжига возрастает с темп-рой, однако пределом повышения ее является опасность спекания или оплавления частиц, уменьшающая их поверхность и замедляющая обжиг. При агломерации спекание желательно, поэтому здесь допустимы более высокие темп-ры. Обжиг сульфидов при механич. перемешивании обычно ведут при темп-рах не выше 850°; обжиг витающих сульфидных частиц — до 1000—1100°. Агломерацию сульфидных материалов заканчивают при 1100°, железных руд — при 1300—1600°.

Плавка — пирометаллургич. процесс, проводимый при темп-рах, достаточных для расплавления сырья или преобладающей его части. В результате химич. реакций перерабатываемый материал разделяется на несколько несмешивающихся продуктов, к-рые расслаиваются по плотностям, вследствие малой взаимной растворимости. Напр., при восстановительной доменной плавке получают слой жидкого чугуна (плотн. ок. 7), слой шлака (плотн. 3—3,5) и газы. При плавке концентратов сульфидных медных и никелевых руд получаются сплавы сульфидов меди или никеля с сернистым железом — штейны (плотн. ок. 5), шлаки и газы. Шлаки — обычно сплавы окислов пустой породы. Темп-ра плавления, вязкость, электропроводность и др. свойства шлаков должны соответствовать условиям плавки. Они зависят от состава шлака и регулируются добавками ф л ю с о в, напр. известняка. Смесь рудного сырья с флюсами наз. ш и х т о й. По характеру основной реакции различают окислительные, восстановительные и др. плавки.

К о к и с л и т е л ь н о й п л а в к е относится, напр., плавка сульфидных медных руд и концентратов на штейн, при к-рой сульфид железа, составляющий главную часть пустой породы, окисляется и шлакуется кремнеземом:

$$2FeS+3O_2+SiO_2=Fe_2SiO_4+2SO_2$$

Сульфид же меди при этом не окисляется, т. к. сродство к сере у меди больше, а к кислороду меньше, чем у железа. Равновесие реакции: $Cu_2O+FeS=Cu_2S+FeO$ сдвинуто вправо. Т. обр., медный штейн содержит Cu_2S

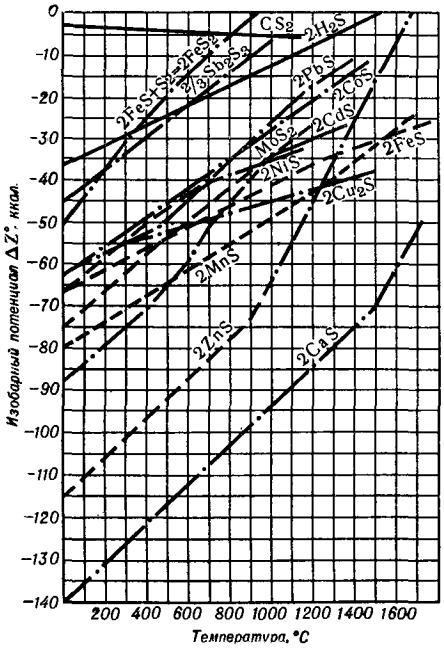


Рис. 1. Стандартные изобарные потенциалы образования нек-рых сульфидов.

и остаток неокислившегося FeS. В плавках на штейн при стехиометрич. недостатке серы образуют сульфиды и переходят в штейны преимущественно металлы, имеющие наибольшее сродство к сере (рис. 1). В шлак переходят окислы металлов, имеющих наибольшее сродство к кислороду. Распределение металлов между штейном и шлаком соответствует разности сродства к кислороду и сере: $\Delta Z^\circ=\Delta Z^\circ_O-\Delta Z^\circ_S$; чем отрицательнее эта разность, тем больше возможность перехода металла в шлак. Сравнивая величины сродства, необходимо учитывать и активности (концентрации) металлов в продуктах плавки.

Получение стали из чугуна бессемеровским, томасовским и мартеновским процессами также является окислительной плавкой, основанной на избирательном окислении примесей: C, Si, Mn, P, S. Примеси окисляются кислородом воздуха (конвертерные процессы) либо преимущественно кислородом окислов железа, добавляемых с железной рудой или скрапом (мартеновский процесс). В конвертерах воздух продувают через жидкий чугун. Окисление примесей протекает быстро и выделяемого ими тепла достаточно для плавки, длящейся 12—20 минут; сжигания топлива не требуется. В сравнительно спокойной ванне мартеновской печи те же реакции с твердым окислителем протекают медленно, плавка длится 7—10 час. и требует сжигания топлива. Во всех процессах выплавки стали из чугуна первично окисляется железо вследствие преобладающей его концентрации; образующаяся при этом FeO растворяется в металле и окисляет примеси по реакциям типа: $Me+FeO=MeO+Fe$. Очередность и полнота окисления каждой примеси зависят от ее сродства к кислороду (рис. 2) и ее активностей в металле и шлаке. Окисление примесей зависит также от состава шлака. Напр., при шлаках, содержащих много SiO_2 и мало CaO (бессемеровский или кислый мартеновский процессы), фосфор не выгорает, а при шлаках, богатых CaO (томасовский или основной мартеновский процессы),

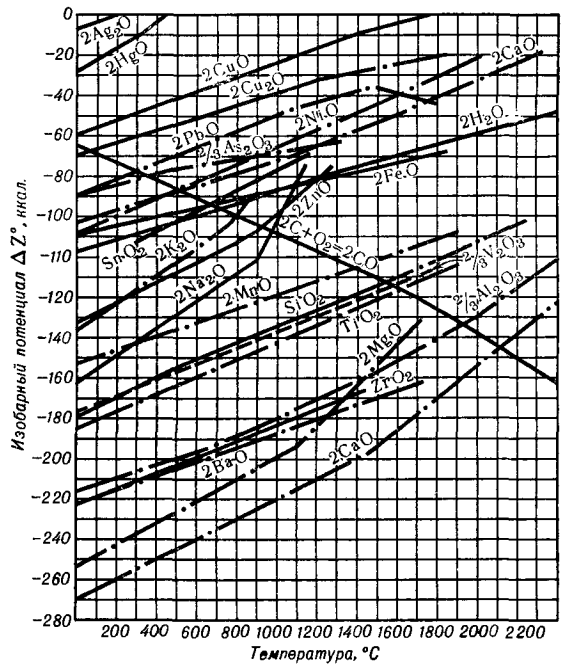


Рис 2. Стандартные изобарные потенциалы образования нек-рых окислов.

выгорает. Применение кислых или основных шлаков возможно при соответствующей футеровке печей. Поэтому состав футеровки конвертеров и мартеновских печей сильно влияет на процессы производства стали.

Основными восстановительными плавками являются доменный процесс, а также свинцовая, оловянная и др. плавки; происходит восстановление соответствующих металлов из их окислов. Восстановителем служит углерод топлива, добавляемого в шихту, а

гл. обр. окись углерода, образующаяся по реакции: $CO_2+C=2CO$. В результате процесса CO окисляется до CO_2, а последняя, реагируя с твердым углеродом, вновь регенерирует CO. Т. обр. система $CO—CO_2$ служит переносчиком углерода через газовую фазу. До начала плавления твердые окислы восстанавливаются преимущественно окисью углерода: поверхность контакта их с твердым восстановителем невелика. В расплавах окислы восстанавливаются и твердым углеродом. Избирательность восстановления зависит от сродства металлов к кислороду (рис. 2), активностей в металлической и шлаковой фазах и отношения парциальных давлений CO и CO_2 в газах. Отношение концентраций какого-либо металла в металлич. и шлаковой фазах можно выразить следующим общим ур-нием:

$$(MeO)_{шл}+CO=[Me]_{спл}+CO_2$$

$$K=\frac{[Me]_{спл}}{(MeO)_{шл}}\cdot\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}};\quad \frac{[Me]_{спл}}{(MeO)_{шл}}=K\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

где круглыми скобками обозначены концентрации в шлаке, а квадратными — в сплаве металлов. Величина K отражает сродство металла к кислороду при данной темп-ре; отношение $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ — также функция темп-ры. Изменяя состав шлаков и темп-ру при доменной плавке, достигают разной степени восстановления окислов из шлака и получают разные по составу передельные или литейные чугуны:

	Si, %	Mn, %
Мартеновский . . .	0,3—1,5	1,5—3,51
Бессемеровский . .	0,9—2,0	0,6—1,5
Томасовский . . .	0,2—0,6	1,8—1,3
Литейный	1,25—4,25	0,5—1,3

В специальных чугунах (ферросплавах) содержание марганца достигает 70—75%, а содержание кремния — 13%.

Свинцовую и оловянную восстановительные плавки проводят так, чтобы максимально восстановить свинец или олово, а железо перевести в шлак в виде FeO. Восстановительная плавка на возгон (фьюминг-процесс) основана на восстановлении и испарении свинца, цинка, кадмия или сульфида и окиси олова при продувке жидкого шлака смесью воздуха с угольной пылью. Пары металлов и их соединений уносятся газами, частично при этом окисляясь, а затем улавливаются в виде твердых пылевидных возгонов пылеуловителями. Нек-рые металлы могут быть получены т. н. реакционной плавкой при взаимодействии между их сульфидами и окислами. Примером служит горновая выплавка свинца из сульфидного концентрата. Через слой концентрата при темп-ре ок. 800° продувают воздух, частично окисляя сульфид свинца до PbO и $PbSO_4$. Одновременно протекают реакции:

$$PbS+2PbO=3Pb+SO_2$$
$$PbS+PbSO_4=2Pb+2SO_2$$

Тот же процесс возможен при плавке смеси сырого и обожженного концентрата. Получение меди из штейнов в конвертере — окислительная и реакционная плавка. Сначала окисляют и шлакуют кварцем железо:

$$2FeS+3O_2+SiO_2=Fe_2SiO_4+2SO_2$$

До тех пор, пока в штейне присутствует сульфид железа, сульфид меди не окисляется, т. к. сродство меди к сере выше, чем у железа, а к кислороду — ниже. Во второй стадии, после практически полного окисления сульфида железа, перевода его в шлак и выпуска шлака протекают реакции:

$$2Cu_2S+3O_2=2Cu_2O+2SO_2$$
$$Cu_2S+2Cu_2O=6Cu+SO_2$$

Плавка, в к-рой металлы восстанавливаются из окислов или иных соединений другими, более активными металлами, наз. металлотермической. Напр., UF_4 восстанавливают до металла кальцием или магнием (см. *Металлотермия*). Получение металлов из солевых расплавов в результате восстановления электролизом при темп-ре выше точки плавления металла представляет электролитическую плавку. Напр., алюминий получают электролизом из раствора его окиси в расплавленном криолите Na_3AlF_6, где Al_2O_3 при темп-ре ок. 950° диссоциирует на ионы Al^{3+} и AlO_3^{3-}. На угольной подине электролитной ванны, служащей катодом, ионы Al^{3+} восстанавливаются до металла и образуют слой жидкого алюминия, а анион AlO_3^{3-} разряжается на угольном аноде: $2AlO_3^{3-}-6e=Al_2O_3+1^1/_2O_2$. Жидкий алюминий (плотн. 2,3) легко расслаивается с жидким электролитом (плотн. 2,03). Магний восстанавливают электролизом из расплавов, содержащих $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl, NaCl при темп-ре ок. 700°. Металл всплывает в электролите, на аноде выделяется хлор.

Степень извлечения металлов при плавках зависит от величин потерь со шлаками и газами. Химические потери металлов в шлаках обусловлены неполнотой протекания основных реакций плавки, обычно они невелики. Механические потери связаны с неполным расслаиванием продуктов плавки из-за высокой их вязкости, малой разности плотностей и по другим причинам. Все это зависит от состава шлака и правильного его выбора, а также от темп-ры плавки и устройства плавильной печи. Благоприятные для расслаивания высокие темп-ры плавки невыгодны из-за повышенного расхода топлива и быстрого износа огнеупорных материалов. Уменьшение выхода шлака обычно снижает потери металлов и расходы на топливо. При выборе состава шлака руководствуются минимальным расходом флюсов, снижая этим и затраты на материалы, и выход шлака. Пустая порода железных руд содержит преобладающие количества окислов кремния и алюминия. Главные компоненты шлаков черной металлургии: SiO_2, Al_2O_3 и CaO, последняя вводится с флюсом — известняком. Шлакование в цветной металлургии требует перевода в шлак железа, поэтому главные компоненты шлаков здесь — FeO, SiO_2 и CaO; помимо известняка или извести, флюсами служат также кварциты, реже железные и марганцовые руды.

Свойства шлаков зависят гл. обр. от весового соотношения основных компонентов, суммарное содержание к-рых достигает 80—95%; однако и второстепенные компоненты влияют на свойства шлаков. Шлаки рассчитывают по диаграммам плавкости и вязкости соответствующих шлаковых систем и корректируют по данным заводской практики переработки аналогичного сырья. Учитывают также плотность, а при электроплавках — электропроводность жидких шлаков. Темп-ра плавления шлака должна соответствовать условиям наиболее полного протекания основных реакций плавки и устройству плавильной печи, т. к. во многих случаях она определяет темп-ру плавки. Для рафинирования сравнительно легкоплавких металлов, напр. свинца (т. пл. 327°), олова (т. пл. 232°), цинка (т. пл. 419°), проводится ликвационная плавка. Она основана на понижении растворимости примесей с охлаждением перегретого жидкого металла; кристаллы, содержащие примеси, всплывают или тонут, их удаляют шумовками в виде продукта, называемого съемами или шликерами. Напр., на поверхность свинца, загрязненного медью, при темп-ре ок. 330° всплывают кристаллы твердого раствора Cu—Pb, содержание меди в металле

удается понизить до 0,1%. Цинк, содержащий примеси свинца и железа, при темп-ре ок. 420° расслаивается: в верхнем слое содержание свинца понижается до 1,5%, а в нижнем — повышается до 90%; на границе между слоями собирают твердый продукт, содержащий примесь железа в виде кристаллов $FeZn_3$ и $FeZn_7$. Нек-рые примеси удаляются добавками реагентов, дающих труднорастворимые соединения. Напр., для удаления малых количеств меди из олова или свинца в жидкий металл вмешивают элементарную серу, образующую Cu_2S, к-рая всплывает на поверхность ванны и удаляется в виде съемов. Ликвационная зонная плавка применяется для глубокой очистки нек-рых металлов, напр. алюминия, олова, германия и др. с получением продукта, содержащего обычно более 99,999% основного элемента (см. *Зонная плавка*).

Дистилляция — обжиг или плавка, при к-рых металлы или их соединения испаряются, а затем конденсируются из газов в виде жидкости или кристаллов; применяется для извлечения или рафинирования металлов, имеющих сравнительно низкие темп-ры кипения. При темп-рах до 1000° кипят Hg, Cd, K, As, Na, Rb, Cs, Zn. Точки кипения в пределах от 1000° до 1500° имеют: Eu, Y, Ca, Li, Mg, Ra, Sr, Sb, Tl. Применение для дистилляции еще более высоких темп-р затруднено выбором материалов для герметичной аппаратуры. С понижением концентрации примесей в расплавленных металлах давление паров понижается, поэтому в конце дистилляции требуются значительно более высокие темп-ры, чем в начале. В связи с этим число металлов, получаемых дистилляцией, невелико, практически этот способ применяется только для извлечения и рафинирования Hg, Cd, As и Zn. Дистилляцией (возгонкой) в виде окислов получают и рафинируют трехокись мышьяка и молибденовый ангидрид. Высокие давления паров As_4O_6 и MoO_3 используются для отделения этих веществ от нелетучих примесей. Дистилляция в вакууме позволяет понизить точки кипения, она применяется, напр., для извлечения магния силикотермич. способом. Магний восстанавливают из окиси кремнием или ферросилицием при темп-ре 1170° и остаточном давлении ок. 0,03 *мм рт. ст.* Пары магния конденсируют в виде кристаллов. Дистилляцией в вакууме также рафинируют магний.

Дистилляция в ректификационных колоннах (ректификация) дает возможность разделить металлы и их соединения с близкими точками кипения, она применяется, напр., для очистки цинка от кадмия, свинца и др. примесей. Ректификацией разделяют тетрахлориды титана и кремния и др. соединения редких металлов. При всякой дистилляции важны и условия конденсации, необходимые для получения жидкого или кристаллич. конденсата, при минимальном выходе пылевидных продуктов, обычно трудно перерабатываемых. Равновесное давление паров над мелкими каплями или зародышами кристаллов выше, чем над сплошным конденсатом, поэтому для начала конденсации необходимо переохлаждение. При медленном охлаждении паров выход мелких частиц конденсата меньше, при быстром — больше. Пылевидные конденсаты получаются также из паров, разбавленных газами, а также вследствие окисления или иного загрязнения поверхности зародышей кристаллов, препятствующего их росту. Выход пыли значительно зависит от принципа действия конденсатора. Часто его удается снизить разбрызгиванием в конденсаторе жидкости, растворяющей дистиллируемое вещество (это и ускоряет конденсацию). Напр., при конденсации паров цинка, разбавленных газами, в конденсаторе иногда разбрызгивают цинк или свинец. В последнем случае получают сплав цинка со свинцом, из к-рого затем извлекают цинк ликвацией, а свинец оборачивают.

Дистилляция с использованием химич. реакций, обратимых при изменении темп-ры или давления, применяется для очистки алюминия, никеля и нек-рых тугоплавких металлов. При рафинировании этим способом титана губчатый металл иодируют элементарным иодом, получая соответственно при темп-рах 175—200° и 500—550° летучие TiJ_2 и TiJ_4. Пары иодидов в том же аппарате разлагают на проволоке из чистого титана, накаленной электрич. током до 1300—1400°, в результате чего на тонкой титановой проволоке (керне) наращивают кристаллы титана высокой чистоты и получают пруток рафинированного титана. Пары иода возвращаются в зону иодирования. Подобно этому рафинируют цирконий. Алюминий хлорируют при темп-ре 1000—1050° и остаточном давлении 0,1 *мм рт. ст.* парами $AlCl_3$, получая летучий субхлорид AlCl. Последний в более холодной части аппарата диспропорционирует при темп-ре 700—800°: $3AlCl_{газ} \rightleftarrows 2Al_{ж} + AlCl_{3газ}$. Никель превращают действием CO в летучий карбонил $Ni(CO)_4$ под давлением 250 *ат*, при темп-ре 250°. Пары карбонила конденсируют и очищают от примесей дистилляцией, а затем вновь испаряют и разлагают при атмосферном давлении и 320°, получая чистый порошок никеля и оборотную окись углерода. Аналогичный процесс применяют для получения чистого порошкообразного железа.

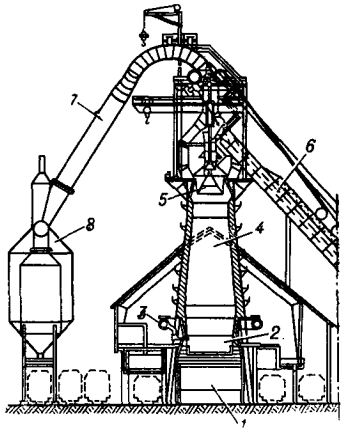


Рис. 3. Доменная печь: *1* — фундамент печи; *2* — горн; *3* — фурмы для вдувания горячего воздуха; *4* — шахта; *5* — загрузочное устройство; *6* — наклонный подъемник для руды, флюса и кокса; *7* — газоход; *8* — пылеуловитель.

Металлургические печи — главный вид аппаратуры, применяемой в П. По технологич. назначению металлургич. печи подразделяются на плавильные, обжиговые, дистилляционные и др. Плавильные печи различаются по форме печного пространства и способам обогрева, к ним относятся шахтные, пламенные печи, конвертеры и электрические печи. Плавильные шахтные печи, служащие для плавки кусковых материалов, обогреваются кусковым топливом, обычно коксом, к-рый загружается в печное пространство вместе с шихтой. Они имеют высоту, значительно превышающую поперечное сечение, таковы доменные печи для выплавки чугуна (рис. 3).

Конструкция доменной печи сложилась в процессе совершенствования примитивных устройств, применявшихся еще в 4—3 тысячелетиях до н. э. для выплавки меди и бронзы. Воздух для сжигания топлива подавался в печи силой легких, позднее ручными мехами или мехами, действовавшими от конной тяги. Паровые воздуходувки были применены для этого только в 1782. Увеличение силы дутья позволило увеличить высоту печей, улучшить использование тепла и повысить производительность. До 18 в. топливом служил непрочный древесный уголь, ограничивавший высоту загрузки. Кокс был впервые применен в 1735 А. Дерби в Англии. Подогрев дутья, позволивший значительно повысить темп-ру в доменной печи, был введен Дж. Нилсоном в 1829 и Э. Каупером в 1857 в Англии. В настоящее время доменная печь — наиболее мощный металлургич. агрегат, послуживший прообразом создания других шахтных печей.

Современные доменные печи имеют высоту более 30 *м* и выплавляют до 3800 *т* чугуна в сутки. В металлур-

гии цветных металлов для выплавки свинца из свинцовых концентратов и плавки медных и никелевых руд на штейн применяют шахтные печи высотой ок. 6 *м*, отапливаемые коксом, но без подогрева дутья. В отличие от доменных печей, они имеют не круглое, а прямоугольное сечение. В связи с агрессивностью шлаков, содержащих FeO, и штейнов к огнеупорным материалам стены шахтных печей цветной металлургии собирают из плоских железных коробок, охлаждаемых проточной водой — кессонов (рис. 4). Пламенные плавильные печи имеют ванну большой площади и сравнительно малую высоту. Топливо сжигается в факеле над ванной. Пламенные печи отапливают мазутом, который вдувается в печь форсунками, либо газом или угольной пылью, вдуваемыми горелками.

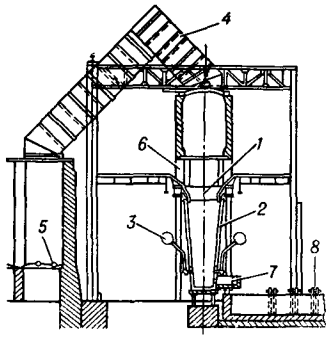


Рис. 4. Шахтная печь для плавки медных руд на штейн: *1* — печь; *2* — кессоны; *3* — фурмы для вдувания воздуха; *4* — газоход; *5* — пылевая камера; *6* — загрузочное окно; *7* — выпускной желоб; *8* — передний горн.

Большим прогрессом развития металлургии стали в 19 в. было создание братьями Сименс, а затем Мартеном регенеративной пламенной печи, наз. теперь мартеновской. Газ, применяемый для отопления мартеновской печи, и воздух, необходимый для его сжигания, предварительно подогреваются отходящими газами в регенераторах. Вследствие этого темп-ра печного пространства достигает 1700°. Схема мартеновской печи приведена на рис. 5. Пламенные печи цветной металлургии, наз. также отражательными, обогреваются мазутом, угольной пылью или газом; применяются для плавки медных и никелевых концентратов на штейн, для выплавки олова и др. переделов. В этих печах обычно плавят порошкообразные шихты, поэтому запыленность газов велика и регенерацией тепла пользоваться не удается. Для улучшения использования топлива отходящие газы отражательных печей обычно направляют под паровые котлы.

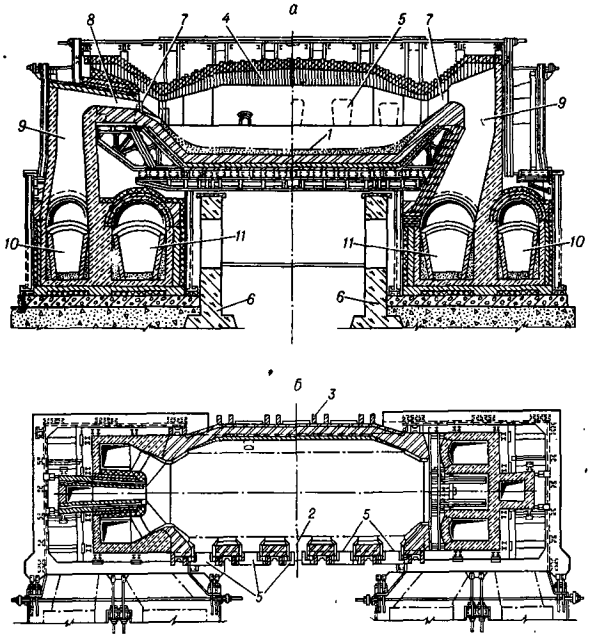


Рис. 5. Разрез (*а*) и план (*б*) мартеновской печи: *1* — под печи; *2* — передняя стенка; *3* — задняя стенка; *4* — свод; *5* — загрузочные окна; *6* — бетонные опоры; *7* — воздушный канал головки; *8* — газовый канал; *9* — вертикальные каналы; *10* — шлаковики газового генератора; *11* — шлаковики воздушного генератора.

Конвертеры — плавильные печи, обогреваемые теплом экзотермич. реакций окисления примесей при продувке расплавов воздухом или смесью его с кислородом.

Конвертер для получения стали из чугуна был сконструирован Бессемером (Англия в 1854—56) (рис. 6). Томас (1878), заменив кварцевую футеровку бессемеровского конвертера доломитовой, сделал его пригодным для переработки чугунов, богатых фосфором. Русский инженер В. А. Семенников впервые (1866) применил конвертер для переработки медных штейнов на медь. Этот способ был описан в 1870 А. Иоссой и Н. Лалетиным. В 20 в. конвертеры стали применять для переработки никелевых штейнов и для др. переделов. Конвертеры, применяемые теперь в металлургии цветных металлов, имеют форму горизонтально установленного цилиндра, к-рый для заливки и выпуска расплава может поворачиваться относительно горизонтальной оси. По одной из образующих цилиндра расположены отверстия для подачи воздуха — фурмы.

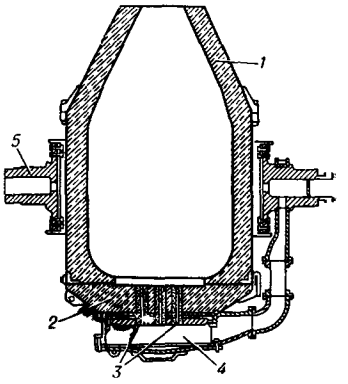


Рис. 6. Схема бессемеровского конвертера: *1* — корпус; *2* — днище; *3* — фурмы; *4* — воздушная коробка; *5* — цапфы для поворота конвертера при заливке и выпуске металла.

Электрические плавильные печи по способам обогрева подразделяются на дуговые и индукционные. Сечение дуговых печей круглое или прямоугольное, высота сравнительно невелика. Через свод в печь опущены угольные или графитированные электроды, число их обычно кратно трем. Дуга возникает между электродами и электропроводной шихтой. После образования и накопления шлака электроды погружают в шлак и далее печь обогревается джоулевым теплом от протекания тока через шлак. Делают стационарные и качающиеся печи, последние для выпуска расплава наклоняют. Дуговые электропечи применяют для выплавки специальных сталей. Возможные здесь высокие темп-ры позволяют широко менять состав шлаков, а отсутствие дымовых газов дает возможность поддерживать нужную газовую среду. В цветной металлургии электрич. печи служат для выплавки медных и никелевых штейнов из соответствующих концентратов, для выплавки олова и для др. переделов. В малых дуговых вакуумных печах с расходуемым электродом из данного металла переплавляют тугоплавкие металлы: титан, цирконий и др. Вакуумные электрич. печи применяются для плавки или спекания порошков тугоплавких и легкоокисляемых металлов (тантал, ниобий и др.). В индукционных печах телом электрич. сопротивления служит проплавляемый материал или стенки электропроводного материала тигля (напр., графитового), а ток в нем наводится спиралью индуктора, окружающей извне плавильное пространство.

Обжиговые печи различны по устройству. Обжиг проводят в многоподовых печах непрерывного действия с механич. перегребанием (рис. 7), где обжигаемый материал под действием вращающегося вала с гребками движется сверху вниз, пересыпаясь с пода на под, навстречу потоку взаимодействующих с ним или обогревающих его газов. При обжиге сульфидов необходимая температура достигается часто за счет экзотермических реакций, и топливо не требуется. При малом содержании в сырье горючих составляющих на нижних подах печи сжигают мазут или газ. Для обжига во взвешенном состоянии применяются печи, в нагретое пространство к-рых измельченный материал вдувается форсунками, а взаимодействие его с газами происходит за время полета частиц через печь по спиральной траектории. Темп-ра поддерживается только за счет тепла реакций окисления.

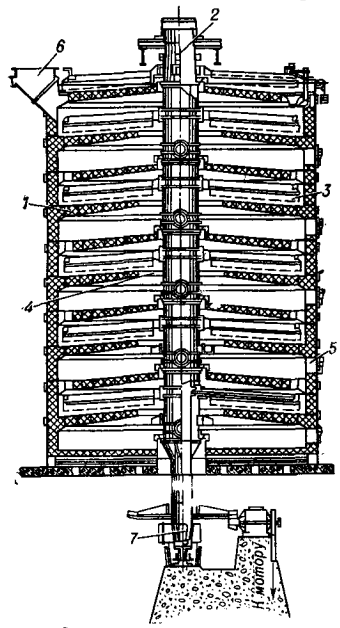


Рис. 7. Многоподовая механическая обжиговая печь: *1* — поды; *2* — вал; *3* — гребки; *4* — отверстия для передачи огарка с пода на под; *5* — окна для поступления воздуха; *6* — газоход; *7* — редуктор для вращения вала.

В печах кипящего слоя материал непрерывно подается на дырчатый под, а снизу поступают пронизывающие его струйки воздуха или газа (рис. 8). Порошкообразный материал приводится этим в состояние ограниченного витания, по внешнему виду напоминающего кипение. Кипящий (псевдоожиженный) слой способен перетекать подобно жидкости, этим пользуются для непрерывной выгрузки огарка. Турбулентность газов в печах взвешенного состояния и кипящего слоя способствует скорости реакций и высокой производительности. При окислительных обжигах производительность можно повысить еще и применением воздуха, обогащенного кислородом. Общим недостатком обжига витающих частиц является большой вынос пыли, достигающий 70%. Пыль улавливают пылеуловителями и частично оборачивают. Для уменьшения пылеобразования шихту перед обжигом в кипящем слое иногда окатывают в увлажненном виде и обжигают в гранулах. Печи кипящего слоя — наиболее прогрессивный аппарат для обжига, постепенно вытесняющий другие обжиговые печи во многих отраслях металлургии и химии. Печи кипящего слоя широко используются для обжига цинковых, медных и др. сульфидных концентратов, а также для обжига известняка, доломита и др. негорючих материалов.

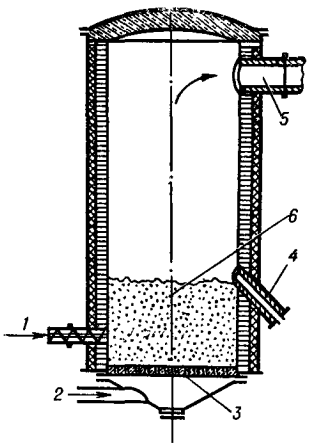


Рис. 8. Схема печи для обжига сульфидов в кипящем слое: *1* — питатель; *2* — подача воздуха; *3* — дырчатый под; *4* — выпуск огарка; *5* — газоход; *6* — кипящий слой.

Трубчатые обжиговые вращающиеся печи наиболее приспособлены для обжига сырья с твердыми реагентами. Они имеют форму наклонно установленного цилиндра, напр. длиной 70 *м* и диаметром 3,5 *м*, уклон 2°. При вращении со скоростью 0,5—3 *об/мин* материал, пересыпаясь, перемещается по трубе, а навстречу ему направлен факел горения мазута или газа. Эти печи применяют в производстве глинозема для спекания бокситов с содой, в производстве вольфрама для спекания вольфрамовых концентратов с содой, при переработке отходов производства цинка (вельц-процесс, вельцевание) и для других процессов. За последнее время и для восстановления порошкообразных металлов из окислов водородом (напр., W из WO_3) также применяют вращающиеся трубчатые печи непрерывного действия с циркуляционной регенерацией избыточного водорода.

Спекательные машины, наз. также агломерационными, применяют для агломерации мелких материалов. Попутно, при агломерации железных руд удаляются примеси серы и мышьяка, при агломерации свинцовых концентратов — примеси серы, кадмия и др. Шихта подается на ленту (рис. 9), составленную из примыкающих друг к другу тележек с днищами из колосников. Тележки движутся по рельсам, скользя боковыми сторонами по бортам расположенной под ними камеры всасывания. В начале движения шихта поджигается сверху горячими газами зажигательной печи. Обжиг и спекание происходят при просасывании воздуха через слой шихты. В конце горизонтального пути очередная тележка опоражнивается и механизмом возвращается на начало ленты. Спекательными машинами оборудованы агломерационные фабрики заводов черной металлургии и цехи заводов цветной металлургии.

Рис. 9. Схема спекательной машины: *1* — тележки; *2* — загрузочное устройство; *3* — зажигатель; *4* — камеры всасывания; *5* — привод.

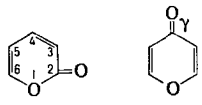
Дистилляционные печи различны по устройству. Для производства цинка применяют печи с керамич. ретортами, обогреваемые газом, реже — мазутом. Для дистилляции магния применяют реторты из жаропрочной стали, обогреваемые электричеством. Тарельчатые печи с тарелками из карборунда, наз. ректификационными колоннами, служат для рафинирования цинка от кадмия, свинца и др.; они обогреваются газом.

Лит.: Севрюков Н. Н., Кузьмин Б. А., Челищев Е. В., Общая металлургия, 2 изд., М., 1962; Основы металлургии, под ред. Н. С. Грейзера [и др.], т. 2—3, М., 1962—63; Tafel V., Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd 2, Lpz., 1953; Павлов М. А., Металлургия чугуна, ч. 1—2, М., 1948—49; Морозов А. Н., Современный мартеновский процесс, Свердловск, 1961; Вольский А. Н., Теория металлургических процессов, ч. 1, М.—Л., 1935; Ростовцев С. Т., Теория металлургических процессов, М., 1956; Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical ther-

mochemistry, 3 ed., L.,1958; Цейдлер А. А., Металлургия меди и никеля, М., 1958; Лоскутов Ф. М., Металлургия свинца и цинка, М., 1956; Мурач Н. Н. [и др.], Металлургия олова, М., 1964; Меерсон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Беляев А. И., Металлургия легких металлов, 4 изд., М., 1954.

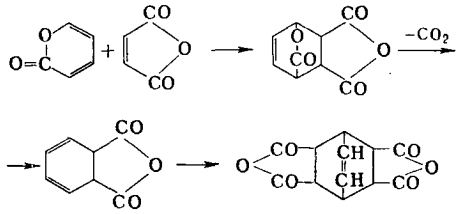
Н. Н. Севрюков.

ПИРОНЫ (кетопираны, оксопираны). Простейшими П. являются α-П. (I) и γ-П. (II), $C_5H_4O_2$, мол. в. 96,08 α-П. (2-кетопиран, 2-пирон, кумалин) — бесцветная жидкость с запахом свежего сена; т. пл. 5°; т. кип. 206—209°; n_D^{25} 1,5272; медленно полимеризуется при стоянии, быстро — в присутствии щелочей. γ-П. (4-кетопиран, 4-пирон) — бесцветные кристаллы; т. пл. 31—32°; т. кип. 215°/742 *мм*, 101—102°/17 *мм*, 88,5°/7 *мм*; хорошо растворим в воде, раствор имеет нейтральную реакцию.

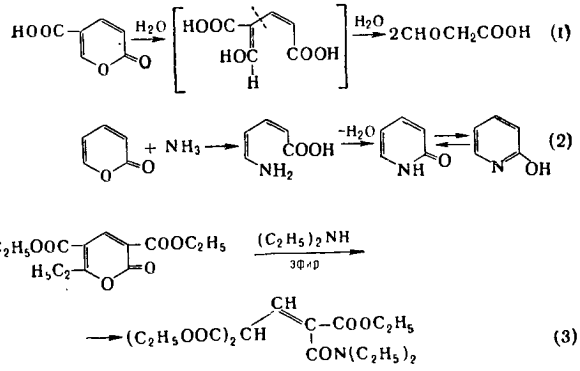


I II

α-П. благодаря наличию двух сопряженных С—С-связей вступают в реакцию Дильса—Альдера (см. *Диеновый синтез*):

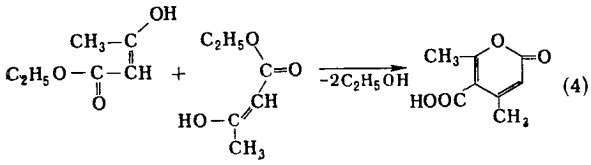


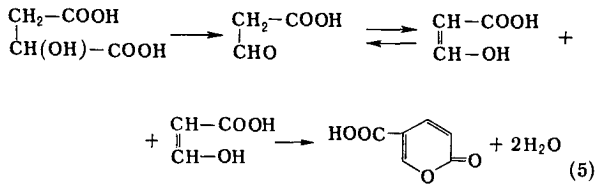
Будучи фактически циклич. δ-лактонами, α-П. легко гидролизуются, особенно в присутствии щелочей (1). С водным р-ром аммиака α-П. образуют 2 придоны (2). Первичные амины реагируют аналогично, вторичные — с образованием амидов соответствующих к-т (3).



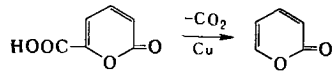
Каталитически возбужденным водородом α-П. восстанавливаются в насыщенные δ-лактоны (иногда восстановление сопровождается расщеплением цикла).

Для синтеза α-П. обычно применяют различные способы конденсации-циклизации. Наиболее доступной является изодегидрацетовая к-та, получаемая из ацетоуксусного эфира и H_2SO_4 (4). Так наз. кумалиновая к-та может быть получена действием дымящей H_2SO_4 на яблочную кислоту (5).



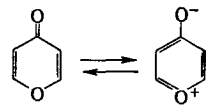


Собственно α-П. (кумалин) получают пиролизом ртутной (закисной) соли кумалиновой к-ты или (еще лучше) декарбоксилированием 2-пирон-6-карбоновой к-ты в присутствии свежевосстановленной меди:

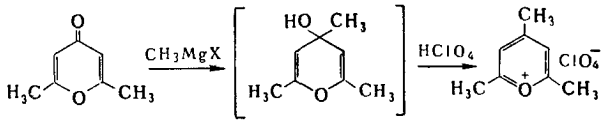


Нек-рые замещенные α-П. встречаются в природе; т. напр., применяемый в медицине каваин (4-метокси-5,6-дигидро-6-стирил-α-пирон), стероиды с α-П. в боковой цепи, возбуждающие сердечную деятельность, и т. д. Гораздо большее значение имеют бензо-α-пирон (*кумарин*), дибензо-α-пирон и их производные. Важнейшим производным последнего является эллаговая кислота.

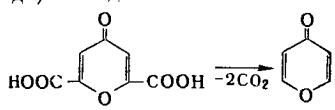
Свойства γ-П. и его многочисленных производных изучены более полно (см., напр., *Диметилпирон*). γ-П. являются слабыми основаниями, образуют легко гидролизующиеся соли, напр. $C_5H_4O_2 \cdot HCl$, т. пл. 139°, $C_5H_4O_2 \cdot HO(C_6H_2)(NO_2)_3$, т. пл. 129°С. γ-П. так же, как и α-П., легко расщепляются щелочами по С—О-связи (напр., γ-П. с холодным NaOH дает динатриевую соль диформилацетона), реагируют с NH_3 и первичными аминами с образованием γ-пиридонов. сравнительно легко восстанавливаются в соответствующие тетрагидро-γ-пироны и т. д. СО-группа в γ-П. благодаря сопряжению с двумя С—С-связями имеет менее электронофильный характер, чем обычная карбонильная группа; так, γ-П., как правило, не образуют оксимов и фенилгидразонов. Такая пассивность может быть объяснена, если представить молекулу γ-П. в виде биполярного иона:



Своеобразным свойством γ-П. является способность к образованию солей дирилия (пироксония):



Способы получения γ-П. и α-П. сходны. Так, γ-П. может быть получен пиролизом (в присутствии порошкообразной меди) хелидоновой к-ты:

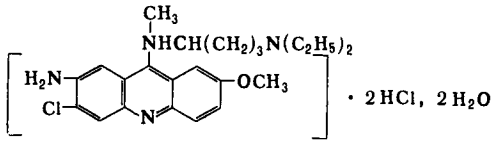


Производные γ-П. широко распространены в природе. Кроме хелидоновой и меконовой к-т, известны: койевая к-та (5-окси-2-оксиметил-γ-пирон), мальтол (3-окси-2-метил-γ-пирон), патулин и др. (см. также *Хромоны*, *Флавоны*, *Ксантон*).

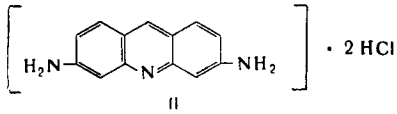
Лит.: Фред Д., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 269—307; Chemistry of carbon compounds, ed. by E. H. Rodd, v. 4, pt B, L.—N. Y., 1959.

В. Н. Фросин.

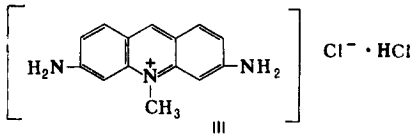
ПИРОПЛАЗМОЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ — химические соединения, применяемые для лечения с.-х. животных от заболеваний, вызываемых эндоглобулярными паразитами крови животных (ранее эти паразиты назывались пироплазмами, позднее — гемоспоридиями; в зарубежной литературе — бабезиозами). Основные П. п., применяемые в ветеринарной практике, приведены в таблице.



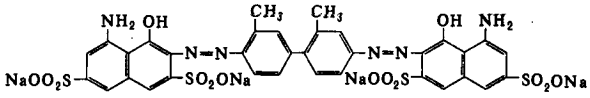
I



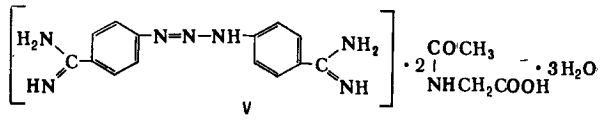
II



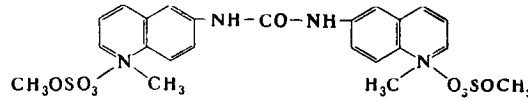
III



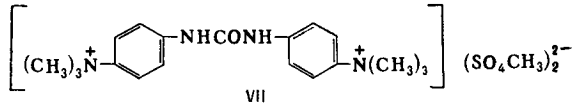
IV



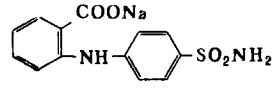
V



VI



VII



VIII

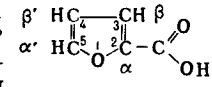
Название, синонимы, рациональное название	Брутто формула, мол. вес	Внешний вид, т. пл., растворимость
Аминоакрихин[а] (I), хлоргидрат-2-метокси-6-хлор-7-амино-9-σ-диэтил-амино-α-метилбутиламиноакридина	$C_{23}H_{37}O_3N_4Cl_3$, 523,5	Оранжево-желтый порошок, т. пл. 260—262°; легко растворим в воде, р-ры устойчивы при кипячении и нагревании в автоклаве
Флавакридин[б] (трипафлавин; акрифлавин), смесь дихлоргидрата 3,6-диаминакридина (II) и солянокислого 3,6-диамино-10-метилакридиния (III)	Смесь: (II) $C_{13}H_{13}N_3Cl_2$, 282,18 и (III) $C_{14}H_{15}N_3Cl_{21}$, 296,21	Оранжево-красный порошок, без запаха, горького вкуса; хорошо растворим в воде и 60°-ном спирте, почти нерастворим в эфире, р-ры имеют кислую реакцию
Азидин[б] (V), диацетурат ди-(4-амидинофенил)-триазена	$C_{22}H_{37}O_6N_9$, 569,57	Аморфный желтый порошок, т. пл. 200—204°, горького вкуса; легко растворим в воде, при нагревании растворим в пентаноле, плохо растворим в этиловом спирте, нерастворим в ацетоне, эфире, бензоле
Пироплазмин[б] (VI) N,N′-ди-(метилсульфометилат)-6,6-дихинолил-(6)-мочевины	$C_{27}H_{26}N_4O_6S_2$, 590,63	Зеленовато-желтый порошок; водные р-ры имеют кислую реакцию и обладают горько-кислым вкусом; легко растворим в воде и кипящем спирте, трудно — в холодном спирте, нерастворим в эфире, бензоле и хлороформе
Трипансинь[в] (IV) (трипанблау, трипановый голубой), тетранатриевая соль бис-азо-ортотолидина-1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты	$C_{34}H_{24}O_{14}N_6S_4Na_4$, 960,8	Темно-синий гигроскопичный порошок, при растворении в воде окрашивает ее в фиолетовый цвет
Гемоспоридин[г] (VII), метилсульфометилат N,N′-ди-(4-диметиламинофенил)-мочевины	$C_{21}H_{34}O_6N_4S_2$, 550,3	Бесцветные кристаллы, т. пл. 215°; хорошо растворим в воде, плохо — в спирте, эфире и бензоле
Альбаргин[д] (соединение желатозы с нитратом серебра, содержащее 15% Ag)	—	Светло-желтый, рыхлый блестящий порошок, легко растворим в воде
Тиарген[е], пентатиосульфатоаргентат натрия	$Na_4[Ag(S_2O_3)_5]$, мол. в. 875,5	Белый кристаллич. порошок, солено-горького вкуса, легко растворим в воде
Сульфантрол[ж] (VIII), натриевая соль сульфаниламидоортобензойной кислоты	$C_{13}H_{11}O_4N_2SNa$, мол. в. 314,2	Белый кристаллич. порошок, горького вкуса, легко растворим в воде

Применяются: [а] При тейлерозе и трихомонозе крупного рогатого скота. [б] При гемоспоридиозах с.-х. животных. [в] При пироплазмозе лошадей, крупного и мелкого рогатого скота. [г] При пироплазмозе лошадей и пироплазмозе и бабезиелозе крупного и мелкого рогатого скота. [д] При бабезиелозе крупного рогатого скота. [е] При бабезиелозе и лептоспирозе крупного рогатого скота. [ж] При нуталиозе лошадей.

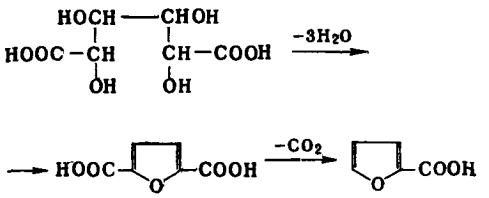
Лит.: Мозгов И. Е., Фармакология, М., 1961; Шмулевич А. И., Поварова Л. Н., Хитенкова Л. П., Тр Гос. научно-контрольного ин-та ветеринарных препаратов, 1962, 10.

А. И. Шмулевич.

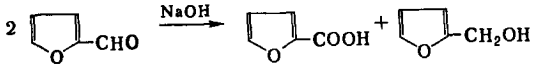
ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА (2-фуранкарбоновая, α-фуранкарбоновая кислота) $C_5H_4O_3$, мол. в. 112,08— бесцветные кристаллы; т. пл. 132°; т. кип. 230—232°/760 *мм*, 141—144°/20 *мм*; растворима в спирте, эфире. Растворимость П. к. в воде (*г*/100 *мл*): 3,6 (20°), 13,5 (45°); константа диссоциации $K_{25}=7{,}1\cdot10^{-4}$; при осторожном нагревании выше 100° сублимируется, при быстрой перегонке разлагается на фуран и CO_2 (при 275° количественно); в безводной среде



хлорируется, бромируется, нитруется и сульфируется преим. в положении 5; водородом в присутствии Pd восстанавливается до тетрагидропирослизевой к-ты. Впервые П. к. была получена пиролизом *слизевой кислоты*, откуда и ее название:



Обычно П. к. получают окислением фурфурола или реакцией Канниццаро:



П. к. используют как бактерицид и для произ-ва ее эфиров, применяемых в парфюмерной пром-сти. Каталитич. декарбоксилирование П. к. (Cu, $CuSO_4$) является лучшим способом получения *фурана*.

В. Н. Фросин.

ПИРОТЕХНИКА — отрасль техники, связанная с произ-вом и применением осветительных, сигнальных, зажигательных, дымовых и др. видов пиротехнич. составов (П. с.) и изделий из них. Энергия, выделяющаяся при горении П. с., используется в виде света, тепла (в термитных П. с.) или для сублимации веществ (напр., NH_4Cl), к-рые, охлаждаясь в атмосфере, образуют дым. В соответствии с этим П. с. делятся на след. категории:

Пламенные, к к-рым относятся осветительные составы и фотосмеси, трассирующие составы, ночные сигнальные составы и нек-рые зажигательные составы.

Термитные, к к-рым относятся термиты, а также безгазовые (малогазовые) составы для передачи огня в дистанционных трубках и взрывателях.

Дымовые, используемые для маскировки (белый и черный дым), сигнализации (цветные дымы) и создания дымовой трассы.

Основой большинства пиротехнич. составов являются смеси окислителя с горючим, однако имеется много П. с., в к-рых горючее частично сгорает за счет кислорода окислителя и частично за счет кислорода воздуха. В пламенных и термитных составах в качестве горючих используют магний, алюминий, их сплавы и смеси, а в дымовых составах — гл. обр. органич. вещества. В качестве окислителей в основном применяют: в пламенных составах — нитраты и перхлораты, в термитных составах — окислы металлов, в дымовых составах — хлораты. Помимо горючего и окислителя, в пиротехнич. составы, как правило, вводят различные добавки: соли, придающие окраску пламени, органич. красители (для получения окрашенного дыма), связующие (для придания спрессованному составу необходимых механич. свойств), стабилизаторы и флегматизаторы (для безопасности при изготовлении и хранении).

Пиротехнич. эффект (в том числе и скорость горения пиротехнич. составов) зависит от степени измельчения компонентов, их чистоты, тщательности смешения, а также и степени уплотнения в готовом изделии. Перед приготовлением составов компоненты измельчают, сушат и просеивают. Смешение производят в механич. смесителях с дистанционным управлением, установленных в целях безопасности в изолированных помещениях. Уплотнение составов (заполнение ими картонных или металлич. гильз) производят на прессах, шнек-аппаратах или вручную. Воспламенение пиротехнич. изделий осуществляют при помощи специальных воспламенительных составов, дымного пороха, стопина или огнепроводного шнура.

Большинство пиротехнич. составов, в особенности хлоратные и перхлоратные, обладают взрывчатыми свойствами.

В таблице приведены общие характеристики основных классов пиротехнич. составов.

Составы	Теплота сгорания, *ккал/кг*	Темп-ра горения, °C	Скорость горения в прессованном виде при атм. давлении, *мм/сек*
Осветительные и трассирующие	1500—2000	2500—3000	1—10
Термитно-зажигательные	800—1200	2000—3000	2—4
Сигнальные ночные (без металлич. горючих) .	600—1200	1200—2000	2—4
Дымовые маскирующие	300—600	400—600	0,5—2

Пиротехнич. составами снаряжают различные виды боеприпасов (снаряды, ракеты, бомбы), учебно-имитационные и др. изделия. Пиротехнич. составы также широко применяют в народном хозяйстве (термитные составы в металлургии, для сварки рельс и электропроводов, труб и др., сигнальные составы на ж.-д., речном, морском и воздушном транспортах; дымовые составы для окуривания растений, при киносъемках и др.). Пиротехнич. изделия были известны еще в глубокой древности. В России их применяли еще в конце 17 в. Широко применялись пиротехнич. боеприпасы в годы первой мировой и особенно второй мировой войны.

Лит.: Шидловский А. А., Основы пиротехники, 3 изд., М., 1964; Вейцер Ю. И., Лучинский Г. П., Маскирующие дымы, М.—Л., 1947; Гейдон А., Спектроскопия и теория горения, пер. с англ., М., 1950; Аэрозоли в сельском хозяйстве, под ред. А. Г. Амелина [и др.], М., 1956; Исследования при высоких температурах, пер. с англ., под ред. В. А. Кириллина, А. С. Шейндлина, М., 1962 (Тр. Международн. симпозиума); Ellern H., Modern pyrotechnics. Fundamentals of applied physical pyrochemistry, N. Y., 1961.

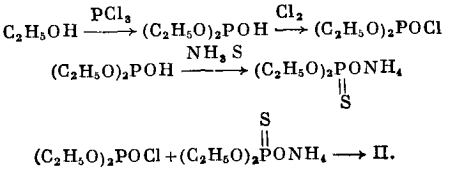
А. А Шидловский.

ПИРОФОС (фосарбин, тетраэтиловый эфир монотиопирофосфорной кислоты), мол. в. 306,26 — бесцветная жидкость со специфич. запахом, напоминающим запах сероводорода, легко растворима в жирах, маслах и большинстве органич. растворителей; мало растворима в воде (1 : 500); т. кип. 130—132°/2 *мм*; d_4^{20} 1,189—1,190; n_D^{20} 1,448—1,449. Водные р-ры П. быстро гидролизуются и теряют фармакологич. активность.

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(C_2H_5O)_2$$

Для качественного определения П. смешивают с конц. HNO_3, кипятят 20 мин. и разбавляют водой. К части р-ра прибавляют р-р молибдата аммония; при этом жидкость окрашивается в желтый цвет и затем выпадают желтые кристаллы фосфоромолибдата аммония. Другую часть р-ра смешивают с конц. HCl и прибавляют р-р $BaCl_2$; выпадает белый осадок $BaSO_4$. Для количественного определения навеску П. нагревают со смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3; после охлаждения и разбавления водой количественно осаждают фосфор прибавлением молибдата аммония.

П. может быть получен след. образом:

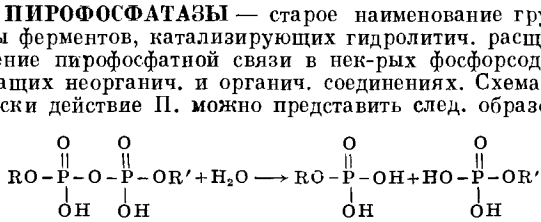


П. обладает антихолинэстеразным и миотич. действием; применяют для понижения внутриглазного давления, лечения больных с первичной и вторичной глаукомой, достижения длительного миотич. эффекта, а также для ослабления действия на глаз атропина.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Химия и применение фосфорорганических соединений, [под ред. А. Е Арбузова], М., 1957.

В. А. Засосов.

ПИРОФОСФАТАЗЫ — старое наименование группы ферментов, катализирующих гидролитич. расщепление пирофосфатной связи в нек-рых фосфорсодержащих неорганич. и органич. соединениях. Схематически действие П. можно представить след. образом:



где R и R′ — водород или остаток органич. молекулы, напр. *нуклеозиды*.

По современной системе классификации (см. *Номенклатура и классификация ферментов*), эти ферменты образуют подкласс гидролаз (шифр 3.6), действующих на кислотоангидридные связи.

Из числа ферментов, расщепляющих пирофосфатную связь в неорганич. соединениях, наиболее важной является пирофосфат-фосфогидролаза (тривиальное наименование: неорганич. пирофосфатаза, шифр 3.6.1.1), содержащаяся в животных тканях, в частности в сердечной мышце, почках и печени, в растениях, дрожжах, бактериях и грибах. Пирофосфат-фосфогидролазы, выделенные из различных источников, имеют различные оптимумы pH (7,2—8,4 — из дрожжей; 5,2—5,6 — из животных тканей) и характеризуются высокой субстратной специфичностью: расщепляют только неорганич. пирофосфат и не действуют на другие соединения с пирофосфатной связью. Активность ферментов проявляется в присутствии иона Mg^{2+}, к-рый, по-видимому, соединяется не с ферментом, а с пирофосфатом; т. о. истинным субстратом является не свободный пирофосфат, а ион $(MgP_2O_7)^{2-}$. Кристаллич. пирофосфат-фосфогидролаза, выделенная из дрожжей путем фракционирования $(NH_4)_2SO_4$ и очистки на геле фосфата кальция, представляет собой бесцветный белок типа альбуминов с мол. в. 63000 и изоэлектрич. точкой p*I* 4,75. Водные р-ры фермента устойчивы на холоду в интервале pH 6,4—7,0; при нагревании выше 40° фермент быстро и необратимо инактивируется. Молекула пирофосфат-фосфогидролазы дрожжей характеризуется высоким содержанием остатков *лизина* (10,9 *г* на 100 *г* белка), аспарагиновой и глуаминовой к-т (соответственно 12,1 и 9,1 *г*). Активатором фермента является Mg^{2+}. Формальдегид, Ca^{2+}, Cu^{2+}, NaF и аллоксан подавляют ферментативную активность. В оптимальных условиях (40°, pH 7,0, концентрация пирофосфата $3—4\cdot10^{-3}M$, Mg^{2+}—$3\cdot10^{-3}M$) один моль фермента за 1 минуту расщепляет 60 000 молей пирофосфата; энергия активации катализируемой реакции 15 000 *кал/моль*.

Функция пирофосфат-фосфогидролазы в живой клетке состоит в расщеплении неорганич. пирофосфата, к-рый образуется в ходе катализируемых *нуклеотидилтрансферазами* реакций, играющих важную роль в биосинтезе нуклеиновых к-т, ди- и полисахаридов, фосфолипидов и нек-рых коферментов-динуклеотидов. Все эти реакции легко обратимы и избыток пирофосфата может привести к расщеплению образующихся продуктов.

Пирофосфат-фосфогидролаза, расщепляя пирофосфат, удаляет его из сферы реакции и тем самым оказывает регулирующее воздействие на процессы биосинтеза белков, нуклеиновых к-т, фосфолипидов и углеводов. Одновременно с этим пирофосфат-фосфогидролаза, превращая пирофосфат в неорганич. фосфат, стимулирует процессы окислительного фосфорилирования.

К ферментам, расщепляющим пирофосфатную связь в органич. соединениях, относятся *аденозинтрифосфатазы* (систематическое название АТФ-фосфогидролазы; шифр 3.6.1.3), в частности АТФ-фосфогидролаза, активируемая Ca^{2+} (*миозин*), принимающая непосредственное участие в акте мышечного сокращения. К этой же группе относится динуклеотид-нуклеотидогидролаза (тривиальное наименование нуклеотид-пирофосфатаза, шифр 3.6.1.9), расщепляющая пирофосфатную связь в динуклеотидах, в частности в коферментах-динуклеотидах: никотинамидадениндинуклеотиде (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфате (НАДФ) (см. *Никотинамиднуклеотидные коферменты*), в *коферменте А* (КоА) и флавинадениндинуклеотиде (ФАД) (см. *Флавиновые коферменты*).

Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; Классификация и номенклатура ферментов, пер с англ., М., 1962; The enzymes, 2 ed., v. 4, N. Y.—L., 1960.

В. Б. Спиричев.

ПИРОФОСФОРИЛАЗЫ — см. *Нуклеотидилтрансферазы*.

ПИРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — метод определения нек-рых элементов, входящих в состав минералов, с помощью т. н. паяльной трубки. Метод основан на характерных реакциях, протекающих под действием высокотемпературного пламени. П. а. производят вдуванием воздуха через паяльную трубку в пламя свечи, газовой горелки или спиртовки. В пламени развивается высокая темп-ра, под действием к-рой внесенные в него образцы минералов сплавляются и окислы составляющих их элементов окрашивают пламя, перлы (см. ниже) или образуют налеты на угольной пластинке, расположенной вблизи пламени. В строении пламени различают три конуса: 1) внутренний низкотемпературный, содержит вещество, напр. свечи, в парообразном состоянии; 2) средний, сравнительно высокотемпературный (восстановительный) содержит большое количество неполностью окисленных продуктов горения, напр. CO, а также C, H и H_2O; 3) наружный высокотемпературный (окислительный) состоит из продуктов полного сгорания и избытка кислорода. При помощи паяльной трубки воздух, вдуваемый в пламя, усиливает горение и реакционная способность восстановительного и окислительного конусов значительно повышается. П. а. имеет несколько модификаций: 1) окраска перлов — сплавленных стекол буры или фосфатов, содержащих определяемый элемент; 2) окраска пламени вследствие присутствия различных элементов; 3) налеты на угольной пластинке при нагревании исследуемого минерала в пламени паяльной трубки. Известны также характерные реакции на отдельные элементы, не включенные в перечисленные выше группы.

Ниже приведены важнейшие реакции, выполняемые методами П. а.

Окраска перлов. Прозрачное стекло буры или фосфорной соли, получаемое в петле платиновой проволочки, при прокаливании растворяет в себе окислы металлов, окрашивающих стекла в определенные цвета (табл. 1). Бура при сплавлении с окислами металлов дает соответствующие метабораты. Метабораты закиси можно перевести в метабораты окиси, и наоборот, при прокаливании в восстановительном или окислительном пламени; окраска перла при этом изменяется. При растворении окислов металлов в метафосфате натрия образуются ортофосфаты. Изменение окислительной среды на восстановительную также вызывает изменение окраски перла.

Таблица 1. Окраска перлов

Элемент	Перлы буры		Элемент	Перлы фосфорной соли	
	окислительный конус	восстановительный конус		окислительный конус	восстановительный конус
Mn	Фиолетовый	Бесцветный	W	Бесцветный	Голубой
Cr	Зеленый	Зеленый	Mo	Бледный, желтовато-зеленый	Зеленый
Co	Синий	Синий	V	Желтый	Зеленый
Cu	Голубой	Непрозрачный медно-красный*	U	Бледно-зеленовато-желтый	Зеленый
Ni	Красновато-бурый	Серый	Ti	Бесцветный	Фиолетовый
Fe	Светло-желтый	Зеленовато-желтый, бутылочно-зеленый			

* При большой присадке минерала.

Окраска пламени. В пламени паяльной трубки или газовой горелки соединения нек-рых элементов, особенно металлов щелочной и щелочноземельной группы, переходят в парообразное соединение и окрашивают пламя в характерный цвет. Труднолетучие соединения сами по себе окраски пламени не дают, поэтому предварительно их разлагают смачиванием соляной, реже серной к-той. В случае присутствия двух, трех элементов, напр. Na, K и Li, для наблюдения окраски применяют синее кобальтовое стекло, поглощающее желтые лучи натрия (табл. 2). Бораты, смоченные серной к-той, при прибавлении метилового спирта дают зеленое пламя. Зеленый цвет отчетливо виден при сплавлении в ушке платиновой проволоки борсодержащих минералов со смесью Турнера (1 часть CaF_2+4 части $KHSO_4$). Различие окраски пламени для кислородных соединений меди и $CuCl_2$ позволяет устанавливать хлор в минералах; при добавлении к перлу буры окиси меди, затем исследуемого вещества появляется лазуревая окраска. При малом содержании элемента реакцию проводят в фарфоровом тигельке; к исследуемому раствору добавляют зерна цинка и несколько капель HCl. Выделяющиеся пузырьки водорода увлекают с собой капельки раствора и в пламени газовой горелки, помещенной над тигельком, дают длительное окрашивание.

Таблица 2. Окраска пламени

Элемент	Цвет пламени	Элемент (соединение)	Цвет пламени
Na	Желтый	B	Зеленый
K	Фиолетовый	P	Зеленовато-голубой
Ca	Розовато-красный	CuO, CuJ_2 . . .	Зеленый
Sr	Красный	$CuCl_2$ . . .	Лазуревый
Li	Темно-красный		
Ba	Бледно-зеленый		

Таблица 3. Налеты на угле

Элемент	Цвет и состав налета	Свойства налета
As	Белый, As_2O_3	Очень летучий. Ложится далеко от пробы. При получении налета чувствуется чесночный запах
Sb	Белый, Sb_2O_3	Плотный, густой. Ложится близко от нагреваемой пробы При получении налета образуется густой дым
Pb	а) Зеленовато-желтый до белого, PbO б) Желтовато-зеленый, PbJ_2	Плотный. Ложится близко от пробы Налет получается, если свинецсодержащий минерал нагреть на угле со смесью KJ+S
Bi	а) Желтовато-белый б) Бархатно-красный	Очень похож на PbO Получается со смесью KJ+S
Zn	а) Белый, ZnO б) Зеленый (Zn, Co) O (ринманова зелень)	Ложится близко от пробы Получается, если белый налет ZnO осторожно смочить каплей слабого раствора $Co(NO_3)_2$ и сырое пятно прокаливать в окислительном конусе пламени
Sn	Белый, SnO_2	Налет, смоченный раствором $Co(NO_3)_2$ и прокаленный в окислительном конусе, приобретает голубовато-зеленую окраску

Налеты на угле. Сернокислые и мышьяковистые минералы дают налеты непосредственно при прокаливании. Другие минералы предварительно смешивают с тройным количеством соды (табл. 3).

Получение королька металла. При сплавлении с содой в восстановительном конусе выплавляются корольки металлов — Pb, Ag, Cu, труднее Sn и Bi.

При сплавлении порошка минерала с содой образуется сульфид натрия Na_2S (реакция на серу), к-рый при взаимодействии с серебряной или никелевой пластинкой образует темное пятно. Для определения Al и Mg сильно прокаленный осколок минерала смачивают слабым р-ром $Co(NO_3)_2$. После дополнительного прокаливания в окислительном пламени Al узнают по появлению синей окраски (тенарова синь), Mg — по бледно-розовой. Наличие воды устанавливается в закрытой трубке, где на холодных стенках конденсируется влага. Присутствие Fe в минерале устанавливается при прокаливании пробы в восстановительном пламени — по остывании она становится магнитной.

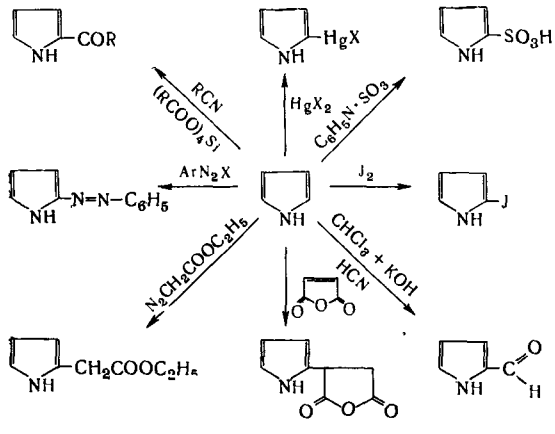
Лит.: Зильберминц В. А., Руководство и таблицы для определения минералов, 3 изд., М.—Л., 1936; Пилипенко П. П., Калинин П. В., Определитель минералов при помощи паяльной трубки, М.—Л., 1947; Разумовский Н. К., Определение минералов по наружному виду и при помощи паяльной трубки, М.—Л. — Новосибирск, 1933; Смольянинов Н. А., Практическое руководство по минералогии, М.—Л., 1948; Penfield S. L., Manual of determinative mineralogy with an introduction on blowpipe analysis, N. Y., 1926.

М. Д. Дорфман.

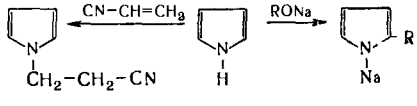
ПИРРОЛ (имидол) C_4H_5N, мол. в. 67,09 — пятичленное гетероциклич. соединение, обладающее слабо выраженным ароматич. характером. П. является электронным аналогом бензола, содержащим сопряженную систему 6π-электронов («ароматический секстет»), состоящую из 4 π-электронов, четырех атомов углерода и 2*p*-электронов неподеленной пары азота. П. является родоначальником большой группы природных соединений, имеющих большое биологич. значение, к его производным относятся: красящее вещество крови — гемин; зеленое вещество высших растений — хлорофилл; основное вещество индиго — индиан; много важных алкалоидов — никотин, атропин, кокаин; аминокислоты — пролин, оксипролин, триптофан и т. д.

П. — бесцветная жидкость, по запаху напоминающая хлороформ; т. пл. — 18,5°; т. кип. 130,05°;

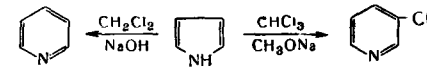
d_4^{20} 0,9698; n_D^{15} 1,5116; теплота сгорания (*V*-const) 565,6 *ккал/моль*, т. всп. 39°, дипольный момент 1,85 *D*; азеотроп с этиленбромидом, т. кип. 26,5°, содержит 33% П.—с диэтилкарбонатом, т. кип. 131,6° (содержит 44% П.). П. умеренно растворим в воде (6 *г* в 100 *г* воды при 25°), смешивается во всех отношениях с жидким аммиаком, эфиром, спиртом и большинством органич. растворителей. На воздухе П. темнеет и постепенно осмоляется. П. почти полностью лишен основных свойств; при взаимодействии с кислотами он осмоляется, что, видимо, связано с изменением ароматич. системы путем передачи неподеленной пары электронов азота протону; при продолжительном действии кислот образуется красное аморфное вещество, нерастворимое ни в щелочах, ни в кислотах, названное красным пирролом. В безводном эфире из П. и HCl образуется солянокислый трипиррол. При окислении перманганатом П. превращается в имид малеиновой к-ты, при восстановлении — в Δ^3-пирролин и пирролидин; при обработке водой и сероводородом в газовой фазе над окисью алюминия— в фуран и тиофен. Не проявляя, по существу, свойств диена, П. обладает свойствами ароматич. системы. Так, он вступает во многие реакции электрофильного замещения (напоминая при этом фенол): П. сульфируется при действии пиридинсульфотриоксида, галогенируется, меркурируется; при взаимодействии с хлороформом и щелочью или синильной к-той образует α-пирролальдегид; при взаимодействии с нитрилами, ангидридами, хлорангидридами карбоновых к-т и тетраацилоксисиланами дает ацилпирролы; вступает в реакцию азосочетания с ароматич. солями диазония (алифатич. диазосоединения вступают в реакцию с образованием С-замещенных пирролов); реагирует с малеиновым ангидридом по типу заместительного присоединения и т. д.



П. легко цианэтилируется; при взаимодействии с алкоголятом натрия при нагревании образует N-натриевое производное α-алкилпиррола:



Таким путем можно постепенно заменить радикалами все четыре атома водорода пиррольного ядра, находящиеся при атомах углерода. При взаимодействии с трифенилметилом П. превращается в 2,5-бис-трифенилметил-2,5-диангидропиррол. При взаимодействии с иодистым метиленом и щелочью П. превращается в пиридин, при взаимодействии с хлороформом и спиртовой щелочью — в β-хлорпиридин:



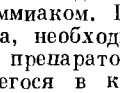
П. медленно гидролизуется в щелочной среде, в присутствии гидроксиламина реакция идет быстро и образуется диоксим янтарного альдегида. При взаимодействии с металлами (в нек-рых случаях со щелочами) или магнийорганич. соединениями атом водорода П., стоящий у азота, замещается на металл; металлич. производное П. легко вступает в реакции алкилирования, ацилирования и карбонизации по азоту (см. *Пиррол-калий*).

Качественные реакции: пары П. окрашивают сосновую лучину, смоченную соляной к-той, в красный цвет; в солянокислом р-ре П. дает красную окраску с *п*-диметиламинобензальдегидом; в водном растворе — фиолетовую окраску с двуокисью селена и синий осадок с изатином. П. идентифицируют по его комплексу с хлорной ртутью, т. пл. 143°.

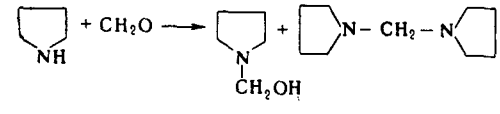
П. выделяют из кам.-уг. смолы и из продуктов сухой перегонки протеинов; получают нагреванием аммониевой соли слизевой или сахарной к-ты, действием аммиака на янтарный альдегид, пропусканием аммиака и ацетилена через прокаленную трубку, дегидрированием пирролидина и пирролина, каталитич. аммонолизом фурана и тиофена, взаимодействием ацетилена с формальдегидом и аммиаком. П. используют для получения пирролидина, необходимого при синтезе нек-рых фармацевтич. препаратов, тетраиодпиррола (иодола), применяющегося в качестве дезинфицирующего средства и др. целей. П. выделен впервые в 1834 Рунге.

Лит.: Фишер Г., Орт Г., Химия пиррола, пер. с нем., т. 1, Л., 1937; Корвин А., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 219. *Э. Е. Нифантьев.*

ПИРРОЛИДИН (тетрагидропиррол, тетраметиленимин) C_4H_9N, мол. вес 71,12 — бесцветная сильно дымящая на воздухе жидкость с острым аммиачным запахом; т. кип. 87—88°; d_4^{20} 0,8576, n_D^{20} 1,4428; растворим в воде и большинстве органич. растворителей.



Производные П.: пикрат, т. пл. 113°; хлоргидрат, т. пл. 206—208°. П. является сильным основанием, константа диссоциации $K=1{,}3\cdot10^{-3}$. При каталитич. дегидрировании П. превращается в *пиррол*, при окислении хромовой кислотой — в γ-аминомасляную к-ту. П. алкилируется к азоту при действии спиртов и галогеналкилов; с формальдегидом дает N-оксиметилпирролидин и N, N′-метилендипирролидин:

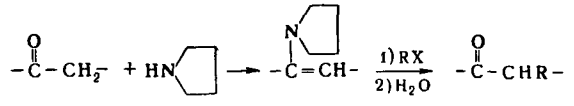


вступает в другие реакции, характерные для вторичных аминов.

Получают П. восстановлением пиррола, пирролина или сукцинимина, при аммонолизе 1,4-дигалогенобутанов и тетрагидрофурана и при нагревании солянокислого путресцина:

П. обнаружен в небольшом количестве в опии. В пром-сти П. используют как сырье для синтеза фармацевтич. препаратов. В лаборатории П. чаще всего применяют при α-алкилировании кетонов по Сторку;

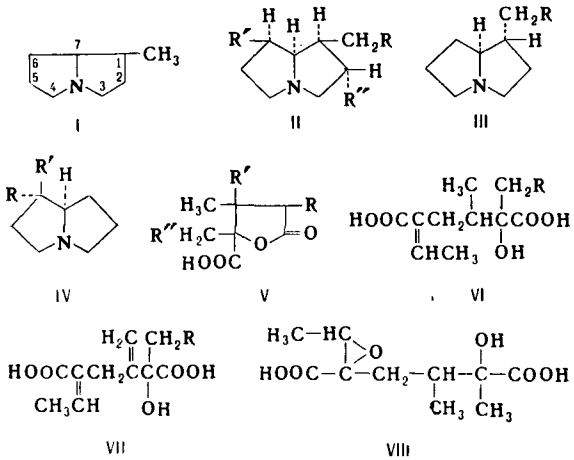
П. дает значительно лучшие результаты, нежели применение других вторичных аминов:



Лит. см. при ст. *Пиррол.* *Э. Е. Нифантьев.*

ПИРРОЛИЗИДИНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ — алкалоиды, содержащие в своей структуре циклич. систему 1-метилпирролизидина (I) (гелиотридана). Число этих алкалоидов весьма велико (св. 70, считая N-окиси). П. а. выделены из растений, принадлежащих ко многим семействам: сем. сложноцветных (Compositae), бурачниковых (Boraginaceae) и бобовых (Leguminosae). В зависимости от периода вегетации П. а. могут находиться в растениях частично или полностью в виде N-окисей.

Большинство П. а. представляет собой сложные эфиры пирролизидиновых аминоспиртов (нецинов) и терпеноидных к-т (нециновых кислот). Однако имеются алкалоиды, состоящие только из нецина. К этим алкалоидам принадлежит и 1-метиленпирролизидин (из Crotolaria anagyroides). Нецины могут иметь гидроксильные группы в положении 1 и 3 и двойную связь $C_{(1)}=C_{(2)}$ в пирролизидиновой системе. Наличие асимметрических центров приводит к существованию изомеров, однако



все известные насыщенные нецины могут рассматриваться как производные либо гелиотридана (II) (R=R′=R″=H): линделофидин (R=OH, R′=R″=H), платинецин (R=R′=OH, R″=H), розмаринецин (R=R′=R″=OH), либо псевдогелиотридана (III) (R=H) — трахелантамидин (R=OH); производным псевдогелиотридана является лабурнин — антипод трахелантамидина. Ненасыщенные нецины представлены ф-лой (IV): супинидин (R=R′=H), ретронецин (R=H, R′=OH), гелиотридин (R=OH,R′=H). Строение многих нецинов (трахелантамидина, лабурнина, ретронецина, а также алкалоида 1-метиленпирролизидина) подтверждено стереоспецифич. синтезом.

Нециновые к-ты весьма разнообразны. За исключением тезиновой 2,4-ди-(*n*-оксифенил)-циклобутандикарбоновой-1,3 к-ты, входящей в состав алкалоида тезина, все они имеют изопреноидный характер и могут быть разделены на несколько типов. Простейшие кислоты — ангеликовая и саррациновая (*цис*-α-оксиметилкротоновая). Одноосновные окси- и метоксикислоты имеют общую ф-лу $CH_3CH(OR)C(OH)(COOH)CR'(CH_3)_2$: трахелантиновая к-та (R=R′=H, *трео*-конфигурация OH-групп) и ее *эритро*-изомер виридифлоиновая к-та, эхимидиновая к-та (R=H,R′=OH; треогликоль), лазиокарпиновая к-та (R=CH_3, R′=OH; треогликоль) и гелиотриновая к-та (R=CH_3, R′=H; треогликоль).

Двухосновные оксикислоты характерны для алкалоидов из различных видов Senecio и Crotolaria. Большинство из изученных кислот имеет в своем составе 10 атомов углерода, они легко образуют γ- или δ-лактонную группу в процессе расщепления алкалоидов и разделения продуктов гидролиза. Таким путем были получены γ-лактонокислоты (V): инканиновая [R=$CH(CH_3)_3$, R′=R″=H], триходесминовая [R=$CH(CH_3)_2$, (R′=OH, R″=H)], монокроталиновая (R=CH_3, R′=OH, R″=H), юнцеиновая [R=$CH(CH_3)_2$, R=R″=OH].

Получены также мононенасыщенные монооксикислоты (VI, R=H) — сенециновая и узаромоенсинециновая к-ты (*цис*-изомеры, различаются конфигурацией OH-группы) и интегерринециновая к-та (*транс*-изомер), мононенасыщенные диоксикислоты (VI, R=OH) — изатинециновая (*цис*-изомер) и ретронецинoвая (*транс*-изомер) кислоты; двуненасыщенная монооксикислота (VII, R=H) — сенецифиллиновая (*транс*-изомер) к-та; двуненасыщенная диоксикислота (VII, R=OH) — ридделиновая (*цис*-изомер). Кислота (VIII), образующая молекулу алкалоида якобина, в свободном состоянии неустойчива. При гидролизе алкалоида размыкается эпоксидный цикл.

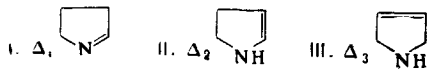
Двухосновные оксикислоты образуют в нецинами-гликолями макроциклич. диэфиры (см., напр., *Платифиллин*). Нецины-гликоли могут образовывать эфиры с двумя разными одноосновными к-тами (напр., в лазиокарпине — эфире ангеликовой и лазиокарпиновой к-т с гелиотридином). Алкалоиды легко гидролизуются щелочами [NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$] или кислотами до нецина и кислоты, а алкалоиды с ненасыщенными нецинами также распадаются в результате гидрогенолиза. Ни один из эфирных П. а. пока не синтезирован.

Многие из П. а. весьма токсичны и вызывают тяжелые гепатиты (напр., у скота, питающегося растениями, содержащими П. а.). Некоторые из П. а. обладают атропиноподобным и курареподобным действиями. Из платинецина получен синтетич. препарат диплацин—[дихлорид 1,3-ди (β-платинециниумэтокси) бензола], обладающий курареподобным действием.

Лит.: Boit H. G., Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1961; Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955; The alkaloids chemistry and physiology, ed. by R. H. F. Manske, H. L. Holmes, v. 6, N. Y., 1960.

А. Е. Васильев.

ПИРРОЛИН (дигидропиррол) C_4H_7N, мол. вес 69,11 — бесцветная дымящая на воздухе жидкость с аммиачным запахом; т. кип. 90°; d_4^{20} 0,9097; n_D^{20} 1,4664; хлоргидрат, т. пл. 173—174°; пикрат, т. пл. 150°. Из трех возможных формул:

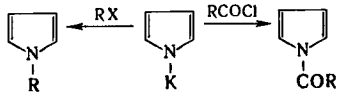


П. соответствует формула III, т. к. при окислении озоном образуется $HOOCCH_2NHCH_2COOH$ имидодиуксусная к-та. П. восстанавливается в пирролидин, при нагревании в присутствии платины диспропорционируется до пиррола и пирролидина, при взаимодействии с бромом образует 3,4-дибромпирролидин. Синтезируют П. парциальным восстановлением пиррола, лучшие результаты получены при использовании в качестве восстановителя цинка в соляной или уксусной кислоте.

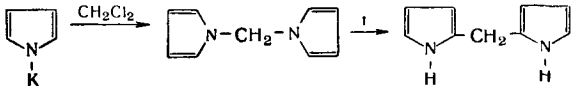
Лит. см. при ст. *Пиррол.* *Э. Е. Нифантьев.*

ПИРРОЛ-КАЛИЙ C_4H_4NK, мол. в. 105,18 — гигроскопич. бесцветная кристаллич. масса. П.-к. (I)

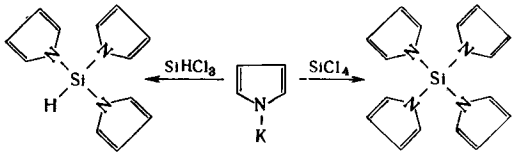
получают при нагревании пиррола с калием в лигроине или в жидком аммиаке, при взаимодействии пиррола с алкоголятами, а также при длительном взаимодействии пиррола с КОН при высокой темп-ре. Аналогично, но с большим трудом образуются натриевое и литиевое производные пиррола. При взаимодействии с водой П.-к. выделяет пиррол. Он алкилируется и ацилируется по азоту:



Полученные соединения при нагревании превращаются в α-алкил- и α-ацилпирролы. При взаимодействии с хлористым метиленом образуется N,N′-метилендипиррол, перегруппировывающийся в α, α′-дипиррилметан:



При действии на П.-к. CO_2 и эфиров муравьиной к-ты сразу же образуется α-пирролкарбоновая к-та или ее эфиры. Трихлорсилан и четыреххлористый кремний образуют с П.-к. пиррилсиланы:



Лит. см. при ст. *Пиррол.* *Э. Е. Нифантьев.*

ПИТАТЕЛИ — устройства для равномерной подачи сыпучих материалов и штучных изделий из бункеров к транспортирующим или перерабатывающим машинам и аппаратам. П. могут быть использованы как объемные дозаторы небольшой точности. По конструктивному признаку различают П. транспортерные, лотковые, плунжерные, барабанные, шнековые, тарельчатые и вибрационные. Основные характеристики этих П. приведены в таблице.

Тип питателя	Движение рабочих органов	Род подаваемого материала
Транспортерные	Тяговое	Порошковые, хлопьевидные, волокнистые, кусковые
Лотковые	Колебательное	Крупнозернистые, кусковые
Плунжерные	Возвратно-поступательное	Порошковые, зернистые
Барабанные	Вращательное вокруг горизонтальной оси	Грубые порошковые, зернистые, мелкокусковые
Шнековые	Винтовое	Порошковые, мелкозернистые
Тарельчатые	Вращательное вокруг вертикальной оси	Порошковые, мелкозернистые
Вибрационные	Вибрация	Порошковые, зернистые, кусковые, хлопьевидные

Транспортерные П. подразделяются на пластинчатые и ленточные (рис. 1). Пластинчатые П. применяются для подачи кусковых материалов, имеют производительность, доходящую до 650 $м^3/час$, потребная мощность двигателя достигает 20 *квт*. Ленточные П. применяют в основном для подачи сухих дробленых и молотых материалов; их производительность доходит до 180 $м^3/час$.

Производительность транспортерных П. определяется по ф-ле:

$$V = 60\pi D n b h \ м^3/час;$$

где D — диаметр барабана транспортера, *м*; n — число оборотов барабана в мин; b — ширина слоя материала на ленте, *м*; h — толщина слоя материала на ленте, *м*.

Расход мощности выражается ф-лой:

$$N = 0{,}0108 l v\ [(2{,}1 q_1 + q_2) f \cos\alpha + q_2 \sin\alpha]\ квт,$$

где l — длина транспортера, *м*; q_1 — вес 1 погонного *м* ленты, *кг*; q_2 — вес транспортируемого материала (*кг*), приходящегося на 1 погонный *м* ленты; f — коэфф. трения (~0,12); α — угол наклона питателя к горизонту; v — скорость ленты, *м/сек*.

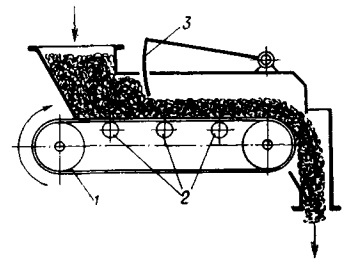


Рис. 1. Схема транспортерного питателя ленточного типа: *1* — ленточный транспортер; *2* — поддерживающие ролики; *3* — заслонка.

Лотковые (качающиеся) П. подразделяются на подвесные и кареточные. В первом случае лоток подвешивается на тягах (рис. 2, *а*) и получает колебательное движение от эксцентрикового механизма. Лотковые П. этого типа используют преим. для легких материалов с насыпным весом до 1 $т/м^3$ и размером кусков до 500 *мм*. Кареточные П. имеют аналогичный привод, но лоток устанавливается на роликовых опорах (рис. 2, *б*); их используют для абразивных материалов с насыпным весом до 2,5 $т/м^3$ и размерами кусков до 200 *мм*. Производительность лотковых П. — от 8 до 50 *т/час*, мощность электродвигателя — от 1,5 до 4,5 *квт*.

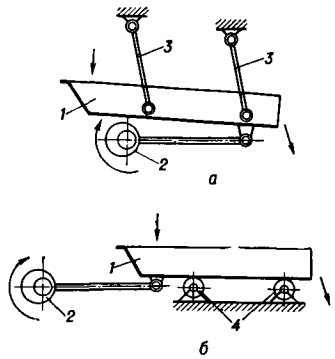


Рис. 2. Схема лоткового питателя: *а* — подвесного типа; *б* — кареточного типа; *1* — лоток; *2* — эксцентриковый механизм; *3* — тяга; *4* — ролики.

Плунжерные П. (рис. 3) осуществляют перемещение материала за счет поступательного движения подавателя. Производительность — до 5 $м^3/час$, может регулироваться изменением величины хода подавателя.

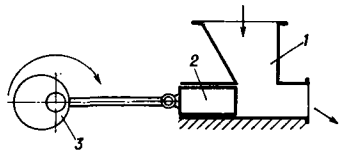


Рис. 3. Схема плунжерного питателя: *1* — корпус; *2* — подаватель; *3* — эксцентриковый механизм.

Барабанные П. чаще всего бывают ячейкового (рис. 4, *а*) или секторного (рис. 4, *б*) типа. При вращении барабана его ячейки в верхней части заполняются материалом, а при повороте на 180° разгружаются. Число ячеек (секций) от 3 до 12. Для улучшения раз-

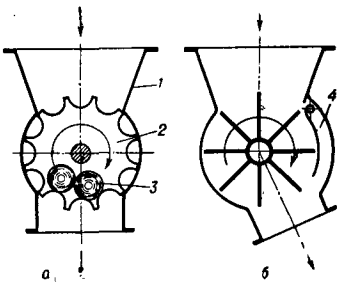


Рис. 4. Схема барабанного питателя: *а* — ячейкового типа; *б* — секторного типа; *1* — корпус; *2* — барабан; *3* — шары; *4* — скребок для удаления излишка материала.

грузки иногда внутрь барабана закладываются шары или ставятся вибраторы, предупреждающие также сводообразование в бункерах. Число оборотов барабана — до 30 в мин. Производительность 0,05—6 *м³/час*, мощность двигателя — до 0,4 *квт*.

Производительность определяется по ф-ле:

$$Q = 60Vin\varphi\gamma \ т/час$$

где V — объем ячейки, *м³*; i — число ячеек; n — число оборотов барабана в мин.; φ — коэфф. разрыхления; γ — объемный вес материала, *т/м³*.

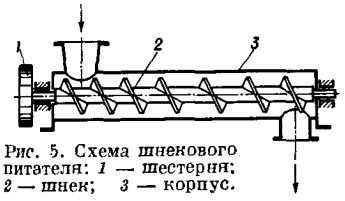


Рис. 5. Схема шнекового питателя: *1* — шестерня; *2* — шнек; *3* — корпус.

Шнековые (винтовые) П. (рис. 5); нек-рые конструкции данных П. имеют шнек с шагом, увеличивающимся в направлении движения материала, что позволяет избежать спрессовывания последнего. Производительность шнековых П. — от 0,5 до 8 *т/час*, потребляемая мощность 1,5—5 *квт*. Производительность определяется по ф-ле:

$$Q = 15\pi D^2 Sn\varphi\gamma \ т/час$$

где D — диаметр шнека, *м*; S — шаг винта, *м*; n — число оборотов шнека в *мин*; φ — коэфф. наполнения (0,25—0,4); γ — объемный вес материала, *т/м³*.

Мощность электродвигателя выражается ф-лой:

$$N = 0{,}0037\,\frac{Ql}{\eta}\,(\sin\alpha + k\cos\alpha) \ квт$$

где l — длина шнека, *м*; α — угол наклона питателя к горизонту; η — кпд привода; k — коэфф. сопротивления (1,5—4).

Шнековые П. могут использоваться также для подачи грубых порошкообразных материалов (если допускается нек-рое их истирание). В шнековых П. может осуществляться подогрев или охлаждение подаваемого материала. В этом случае корпус П. имеет рубашку, вал и шнек, к-рые выполняются полыми.

Тарельчатые (дисковые) П. делаются подвесными или опорными (в зависимости от условий использования). Тарельчатые П. бывают с подвижной обоймой (рис. 6, *а*) или с поворотным скребком (рис. 6, *б*); применяются для подачи сухих материалов. Производительность тарельчатых П. до 15 *м³/час*, мощность электродвигателя до 1,7 *квт*. Число оборотов тарелки в мин. равно: $n \leqslant 16{,}5/\sqrt{R}$, где R — радиус тарелки у основания конуса материала.

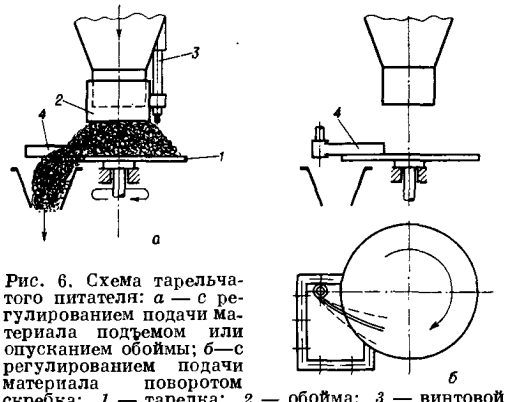


Рис. 6. Схема тарельчатого питателя: *а* — с регулированием подачи материала подъемом или опусканием обоймы; *б* — с регулированием подачи материала поворотом скребка; *1* — тарелка; *2* — обойма; *3* — винтовой механизм перемещения обоймы; *4* — скребок.

Производительность определяется по ф-ле:

$$Q = \left[\frac{\pi h}{3}(R^2 + r^2 + Rr) - \pi r^2 h\right]\cdot 60n\gamma \ т/час$$

где r — радиус верхней кромки среза кольца материала, *м*; h — высота кольца материала, *м*; n — число оборотов тарелки в мин.; γ — объемный вес материала, *т/м³*. Мощность на валу тарелки выражается ф-лой:

$$N = \frac{Fs\gamma f_2\, vk\,(1 - f_1\cos\beta)}{102\eta} \ квт$$

где F — площадь поперечного сечения слоя материала, перемещаемого на тарелке и сбрасываемого скребком, *м²*; s — путь перемещения материала при сбрасывании, *м*; f_2 — коэфф. трения материала о поверхность тарелки; γ — объемный вес материала, *т/м³*; v — скорость движения сбрасываемого материала, *м/сек*; k — коэфф. дополнительного сопротивления; β — угол сбрасывания материала скребком (до 15°); f_1 — коэфф. трения материала о поверхность скребка; η — кпд питателя. Установочная мощность двигателя обычно не ниже 0,5—0,8 *квт*.

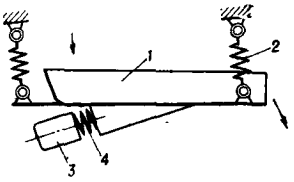


Рис. 7. Схема вибрационного питателя: *1* — лоток; *2* — амортизатор; *3* — вибратор; *4* — пружина.

Вибрационные П. (рис. 7) состоят из грузонесущего органа (например, лотка) и вибратора, сообщающего ему колебательные движения для обеспечения перемещения материала. Наибольшее распространение имеют электромагнитные вибраторы; применяются также П. с пневматич., инерционными и эксцентриковыми вибраторами. Крепление П. производится при помощи амортизаторов (пружины, резиновые буфера и т. п.). Грузонесущие органы при подаче пылящих или ядовитых материалов герметизируются. Вибрационные П. могут использоваться и для подачи материалов вертикально вверх до 1—3 *м* и более при каскадном исполнении. Производительность (0,75—100 *м³/час*) существенно зависит от амплитуды колебаний и угла наклона грузонесущего органа.

Лит.: Канторович З. Б., Бункера, питатели и затворы, М.—Л., 1935; Сапожников М. Я., Дроздов Н. Е., Справочник по оборудованию заводов строительных материалов, 2 изд., М., 1959; Орлов С. П., Дозирующие устройства, 2 изд., М., 1960; Повидайло В. А., Расчет и конструирование вибрационных питателей, М.—Киев, 1962.

Э. Э. Кольман-Иванов.

ПЛАВЛЕНИЕ — процесс перехода кристаллич. твердого тела в жидкость (фазовый переход первого рода). П. совершается при постоянной темп-ре T, наз. температурой плавления, величина к-рой определяется природой тела и зависит от внешнего давления. Сопровождается поглощением тепла λ, наз. теплотой плавления. Зависимость тем-ры П. от давления P определяется *Клапейрона — Клаузиуса уравнением*:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0(v_2 - v_1)}{\lambda}$$

где T_0 — темп-ра П. при нормальном атмосферном давлении, v_2 — уд. объем жидкости, v_1 — уд. объем твердого тела. Из этого ур-ния следует, что если $v_2 > v_1$, то с ростом давления темп-ра П. повышается, а при $v_2 < v_1$ — понижается. Рост уд. объема при П. ($v_2 > v_1$) имеет место для большинства твердых тел, тогда как уменьшение уд. объема ($v_2 < v_1$) свойственно лишь нек-рым твердым телам, к числу к-рых относятся лед, висмут, сурьма, галлий и нек-рые сплавы, как, напр., чугун. Так, при П. льда $v_2 = 1$ *см³/г*, $v_1 = 1{,}09$ *см³/г*, $\lambda = 80$ *кал/г* и $T_0 = 273°$, следовательно, $dT/dP = -0{,}0075$ *град/атм*, т. е. при повышении давления на 1 *атм* темп-ра П. льда понижается на 0,0075°. Этот результат, так же как и расчеты dT/dP для других чистых веществ, прекрасно подтверждается опытом.

В таблице приведены темп-ры и теплоты П. нек-рых веществ, а также, для сопоставления, теплоты

кипения. То обстоятельство, что теплоты П. составляют не более 3—5% от теплот кипения указывает на незначительное ослабление сил связи между атомами (молекулами) при П. Так же незначительно и увеличение объема при П., не превосходящее 10%, что соответствует увеличению расстояния между атомами (молекулами) примерно на 3%. Вместе с тем опыт показывает, что теплоемкость тел при П. меняется незначительно, откуда следует, что характер теплового движения в жидкости (по крайней мере вблизи темп-ры П.) остается практически таким же, как и в твердых телах, т. е. сводится в основных чертах к малым колебаниям частиц около нек-рых положений равновесия. Значительные количественные различия возникают в процессе П. между твердым телом и жидкостью в отношении среднего времени «оседлой жизни» частиц, т. е. времени, протекающего между двумя последовательными переходами частицы в новое положение равновесия.

Вещество	Т. пл., °С	Теплота плавления, *кал/г-ат*	Теплота кипения, *кал/г-ат*
Na	97,8	622,2	20642
Zn	419,5	1765	27730
Pb	327,4	1140	46000
Hg	—38,9	551,5	14200

Если в твердых телах вблизи темп-ры П. это время по порядку величины составляет 10^{-2}—10^{-3} *сек*, то в жидкости вблизи темп-ры кристаллизации оно уменьшается до 10^{-10} — 10^{-11} *сек*. Столь высокая подвижность частиц жидкости определяет ее текучесть и легкость изменения формы. В связи с этим часто неправильно считают, что жидкость, в отличие от твердого тела, не обладает прочностью и упругостью на сдвиг. Оба эти свойства жидкости маскируются ее текучестью, но, в действительности, если искусственно не дать возможности проявиться текучести, то легко обнаружить, что прочность жидкости на разрыв составляет от 30 до 50% прочности твердого тела вблизи темп-ры П., и вместе с тем обнаруживается упругость на сдвиг.

Применением рентгеноструктурного анализа установлено, что расположение частиц в жидкости при темп-рах, близких к темп-ре кристаллизации, не является совершенно беспорядочным, но оказывается, как правило, весьма сходным с тем правильным расположением, в к-рое оно переходит при кристаллизации, что указывает на сохранение при П. нек-рой степени ближнего порядка в относительном расположении частиц при полной ликвидации дальнего порядка, характерного для твердых кристаллич. тел (см. *Порядок ближний и дальний*). В связи с этим П. не представляет собой столь глубокого изменения структуры, как это предполагалось ранее; рентгенограммы жидкости могут быть интерпретированы, исходя из представления, что жидкость состоит из огромного числа беспорядочно ориентированных кристалликов субмикроскопич. размеров, по аналогии с высокодисперсными поликристаллич. твердыми телами. Т. обр. и с точки зрения структуры, процесс П. приводит скорее к количественным различиям между твердым телом и жидкостью, чем к качественным (вблизи темп-ры П.).

Молекулярно-кинетич. теория П., развитая гл. обр. Я. И. Френкелем, исходит из того положения, что уменьшение степени порядка в расположении частиц твердого тела начинается задолго до П. в связи с увеличивающейся тепловой подвижностью частиц с ростом темп-ры. При этом растет число точечных *дефектов структуры*, что способствует разрыхлению кристаллич. решетки. С дальнейшим ростом темп-ры в непосредственной близости от темп-ры П. кристаллографически правильное расположение частиц теряет устойчивость, причем решающая роль в разрушении дальнего порядка переходит к появляющимся более или менее значительным флюктуациям плотности, в к-рых участвует значительное число атомов. Наличие чужеродных атомов в решетке основного вещества (примеси, твердые р-ры замещения или внедрения) всегда приводит к локальному ослаблению межатомных связей в этом веществе и способствует образованию значительных флюктуаций плотности при более низких темп-рах. Этим объясняется то обстоятельство, что темп-ра П. всегда понижается при наличии примесей (твердого р-ра), независимо от того, являются ли эти примеси более тугоплавкими или менее тугоплавкими, чем основное вещество. Увеличение объема при П. не распределяется равномерно между всеми частицами жидкости в смысле увеличения расстояния между ними, а сосредоточивается в виде множества отдельных микрополостей, пронизывающих образовавшуюся жидкость; расстояния же между частицами в жидкости остаются примерно такими же, как и в твердом теле при темп-ре П. Эти микрополости не имеют определенных размеров и формы, могут спонтанно возникать, расширяться, сжиматься и вновь исчезать, а также перемещаться путем закрытия в одном месте и возникновения в соседнем (подобно перемещению вакансий в кристаллах).

Расчеты, проведенные на основе этих представлений, дают в нек-рых случаях качественное согласие с опытом. Однако следует отметить, что в настоящее время еще не создана вполне удовлетворительная кинетич. теория процесса П. Такое положение объясняется тем, что ни одна из развитых до настоящего времени теорий твердого тела не решает вопроса о пределе устойчивости кристаллич. твердой фазы при повышении темп-ры.

Процесс П. аморфных твердых тел (стекла, нек-рых пластиков, битумов, смол и т. д.) принципиально отличается от процесса П. кристаллич. тел отсутствием определенной темп-ры П. и наличием широкой температурой области постепенного размягчения. Это связано с отсутствием кристаллич. решетки в таких телах и поэтому аморфные твердые тела рассматриваются как переохлажденные жидкости, вязкость к-рых весьма велика.

Лит.: Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, пер. с англ., кн. 1—2, М., 1962; Френкель Я. И., Собрание избранных трудов, т. 3, Кинетическая теория жидкостей, М.—Л., 1959; Данилов В. И., Строение и кристаллизация жидкости, Киев, 1956.

В. И. Лихтман.

ПЛАЗМА (в физике) — ионизованный газ, содержащий заряженные частицы (свободные электроны и газовые ионы). Газовая П. отличается от системы свободно движущихся заряженных частиц свойством квазинейтральности: положительный заряд ионов и отрицательный заряд электронов в среднем взаимно нейтрализуются. Заметное разделение зарядов в П. возможно лишь на малых длинах или за малые промежутки времени. Длина, на к-рой возможно заметное разделение зарядов за счет теплового движения, наз. дебаевской длиной, а частота плазменных колебаний, возникающих вследствие разделения зарядов,— плазменной или лэнгмюровской частотой. Система заряженных частиц может именоваться П. лишь при условии, что размеры ее велики в сравнении с дебаевской длиной, а время существования — в сравнении с периодом плазменных колебаний.

Термическая П. Всякое вещество при достаточно высокой темп-ре переходит в состояние П. в результате термич. ионизации. Термич. П. имеет фундаментальное значение в астрофизике: из нее состоят звезды и газовые туманности. Термич. ioни-

зация имеет место также в нек-рых видах электрич. разряда в газах при достаточно высокой плотности (дуговой разряд) и в горячем пламени с добавками щелочных металлов. В работах по проблеме прямого преобразования тепловой энергии в электрическую широко используется термич. П. Концентрация заряженных частиц в термич. П. определяется условием химич. равновесия — законом действующих масс. Процесс ионизации рассматривается при этом как обратимая химич. реакция:

$$a \rightleftarrows i + e$$

где a — атом, i — ион, e — электрон. Закон действующих масс для этой реакции имеет вид:

$$n_i n_e / n_a = K$$

где n — концентрации соответствующих частиц, K — константа равновесия, зависящая от темп-ры. Если газ однокомпонентный и образуются только однозарядные ионы (т. е. темп-ра не слишком высока), то, по условию квазинейтральности, концентрации ионов и электронов равны и закон действующих масс принимает вид:

$$n_e^2 / n_a = K$$

Значение константы равновесия ионизации может быть вычислено с помощью статистич. термодинамики; результатом является формула Саха:

$$K = n_e n_i / n_a = 3 \cdot 10^{21} (g_e g_i / g_a) T^{3/2} e^{-J/T}$$

Здесь концентрации n выражены в числах частиц в $см^3$, темп-ра T — в электронвольтах (*эв* — общепринятая в физике П. единица энергии и темп-ры; под темп-рой в энергетич. единицах подразумевается величина kT, где k — постоянная Больцмана; 1 *эв* = =11600°K); J — энергия ионизации в *эв* (потенциал ионизации); g — статистич. веса частиц (числа порядка единицы). Значения J и g можно найти в физич. справочниках. Если атом содержит более одного электрона, то при очень высоких темп-рах образуются многозарядные ионы. Равновесная их концентрация определяется ур-нием закона действующих масс:

$$n_{i+1} n_e / n_i = K$$

где индексы i, i+1 обозначают зарядность иона. Значение K выражается так же, как и для первой ступени ионизации.

Темп-ра, необходимая для термич. ионизации, тем больше, чем выше энергия ионизации. Наименьшую энергию ионизации имеют щелочные металлы, а в данной группе периодич. системы энергия ионизации уменьшается с увеличением атомного номера. Наиболее удобным для эксперимента видом термич. П. оказывается поэтому цезиевая П. В технич. приложениях используется как более доступная калиевая П.

П. газового разряда. При электрич. разряде в газе низкой плотности ионизация производится электронным ударом. При достаточно высоком приложенном напряжении становится возможным размножение электронов по типу цепной реакции: возникает электронная лавина и происходит электрич. пробой газа. Различают электродный и безэлектродный разряд. В первом большое значение имеют явления на электродах: термическая, полевая (автоэлектронная) и вторичная эмиссия электронов. В безэлектродном высокочастотном разряде концентрация электронов определяется размножением их в электронной лавине и рекомбинацией при тройных столкновениях в объеме и после диффузии на стенки, аналогично концентрации активных центров цепной реакции.

Горячая замагниченная П. В разреженной горячей П., помещенной в магнитное поле, движение частиц ограничивается магнитными силами. Такую П. наз. замагниченной; ее можно удержать в магнитной ловушке, толкать магнитным поршнем. Частицы замагниченной П. совершают винтовое движение, складывающееся из свободного движения вдоль силовых линий магнитного поля и циклотронного вращения вокруг них. Изучение горячей замагниченной П. является основой работ по проблеме управляемых термоядерных реакций и по ускорению плазменных струй. В горячей П. молекулы полностью диссоциированы; химич. процессы в такой П. отсутствуют.

Химические процессы в низкотемпературной П. Низкотемпературной считается П. с темп-рой порядка или ниже 1 *эв*. В низкотемпературной П. присутствуют недиссоциированные молекулы и молекулярные ионы и становятся возможными химич. реакции с участием газовых ионов (см. *Ионы* в газах). Молекулярные ионы в П. могут иметь состав, невозможный для устойчивой нейтральной молекулы. Таковы, напр., утяжеленные ионы H_3^+, CH_5^+, $C_2H_7^+$ и т. д., получающиеся присоединением протона к молекуле. Изучение рекомбинации ионов в П. инертных газов указывает на существенную роль диссоциативной рекомбинации с участием молекулярных ионов типа He_2^+, Ne_2^+, Ar_2^+ и т. д., в то время как нейтральные молекулы такого состава неизвестны. Наряду с химич. реакциями, большое значение имеют физич. процессы резонансной передачи энергии. Так, быстрый ион может отнимать электрон у медленного атома. При этом процессе перезарядки образуются быстрые нейтральные атомы, уносящие энергию из магнитных ловушек. Метастабильный возбужденный атом при столкновении с нейтральным атомом может вызывать его ионизацию. Если энергия возбуждения одного атома близка к энергии ионизации другого, то процесс приобретает резонансный характер, т. е. вероятность его резко возрастает. Так объясняется облегчение электрич. пробоя в аргоне при добавлении неона.

Молекулы, присутствующие в П. газового разряда, вступают в разнообразные химич. реакции. Однако специфич. роль П. в этих реакциях не доказана. В плотной равновесной П. реакции протекают по чисто термич. механизму, а роль электрич. разряда сводится просто к нагреву. Таковы процессы фиксации атмосферного азота в дуговом разряде и электрокрекинга метана и других углеводородов для получения ацетилена. В разреженной неравновесной П. возбуждение молекул может происходить при прямом ударе быстрых электронов или ионов. Энергия возбуждения и испускаемого возбужденными атомами ультрафиолетового излучения в дальнейшем может использоваться для неравновесного протекания химич. реакций аналогично механизмам *радиационной химии* и *фотохимии*. Примером подобного процесса является получение озона в электрич. разряде.

Техническое применение. Важнейшие возможности использования П. связаны с перспективными проблемами энергетики: управляемыми термоядерными реакциями и прямым превращением тепловой энергии в электрическую. Химич. реакции в электрич. разрядах, а также взаимодействие вытекающих из разряда плазменных струй с различными реагентами составляют важную область химии П. П. участвует во всех процессах, где газы нагреваются до сверхвысоких темп-р. Так, в электросварке получили применение плазменные горелки. Применение П. как высокотемпературной среды при обработке металлов наз. иногда электронной технологией. Высокочастотные индукционно-плазменные факельные горелки применяются для выращивания кристаллов тугоплавких веществ — в промышленности

огнеупоров и в металлургии. Сложные минеральные молекулы, трудно поддающиеся расщеплению, переводят в состояние П., причем они подвергаются ионизации, а в ионном состоянии легко распадаются. Так, в металлургии марганца предлагается расщеплять минерал родонит $MnO \cdot SiO_2$ для отделения окиси марганца от кремнезема. Мощные дуговые разряды с охлаждаемыми электродами (плазматроны) используются для осуществления высокотемпературных химич. реакций (окисление азота, производство ацетилена).

Лит.: Франк-Каменецкий Д. А., Плазма — четвертое состояние вещества, М., 1961; Спитцер Л., Физика полностью ионизованного газа, пер. с англ., М., 1957; Арцимович Л. А., Элементарная физика плазмы, М., 1963; Браун С., Элементарные процессы в плазме газового разряда, пер. с англ., М., 1961; Пенинг Ф., Электрические разряды в газах, пер. с англ., М., 1960; J. Electrochem. Soc., 1959, 106, № 10, 874; Hellund E. J., The plasma state, N. Y.—L., 1961; Chem. Ingr. Techn., 1963, № 1, 1; J. Appl. Phys., 1961, 32, № 5, 821, № 12, 2534.

Д. А. Франк-Каменецкий.

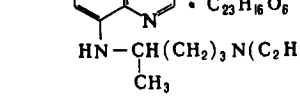
ПЛАЗМИН (фибринолизин) — фермент, катализирующий гидролитич. расщепление фибрина, приводящее к растворению (фибринолизу) кровяного сгустка (тромба); относится к подклассу пептидогидролаз; систематич. шифр 3.4.4.14 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). Действие П. направлено гл. обр. на пептидные связи, образованные остатками L-аргинина и L-лизина. Помимо фибрина, П. может гидролизовать и другие белки, в частности казеин, β-лактоглобулин, желатину, фибриноген, а также низкомолекулярные синтетич. пептиды и эфиры L-аргинина и L-лизина. Физиологич. роль П. состоит в предотвращении роста и последующем растворении тромбов, образующихся в сосудах при их повреждениях, а также при ряде заболеваний (тромбозы).

П. — сложный белок — гликопротеид, мол. в. 108 000—127 000, в состав к-рого, помимо аминокислот, входит до 1,5% гексоз. П. растворим в воде при pH ниже 5 и выше 9; плохо растворим при средних значениях pH. При pH 2, 3—3,0 водные р-ры П. весьма устойчивы, в нейтральных р-рах П. подвергается быстрому самопереваривaнию (см. *Автолиз*). В крови животных и человека П. находится в форме неактивного предшественника плазминогена (профибринолизина), к-рый под действием ряда факторов, присутствующих в крови и различных тканях, превращается в П. В частности, превращение плазминогена в П. катализируется самим П. (автокатализ), а также *трипсином* и урокиназой (белком, содержащимся в моче). Способностью активировать превращение плазминогена в П. обладает также стрептокиназа (белок бактериального происхождения). Активность П., а также процесс превращения плазминогена в П. могут быть подавлены ε-аминокапроновой к-той. Тормозящее действие на П. оказывают также ионы металлов Ni, Co, Cd и Cu.

Лит.: The enzymes, v. 4, 2 ed., N. Y.—L., 1960, p. 175—92.

В. Б. Спиричев.

ПЛАЗМОХИН [памахин, соль метилен-бис-(2-окси-3-нафтойной к-ты) и 6-метокси-8-α-метил-δ-диэтиламинобутил аминохинолина] $C_{42}H_{45}O_7N_3$, мол. в. 703,84 — желтый мелкокристаллич. порошок, нерастворим в воде, растворим в 20 частях 95%-ного спирта (20°). Количественно П. определяют его разложением разб. HCl, отделением метилен-бис-оксинафтойной к-ты и экстракцией эфиром основания П. из щелочного р-ра.

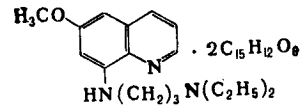


Основание П. — густая светло-желтая жидкость, т. кип. 189—190°/2 *мм*, быстро окисляющаяся на воздухе; нерастворимо в воде, хорошо растворимо в большинстве органич. растворителей. При окислении основания П. $KMnO_4$ в щелочной среде образуется хинолиновая к-та. Получают П. конденсацией 6-метокси-8-аминохинолина с 1-диэтиламино-4-галогенопентаном или при взаимодействии 6-метокси-8-иодхинолина с 1-диэтиламино-4-аминопентаном и последующей обработкой основания П. метилен-бис-оксинафтойной к-той. Применяют П. для лечения малярии.

Лит.: Кнунянц И. Л., Топчиев К. С., Челинцев Г. В., Изв. АН СССР, 1934, 7, № 1, 153; Магидсон О. Ю., Бобышев М., Ж. общ. химии, 1938, 8, вып. 10, 899.

Р. Г. Глушков.

ПЛАЗМОЦИД [диметилен-*бис*-салициловая соль 6-метокси-8-(3′-диэтиламинопропил) аминохинолина] $C_{47}H_{49}O_{13}N_3$, мол. в. 863,93 — желто-оранжевый кристаллич. порошок, слабо горького вкуса, трудно-растворим в воде и в большинстве органич. растворителей. Основание П. — маслообразная густая жидкость светло-желтого цвета, т. кип. 191—195°/1 *мм*. По строению, физич., химич. и биологич. свойствам П. близок к *плазмохину*. Количественно П. определяют титрованием его основания 0,1 н. HCl по метиловому фиолетовому.



П. получают конденсацией 6-метокси-8-аминохинолина с хлоргидратом γ-диэтиламинопропилхлорида. Применяют П. для лечения малярии.

Лит.: Магидсон О. Ю. [и др.], Ж. прикл. химии, 1936, 9, № 2, 304.

Р. Г. Глушков.

ПЛАНКА ПОСТОЯННАЯ — физич. постоянная; входит во все соотношения, описывающие квантовые процессы. Обозначается буквой h, имеет размерность действия (энергия × время) и равна $(6{,}6256 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*. Часто пользуются величиной в 2π раз меньшей, ее обозначают обычно $\hbar$. П. п. впервые была введена Планком в 1900 для объяснения спектра излучения абсолютно черного тела. Планк показал, что экспериментальные данные могут быть объяснены только при принятии гипотезы, что электромагнитная энергия поглощается и излучается дискретными порциями, названными им квантами. Коэфф. пропорциональности между энергией кванта ε и частотой излучения ν и является П. п. В квантовой механике любому движению может быть сопоставлена длина волны соответствующего волнового процесса (т. наз. длина волны де-Бройля, см. *Квантовая механика*), при этом энергия этого движения связана с частотой волнового процесса универсальным соотношением $\varepsilon = h\nu$. Разложение какой-либо характеризующей систему квантово-механич. величины в ряд по степеням h позволяет по относительной величине членов этого ряда судить о «степени квантованности» рассматриваемой системы. Переход от квантовой к классич. механике формально может быть описан как переход к пределу $h \to 0$.

И. Г. Каплан.

ПЛАНКА ПОСТУЛАТ — утверждение, что при абсолютном нуле темп-ры энтропия индивидуального вещества в состоянии кристалла без дефектов внутренней структуры равна нулю

$$\lim_{T \to 0} S = 0$$

Это утверждение, впервые высказанное М. Планком (1911), связано с тепловой теоремой Нернста (см. *Третий закон термодинамики*) и его рассматривают, как наиболее простое и наиболее общее выражение теплового закона. Раньше это утверждение относили к любому индивидуальному веществу в конденсированном состоянии, но позднее было показано, что энтропия вещества в жидком или стеклообразном состояниях, а также кристаллов, обладающих дефек-

тами структуры, всегда больше, чем энтропия кристалла, лишенного дефектов. П. п. не учитывает тех составляющих энтропии, к-рые обусловлены *изотопным эффектом* и ядерными спинами. Т. к. эти составляющие практически не изменяются при обычных термодинамич. процессах, не связанных с изменением изотопного состояния (в частности, при обычных химич. реакциях), то П. п. для таких процессов является вполне строгим утверждением.

П. п. играет очень важную роль в химич. термодинамике. Он лежит в основе калориметрич. метода определения т. наз. абсолютных значений энтропии различных веществ при других темп-рах (см. *Энтропия*). Хорошее согласие этих значений со значениями, полученными на основе методов статистич. термодинамики (для тех случаев, когда такое сопоставление могло быть сделано), послужило убедительным подтверждением правильности обоих методов и, в частности, правильности П. п. Применимость П. п. при рассмотрении обычных химич. реакций дает возможность определять изменение энтропии при реакции на основе значений энтропии участвующих в ней веществ, в то время как изменения внутренней энергии, энтальпии, изохорного и изобарного потенциалов не могут быть определены аналогичным путем из-за различия нулевых значений внутренней энергии для разных веществ.

Лит. см. при статье *Третий закон термодинамики.*

В. А. Киреев.

ПЛАСТИКАЦИЯ — деструкция полимера с целью уменьшения его вязкости. Подробнее см. *Резина.*

ПЛАСТИКИ БЕЛКОВЫЕ — пластические массы на основе природных высокомолекулярных азотсодержащих соединений — белков. П. б. занимают среди прочих видов пластмасс особое место, что обусловлено характером исходного сырья, своеобразием свойств и технологич. методов получения конечных продуктов. В набухшем состоянии белки пластичны и поддаются формованию; после дубления (обработки р-ром формальдегида) и сушки они становятся рогоподобными и приобретают ценные в технич. отношении свойства.

Одним из наиболее распространенных П. б. является галалит — твердый продукт, не имеющий запаха. Ниже приведены нек-рые физич. свойства галалита:

Плотность, *г/см³*	1,1—1,4
Предел прочности, *кг/см²*:	
при растяжении	850—1050
при изгибе	500—1015
Модуль упругости, *кг/мм²*	20000—40000
Твердость по Бринеллю, *кг/см²*	15
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50—60
Теплопроводность, *кал/см·час·град*	0,14

При нагревании до 80—100° галалит размягчается, при 200° разрушается. В сухом виде галалит отличается высокими электроизоляционными свойствами (пробивное напряжение пластины толщиной 5 *мм* 32 000—40 000 *в*), к-рые резко падают по мере поглощения воды. Галалит устойчив к действию микроорганизмов, органич. растворителей, минеральных масел и жиров; набухает в воде и слабых р-рах щелочей; в разб. к-тах не растворяется. Хорошо окрашивается органич. красителями и пигментами.

Лучшие сорта галалита производят из молочного сычужного казеина. Последний отличается от кислотного казеина большей пластичностью и белым цветом. Промышленное произ-во галалита складывается из следующих операций: измельчение, просеивание и смешивание казеина с водой, пластификаторами и красителями, пластикация и формование набухшего казеина. Сформованные полуфабрикаты подвергают дублению и сушке. Пластикация набухшего казеина и формование из него лент, труб, стержней и многогранников осуществляются обычно при нагревании (50—100°) на цилиндрич. или конич. шнековых прессах. Листовой материал различной толщины формуют в пресс-формах рамного типа. Такие пресс-формы заполняют еще не остывшими цилиндрич. кусочками пластицированного казеина, выдавливаемого через мундштук формующего шнекового пресса, и помещают между обогреваемыми стальными плитами многоэтажного гидравлич. пресса, где выдерживают определенное время под давлением. Листовой галалит можно получать также разрезанием блоков на листы.

Дубление сформованных из казеина деталей производят погружением их в разб. (4—5%-ный) водный р-р формальдегида при комнатной темп-ре. Процесс дубления в зависимости от толщины изделия может продолжаться от нескольких суток до одного месяца и более. При дублении аминогруппы белковых молекул взаимодействуют с формальдегидом с образованием гигантской молекулы сетчатой или трехмерной структуры, в к-рой метиленовые группы ($-CH_2-$) играют роль мостикообразователей.

Галалит относится к числу красивых и дешевых пластмасс; применяется как заменитель ценных природных материалов. Он является хорошим поделочным материалом, легко поддается механич. обработке. Хрупкость, а также гигроскопичность галалита ограничивают его применение; он используется для изготовления предметов широкого потребления — пуговиц, гребней, авторучек и др.

П. б. можно модифицировать продуктами конденсации растительных белков (соя, клещевина, некормовые жмыхи и др.) с феноло- или мочевино-формальдегидными смолами. Модифицированные П. б. перерабатывают в изделия горячим прессованием; нек-рые изделия из модифицированных П. б. находят применение в машиностроении.

К природным П. б. животного происхождения относятся рог, копыта, панцирь черепахи и т. д. Термомеханич. переработкой из рога изготовляют гребни, расчески, совки для порошков и др.; из кератина копыт приготовляют животный клей.

Лит.: Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, М.—Л., 1946; Гуляев А. С., Технология галалита, М.—Л., 1938; Григорьев П. Г., Технология белковых пластических масс, М., 1935.

А. Б. Даванков.

ПЛАСТИКИ БИТУМНЫЕ (битуминопласты, асфальто-пековые пластики) — пластич. массы на основе природных и нефтяных асфальтов и различных пеков. Свойства двух видов П. б. приведены в таблице.

Показатели	Асфальто-пековые пластики	Асбо-пековые пластики
Предел прочности, *кг/см²*:		
при растяжении	45—65	600—900
при изгибе	100—200	600—900
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	1,5—2,5	2,0—3,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	45—65	90—110

Общим свойством для всех П. б. является довольно высокая стойкость к действию влаги и различных к-т.

Технологич. схема получения П. б. состоит из след. основных этапов: подготовка исходных материалов; гомогенизация компонентов, входящих в состав связующего; пропитка наполнителя связующим; переработка полученной композиции в изделия.

Одним из основных элементов подготовки исходного сырья является т. наз. «облагораживание» —

отгон летучих с одновременной продувкой воздухом при темп-ре не выше 250°, приводящий к повышению темп-ры размягчения асфальто-пекового материала. Гомогенизацию компонентов, входящих в состав связующего, осуществляют обычно сплавлением. Для получения устойчивых гомогенных смесей сначала расплавляют более легкоплавкий компонент и затем вводят в него более высокоплавкие продукты. Чтобы получаемая смесь не «выпотевала», не расслаивалась и не свертывалась, необходимо подбирать исходные компоненты с близкими величинами поверхностного натяжения. Пропитку наполнителя связующим проводят горячим или холодным способом. Первый способ состоит в пропитке наполнителя в специальных ваннах или смесителях при темп-ре от 150° до 250°. По холодному способу суспензию, состоящую из воды, кизельгура и порошка связующего, перемешивают с наполнителем, подсушивают при 90—120° до остаточного содержания влаги 10% и досушивают на вальцах в течение 10—15 мин.

Изделия из П. б. готовят прессованием нагретой до 135—175°С композиции сначала при низком давлении (~50 *кг/см²*), а затем при высоком (250—300 *кг/см²*) в пресс-формах, нагретых до темп-ры размягчения П. б. Пресс-форму перед извлечением из нее готового изделия необходимо охлаждать до 50°, что резко сокращает производительность технологич. процесса.

Таблица 1. Свойства основных пластификаторов

Пластификатор	Пределы кипения, °С/*мм рт.ст.*	d_4^{20}	n_D^{20}	Кислотное число	Коэфф. омыления (вычисленное значение)	Т. всп., °С	Т. заст., °С	Потери при прогреве за 6 час. при 100 °С, %	Уд. объемное электросопротивление при 20°, *ом·см*
Эфиры фталевой к-ты									
Диметилфталат	160—164/20	1,190/25°	1,513—1,514/25°	0,01—0,2	577,3	145	5,5	—	—
Диэтилфталат	172—174/20	1,118	1,495/25°	0,01	504,5	152	—40	—	—
Дибутилфталат	163—164/2	1,049	1,4921	0,1	402,8	165	—35	0,7	—
Ди-(2-этилгексил)фталат	225—230/6	0,983	1,4863	0,2	287,1	200	—55	0,12	$3,9\cdot10^{10}$
Ди-*н*-октилфталат	—	0,978	1,4820/25°	0,01	287,1	219	—40	—	—
Дикаприлфталат (метилгексилкарбинол)*	210/2,5	0,969	1,4800	0,1	287,1	196	—60	0,1	$8,4\cdot10^{10}$
Диизооктилфталат (изооктанол, полученный оксосинтезом)*	—	0,981	1,4870	0,06	287,1	205	—50	—	$9,0\cdot10^{10}$
Диизононилфталат (изонониловый спирт, полученный оксосинтезом)*	—	0,967	1,4840	0,2	268	208	—	—	$1,5\cdot10^{11}$
Диизодецилфталат (изодециловый спирт, полученный оксосинтезом)*	—	0,962	1,4841	0,5	251,1	224	—	—	$4,7\cdot10^{11}$
Фталевый эфир смеси нормальных спиртов C_7-C_9	—	0,977	1,4852	0,11	—	213	—	0,13	$7,0\cdot10^{10}$
Фталевый эфир смеси изо-спиртов C_7-C_9, полученных при синтезе изобутилового масла	—	0,993	—	0,1	—	184	—	0,13	$5,7\cdot10^{10}$
Фталевый эфир смеси изо-спиртов C_7-C_9, полученных оксосинтезом	—	0,996	1,4915	0,38	—	199	—	0,27	$1,0\cdot10^{10}$
Эфиры адипиновой к-ты									
Дибутиладипинат	143/2,5	0,962	1,4350	0,22	434,1	157	—	0,8	$2,1\cdot10^{10}$
Ди-(2-этилгексил)адипинат	198—200/3	0,924	1,4467	0,07	302,7	197	—61	0,18	$8,7\cdot10^{10}$
Дикаприладипинат (метилгексилкарбинол)*	185—186/2	0,914	1,4420	0,2	302,7	183	—17	0,33	$2,9\cdot10^{10}$
Адипиновый эфир смеси изо-спиртов C_7-C_9, полученных оксосинтезом	—	0,935	1,4500	0,18	—	197	—	—	$7,4\cdot10^{10}$
Эфиры себациновой к-ты									
Дибутилсебацинат	178—180/2	0,933	1,4430	0,1	356,6	198	—8/—11	0,5	—
Ди-(2-этилгексил)себацинат	—	0,916	1,4520	0,26	262,9	218	—55	0,12	$1,1\cdot10^{11}$
Дикаприлсебацинат (метилгексилкарбинол)*	—	0,906	1,4440	0,3	262,9	210	—	0,23	$1,7\cdot10^{10}$
Себациновый эфир смеси изо-спиртов C_7-C_9, полученных оксо-синтезом	—	0,921	1,4530	0,2	—	210	—	—	$7,4\cdot10^{10}$
Эфиры фосфорной к-ты									
Трибутилфосфат	125—126/3	0,978	1,4240	—	—	155	—80	—	—
Три-(2-этилгексил)фосфат	220/5	0,926	1,4432	0,5	—	215	—	—	—
Трифенилфосфат	245/11	1,268/60	1,552/60	0,2	—	—	—	—	—
Трикрезилфосфат	235—255/4	1,165	1,556		—	230	<—35	—	—
Ди-(2-этилгексил)фенилфосфат	—	0,991	1,4730	<0,01	—	200	—	0,28	$5,9\cdot10^{9}$
Трихлорэтилфосфат	210—220/20	1,4200—1,4500	1,4722	0,29—0,5	—	225	—60	1,8	—
Эфиры жирных к-т									
Глицеринтрибутират	145—148/2	1,034	1,4350	0,4	556,3	—	—	—	—
Диэтиленгликольдикаприлат (смесь к-т C_7-C_9)*	190—210/3	0,950	1,4460	0,4	—	200	—	0,29	$9,0\cdot10^{9}$
Триэтиленгликольдикаприлат (смесь к-т C_7-C_9)*	212—254/5	0,977	—	0,66	—	200	—3	0,35	—

* В скобках приведено сырье, из к-рого получен пластификатор.

П. б. применяют для изготовления аккумуляторных баков (наполнители — хлопковые очесы, трепел, диатомит и др.), радиобачков, дешевых изделий бытового потребления, электроизоляционных деталей, термоизоляционных пластмасс, кислотоупорных труб и сосудов. Кроме того, П. б. используют для произ-ва рулонных кровельных и гидроизоляционных материалов (рубероид, толь, пергамент, гидроизол).

Лит.: Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, М.—Л., 1946; Эллис К., Химия синтетических смол, пер. с англ., т. 1, вып. 1, М., 1938. *Л. К. Яралов.*

ПЛАСТИКИ СЛОИСТЫЕ — см. *Слоистые пластики.*

ПЛАСТИФИКАТОРЫ — органич. соединения, придающие пластичность полимерам и расширяющие интервал их высокоэластичного состояния. Введение П. повышает морозостойкость полимера, облегчает условия его переработки.

П. должны обладать малой упругостью паров, химич. стойкостью, нерастворимостью в воде, термо- и светостойкостью, не должны быть токсичными и т. п. Универсального П., к-рый обладал бы всем комплексом этих свойств, нет. В зависимости от области применения полимера и предъявляемых требований в композиции вводят либо один, либо смесь П. Для пластификации поливинилхлорида рекомендуются эфиры дикарбоновых к-т и высших спиртов, содержащих от 7 до 10 атомов углерода в молекуле, а для пластификации эфиров целлюлозы — эфиры дикарбоновых к-т и низших спиртов (метилового, бутилового).

По химич. строению П. делятся на следующие основные типы.

Фталаты — эфиры *о*-фталевой к-ты. Фталаты нашли широкое применение благодаря хорошей стабильности, способности сообщать полимерам хорошую морозостойкость и высокие диэлектрич. показатели. Для пластификации поливинилхлорида наиболее широко применяют ди-(2-этилгексил)фталат и фталевый эфир смеси спиртов C_7—C_9 нормального строения. Дибутилфталат хорошо растворяет полимеры, но из-за большой летучести имеет ограниченное применение.

Фосфаты — сложные эфиры фосфорной к-ты. Эти П. придают полимерам огнестойкость. Трибутилфосфат, триоктилфосфат и три-(2-этилгексил)фосфат, кроме того, сообщают поливинилхлориду хорошую морозостойкость. Наиболее токсичным из этой группы П. является трикрезилфосфат (из-за примеси три-*о*-крезилфосфата; эфиры *м*- и *п*-крезола нетоксичны); поэтому его не рекомендуется применять для получения пластич. масс, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Адипинаты и себацинаты — эфиры адипиновой и себациновой к-т. Они сообщают полимерам высокую морозостойкость, эластичность при низких темп-рах и т. п. Эфиры адипиновой к-ты более летучи, чем аналогичные эфиры себациновой к-ты. Ди-(2-этилгексил)себацинат сообщает наилучшую морозостойкость поливинилхлоридным композициям.

Эпоксидированные П. представляют собой эпоксидированные природные масла (соевое и др.) и эпоксидированные эфиры ненасыщенных к-т (олеиновой и др.). В последнее время стали применять эпоксидированные эфиры тетрагидрофталевой к-ты. Эти П. являются одновременно и стабилизаторами благодаря присутствию в их молекуле эпоксидной группы.

Полиэфирные П. — низкомолекулярные (мол. вес до 2000) сложные гетероцепные полиэфиры. Полиэфирные П. при комнатной темп-ре бывают в различных агрегатных состояниях — от вязких жидкостей до твердых тел. Они нерастворимы в маслах и бензинах, термостабильны, нелетучи и не мигрируют.

Свойства основных П. приведены в табл. 1 (с. 47—48), а их совместимость с различными полимерами — в табл. 2. См. также *Пластификация полимеров.*

Лит.: Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Doolittle A. K., The technology of solvents and plasticizers, N. Y.—L., [1954]; Buttrey D. N., Plasticizers, L., 1957; Thinius K., Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher, B., 1960; Tarep A. A., Физико-химия полимеров, М., 1963. *Л. И. Буринова.*

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ — изменение свойств полимеров путем введения в них низкомолекулярных веществ, наз. *пластификаторами.* Введение в полимер пластификатора смещает темп-ры текучести ($T_т$) и стеклования ($T_с$) в область более низких темп-р, а также уменьшает модуль упругости полимера, т. е. делает его более мягким (поэтому пластификаторы иногда наз. мягчителями). Поскольку полимеры б. ч. перерабатываются в вязкотекучем состоянии, пластификация широко используется при переработке полимеров с целью снижения темп-ры перерабатываемой массы.

Морозоустойчивость полимеров в присутствии пластификаторов улучшается (эластичность теряется при более низких темп-рах), а теплостойкость ухудшается. Если твердая пластмасса должна эксплуатироваться в области высоких темп-р, введение

Таблица 2. Совместимость нек-рых пластификаторов с различными полимерами

Пластификатор	Поливинилхлорид	Поливинилацетат	Поливинилбутираль	Нитроцеллюлоза	Этилцеллюлоза	Ацетилцеллюлоза	Ацетобутират целлюлозы	Полиметилакрилат	Хлоркаучук	Нитрильный каучук
Диметилфталат	—	с	—	с	с	с	—	—	—	—
Диэтилфталат	—	—	—	с	с	с	с	—	с	—
Дибутилфталат	с	с	с	с	с	ч/с	с	с	с	с
Ди-(2-этилгексил)фталат	с	н/с	ч/с	с	с	н/с	н/с	ч/с	с	с
Диизононилфталат	с	н/с	ч/с	с	ч/с	н/с	н/с	н/с	с	с
Диизодецилфталат	с	н/с	н/с	с	ч/с	н/с	н/с	н/с	с	с
Дибутиладипинат	с	с	—	—	—	—	—	—	—	—
Ди-(2-этилгексил)адипинат	с	н/с	с	с	с	ч/с	ч/с	н/с	с	с
Дибутилсебацинат	с	с	с	с	с	ч/с	с	с	с	с
Ди-(2-этилгексил)себацинат	с	н/с	ч/с	с	ч/с	н/с	н/с	н/с	с	с
Трибутилфосфат	с	с	с	с	с	с	—	—	—	—
Трифенилфосфат	—	—	—	с	с	ч/с	—	—	—	—
Трикрезилфосфат	с	с	—	с	с	ч/с	—	с	с	—
Трихлорэтилфосфат	ч/с	с	с	с	с	ч/с	с	с	с	ч/с
Глицеринтрибутират	—	—	—	—	—	с	с	—	—	—
Триэтиленгликольдикаприлат	с	с	с	с	с	ч/с	ч/с	н/с	с	ч/с

Примечание: с — совмещаются; ч/с — частично совмещаются; н/с — не совмещаются.

пластификатора не рекомендуется. Но в ряде случаев П. п. совершенно необходима, так как стеклообразный при комнатной темп-ре полимер в присутствии пластификатора становится эластичным, каучукоподобным.

Чем больше количество введенного пластификатора, тем сильнее понижаются $T_т$ и $T_с$ полимера. При небольшом количестве пластификатора темп-ра стеклования понижается сильнее, чем темп-ра текучести, и разность $T_т - T_с$, определяющая температурный диапазон эластичности, возрастает. При большом количестве пластификатора резко снижается $T_т$ и разность $T_т - T_с$ может стать равной нулю. Это означает, что очень сильно пластифицированный полимер отвердевает при низких темп-рах, но выше $T_с$ он находится не в эластическом, а в текучем состоянии, что для эксплуатации непригодно. Поэтому в практике вводят количества пластификатора, к-рые не сужают заметно интервала высокоэластичности (обычно 20—30% от веса полимера).

Пластификаторы б. ч. представляют собой высококипящие малолетучие жидкости. Можно применять и растворимые в полимере твердые вещества, но их темп-ра размягчения должна быть невысокой, чтобы в процессе переработки они плавились или размягчались.

При проникновении жидкого пластификатора в полимер может происходить коллоидное или молекулярное диспергирование. Если пластификатор имеет сродство к полимеру, то он диспергируется молекулярно — образуется истинный р-р пластификатора в полимере, т. е. полимер набухает в пластификаторе (см. *Набухание*). Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, набухания не происходит, но в смесителе или на вальцах можно приготовить коллоидную систему. Образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно неустойчивой системой, которая через какой-то промежуток времени (при хранении или эксплуатации) расслаивается. Внешне это выражается в появлении капелек или кристалликов пластификатора на поверхности изделия или в помутнении прозрачного изделия. Если система образует истинный раствор, т. е. термодинамически устойчива, ее принято называть совместимой. При самопроизвольном набухании полимер совмещается с пластификатором, при коллоидном диспергировании — не совмещается. Истинные р-ры образуются при взаимодействии полимера и пластификатора, близких по полярности. Резко отличные по полярности полимер и пластификатор не совмещаются. Количество введенного пластификатора должно соответствовать его истинной растворимости в полимере в широкой области темп-р, охватывающей темп-ры хранения и эксплуатации изделий. Учитывая это, при подборе пластификаторов необходимо исследовать диаграммы состояния систем полимер — пластификатор в широкой области темп-р и концентраций.

Самопроизвольное проникновение молекул пластификатора в аморфный полимер происходит в две стадии. Первая стадия — проникновение молекул пластификатора между пачками макромолекул полимера (межпачечная пластификация). Вторая стадия — проникновение пластификатора внутрь пачек и разрушение надмолекулярных структур (внутрипачечная пластификация). В обоих случаях понижается вязкость системы, что облегчает течение и понижает темп-ру текучести. При этом цепь полимера становится более подвижной, что приводит к увеличению эластичности и снижению темп-ры стеклования.

Изменение темп-ры стеклования $\Delta T_с$ является количественной мерой пластифицирующего действия пластификатора. В нек-рых исследованиях было обнаружено, что $\Delta T_с$ для полярных полимеров и пластификаторов пропорционально мольной доле, а для неполярных пластификаторов — объемной доле пластификатора. Математически эти закономерности выражаются ур-ниями:

$$\Delta T_с = kN_1 \quad \text{и} \quad \Delta T_с = R\varphi_1$$

где N_1 и φ_1 — соответственно мольная и объемная доли пластификатора. Первое ур-ние наз. правилом мольных концентраций, второе — правилом объемных концентраций. Оба правила для реальных систем не оправдываются. Это объясняется тем, что в реальной системе полимер — пластификатор величина $\Delta T_с$ в очень сильной степени зависит не только от наличия полярных групп в молекуле пластификатора, но и от ее размера, формы и др. факторов. Пластификатор, меняя структуру полимера, влияет на его механич. прочность: пластифицированный полимер всегда менее прочен, чем непластифицированный. Это следует учитывать при дозировке пластификатора. С целью меньшей потери прочности в последнее время полимеры «пластифицируются» не низкомолекулярными веществами, а более эластичными полимерами. При этом большое значение имеет совместимость полимеров друг с другом. Понижение механич. прочности сказывается на темп-ре хрупкости ($T_{хр}$), к-рая часто в присутствии пластификатора не понижается, а повышается; пластифицированный полимер при охлаждении может превратиться в хрупкое стекло. Понижение $T_{хр}$ при введении пластификатора в полимеры достигается только при очень больших количествах пластификатора, т. е. ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности.

Введение пластификатора в полимер вследствие уменьшения вязкости приводит к уменьшению времени релаксации, а следовательно, к смещению максимума тангенса угла механич., а также диэлектрич. потерь в сторону более низких темп-р. Полярные и неполярные пластификаторы в этом отношении ведут себя одинаково, но полярные пластификаторы создают дополнительные релаксационные диэлектрич. потери, т. е. ухудшают электрич. свойства полимеров. См. также *Пластификаторы*.

Лит.: Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1963.

А. А. Тагер.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ — материалы на основе природных или синтетич. *высокомолекулярных соединений*, способные под влиянием нагревания и давления формоваться и затем устойчиво сохранять (в результате охлаждения или *отверждения*) приданную им форму.

Изделия из П. м. отличаются низкой плотностью, высокими диэлектрич. свойствами, хорошими теплоизоляционными характеристиками, устойчивостью к атмосферным воздействиям, стойкостью к агрессивным средам, к резким сменам темп-р, высокой механич. прочностью, способностью к формованию в изделия сложной конфигурации и др.

По типу полимерных соединений П. м. разделяют на термопластичные и термореактивные. Термопластичные П. м. содержат высокомолекулярные полимеры или сополимеры линейной структуры (*полиэтилен*, *полистирол*, *поливинилхлорид* и др.). В состав П. м. на основе полимеров линейной структуры входят также *пластификаторы*, повышающие пластичность массы при повышенной темп-ре и придающие бо́льшую упругость и морозостойкость отформованному изделию; стабилизаторы, повышающие устойчивость полимера к тепловым воздействиям и к действию кислорода воздуха; красители. В тех случаях, когда композиция предназначена для изготовления *пенопласта* или *поропласта*, в ее состав вводят порофор, разрушающийся при нагревании с выде-

лением газообразных веществ. Термопластичным П. м. свойственны повышенная хладотекучесть и быстрое падение прочности выше 60—100°. Однако большинство термопластов выгодно отличается от термореактивных П. м. устойчивостью к ударным нагрузкам, более высокими диэлектрич. характеристиками, радиопрозрачностью, оптич. прозрачностью, легкостью формования в детали сложнейших форм. Термопласты используют для изготовления работающих при умеренных нагрузках до 60—100° деталей приборов как общего назначения (этролы, винипласт, полистирол), так и предназначенных для электро- и радиотехнич. промышленности (полистирол, полиэтилен, полипропилен, фторопласт). Изделия из них обладают высокой химич. стойкостью (фторопласты, полистирол, полиэтилен, винипласт), износоустойчивы (полиамиды, полиэтилентерефталат), оптически прозрачны (полиметилметакрилат, полистирол) и т. п.

Термореактивные П. м. содержат низкомолекулярные полимеры, отверждающиеся с образованием полимеров трехмерной структуры при нагревании или под влиянием катализаторов (фенолоформальдегидные и карбамидные смолы), а также под действием отвердителей (эпоксидные смолы, полисилоксаны, ненасыщенные полиэфиры). Отвержденные изделия из термореактивных П. м. сохраняют стеклообразное состояние вплоть до начала термич. деструкции. В состав термореактивных П. м. входят наполнители (снижают усадку термореактивного полимера во время *отверждения* и изменяют его механич. и физич. свойства), полимеры линейной структуры (повышают прочность при ударных нагрузках), регуляторы процесса отверждения (замедлители процесса, удлиняющие срок хранения П. м., или ускорители, придающие им способность отверждаться с требуемой скоростью при более низкой темп-ре, часто при комнатной), красители, смазки, термостабилизаторы, антисептики.

Термореактивные пластмассы классифицируют по типу наполнителя: порошковые (древесная мука, асбестовый порошок, кварцевая мука и др.), волокнистые (хлопчатобумажные очесы, асбестовое волокно, стеклянное волокно), листовые (бумага, хлопчатобумажная ткань, стеклянная ткань, древесный шпон). Изделия из отвержденных П. м. выдерживают длительное действие нагрузки при 100—350° (в зависимости от типа полимера и наполнителя). Термореактивные П. м. используют для произ-ва изделий, работающих при повышенных нагрузках, выдерживающих длительное тепловое воздействие, резкие изменения атмосферных воздействий, обладающих хорошими диэлектрич. свойствами и др. (детали и корпуса приборов, детали машин, трубопроводы, корпуса судов, детали автомобилей и др.).

Лит.: Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Архангельский Б. А., Пластические массы, Л., 1961; Новые материалы в технике, под ред. Е. Б. Тростянской [и др.], М., 1962; Chemie und Technologie der Kunststoffe, hrsg. v. R. Houwink, A. J. Staverman, Bd 1, 4 Aufl., Lpz., 1962. *Е. Б. Тростянская.*

ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС ПЕРЕРАБОТКА — превращение полимерных материалов в изделия методами формования. При П. м. п. используют характерные свойства пластич. масс приобретать пластичность и текучесть при воздействии определенной темп-ры и давления и сохранять затем в обычных условиях приданную им во время переработки форму.

Все пластич. массы по поведению при нагревании делят на две группы: термопластичные и термореактивные. Принадлежность пластмассы к одной из этих групп во многом определяет выбор способа переработки. При переработке термопластич. материалов обычно в них не происходит существенных химич. изменений; материал в готовом изделии сохраняет способность плавиться и может быть переработан повторно. В термореактивных полимерах под влиянием нагрева и давления при переработке происходят химич. процессы, в результате к-рых материалы становятся неплавкими и нерастворимыми.

Основными способами П. м. п. являются: прессование, литье под давлением (инжекционное прессование), экструзия (шприцевание), формование из листов, изготовление изделий намоткой, сварка, механическая обработка.

Прессование. Прямое (компрессионное) прессование — самый распространенный способ переработки термореактивных пластмасс. Прессматериал, помещенный в полость прессформы, при нагреве и под давлением переходит в пластич. состояние, заполняет полость прессформы и отверждается (см. *Отверждение*). Давление при формовании передается непосредственно на прессуемый материал; прессформа полностью закрывается в момент окончательного оформления детали.

Схема изготовления изделий представлена на рис. 1. Прессование включает следующие операции: дозировку прессовочного материала, загрузку его в прессформу, закрытие прессформы, выдержку изделия в

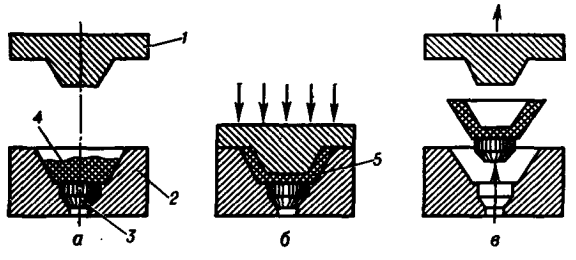


Рис. 1. Схема изготовления изделий способом компрессионного прессования: *а* — загрузка прессматериала в нагретую прессформу; *б* — закрытие прессформы и прессование; *в* — выгрузка изделий; *1* — пуансон; *2* — матрица; *3* — выталкиватель; *4* — прессматериал; *5* — готовое изделие.

прессформе при нагреве и под давлением, разъем прессформы, извлечение изделий, очистку и подготовку прессформы для следующей запрессовки. Увеличению производительности прессования значительно способствует таблетирование и предварительный нагрев прессовочных материалов, высокие темп-ры прессования и применение подпрессовок (прессформу после замыкания на очень небольшой промежуток времени приоткрывают для выпуска газов). Важнейшим фактором, определяющим длительность выдержки и величину уд. давления, а также свойства изделия, является темп-ра прессования. С повышением темп-ры до определенного предела длительность выдержки уменьшается, а физико-механич. свойства изделия улучшаются. Однако при чрезмерном повышении темп-ры скорость отверждения материала может оказаться настолько большой, что он не успеет приобрести достаточную пластичность и заполнить полость прессформы. Изделие может получиться серым, неоформленным. Высокая темп-ра прессования может быть причиной появления в изделиях вздутий, трещин, изменения цвета. Прессование при пониженных темп-рах также нецелесообразно. Чем ниже темп-ра, тем более длительной должна быть выдержка. Поверхность изделия в этих случаях получается матовой. Оптимальные темп-ры прессования для фенопластов 140—200°, для аминопластов 140—150°.

Давление при прессовании необходимо для того, чтобы заставить прессовочный материал заполнить полость формы, а затем удержать ее в закрытом состоянии. Величина уд. давления зависит от вида

прессматериала, его текучести, скорости отверждения, характера наполнителя, от формы прессуемого изделия, конструкции прессформы и темп-ры прессования. Материалы, наполнителем к-рых является древесная мука, перерабатывают при уд. давлениях 100—300 *кг/см²*; материалы с волокнистым наполнителем— при 200—400 *кг/см²* и слоистые прессовочные материалы — при 300—600 *кг/см²*.

Выдержка, т. е. длительность пребывания прессовочного материала в закрытой прессформе, зависит от свойств прессовочного материала, содержания в нем влаги и легколетучих, от формы и толщины изделия, от конструкции прессформы. Новолачные прессовочные порошки марки К-18-2, К-17-2, монолит и др. относятся к группе быстро прессующихся. При применении таблеток, предварительного подогрева и подпрессовок длительность выдержки для этих материалов составляет до 5—20 сек. на 1 *мм* толщины изделия.

Прессование термопластич. материалов компрессионным методом применяется сравнительно редко, т. к. в этом случае необходимо после каждой запрессовки охлаждать прессуемое изделие в прессформе до полного затвердевания, что значительно увеличивает длительность прессования. Процесс можно ускорить путем устройства парового обогрева и водяного охлаждения стационарных прессформ. Съемные прессформы, как правило, нагревают в термостате и после прессования охлаждают между двумя плитами, по каналам к-рых циркулирует холодная вода.

Для компрессионного прессования используют различные гидравлич. и механич. прессы. Достоинства прямого прессования — простая конструкция прессформ, сравнительно малая стоимость оборудования; недостатки метода — повышенная выдержка по сравнению с литьевым прессованием, невозможность запрессовки сложной арматуры, трудность прессования изделий с глубокими несквозными отверстиями.

Литьевое (трансферное) прессование — способ переработки термореактивных и термопластич. материалов. Особенность метода — загрузочная камера (тигель) отделена от формующей полости прессформы. Перед заполнением формы прессматериалом формующая полость находится в замкнутом состоянии. Материал, загруженный в камеру, прогревается до вязкотекучего состояния и давлением пуансона продавливается через каналы — литники — в формующую полость прессформы, где материал дополнительно прогревается. Благодаря отделению загрузочной камеры от формующей полости их можно нагревать отдельно до различных темп-р. Этим способом можно перерабатывать термореактивные материалы при 140—200° и термопластичные при 30—45°.

Схема изготовления изделий методом литьевого прессования показана на рис. 2. Операции процесса имеют следующую последовательность: закрывание прессформы, установка на нее загрузочной камеры, загрузка прессматериала и нагрев его под давлением; создание большого давления на пуансон загрузочной камеры, выдавливание расплавленного материала в формующую полость прессформы и выдержка изделия до его отверждения; подъем пуансона загрузочной камеры и отделение ее от прессформы; разъем прессформы и извлечение изделия.

Преимущества литьевого прессования по сравнению с компрессионным заключаются в следующем: 1. Можно изготовлять более сложные детали с малопрочной арматурой и детали с глубокими отверстиями малого диаметра; материал поступает в оформляющую полость прессформы уже в пластичном состоянии и поэтому не оказывает на оформляющие элементы прессформы и на арматуру значительных деформирующих усилий. 2. Более короткий (по сравнению с прямым прессованием) цикл прессования благодаря быстрому отверждению, обусловленному быстрым и равномерным нагревом материала при прохождении через литниковый канал. 3. В деталях не возникает больших внутренних напряжений вследствие небольшого перепада темп-р по толщине стенок детали. Точность соблюдения размеров деталей высокая, а механич. обработка деталей сводится только к отрезке литников и зачистке мест среза. 4. Увеличивается срок службы прессформ; для их изготовления возможно применение материалов меньшей твердости. Вместе с тем следует отметить, что прессформы этого типа сложнее и дороже, чем прессформы для обычного прессования.

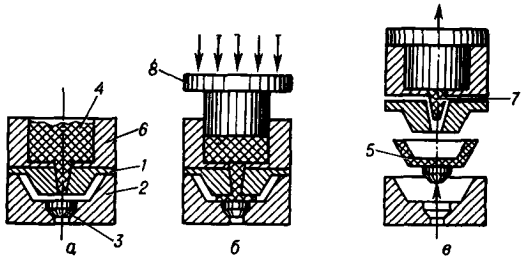


Рис. 2. Схема изготовления изделий методом литьевого прессования: *а* — прессформа нагрета и закрыта, *б* — продавливание расплавленного материала в оформляющую полость, *в* — разъем прессформы; *1* — пуансон; *2* — матрица, *3* — выталкиватель; *4* — прессматериал; *5* — готовое изделие; *6* — съемная загрузочная камера (тигель); *7* — остаток прессматериала, затвердевшего в литьевом канале прессформы; *8* — пуансон загрузочной камеры.

Литье под давлением (инжекционное прессование). Метод основан на том же принципе, что и литьевое прессование. Отличие состоит в том, что материал нагревается до вязкотекучего состояния в нагревательном цилиндре пресса и выдавливается (впрыскивается) в охлаждаемую форму. Методом литья под давлением перерабатывают гл. обр. термопластичные материалы (этролы, полистирол, полиэтилен, полиамиды). Применение литья под давлением для термореактивных материалов возможно, но требует использования специальных машин.

Литье под давлением отличается коротким циклом формования деталей. Поэтому параметры отдельных операций процесса строго регулируются путем автоматизации всего производства. Применение литья под давлением устраняет необходимость таблетирования и подпрессовок, а также сокращает до минимума механич. обработку готовых деталей. Литье под давлением производят на особых прессах, наз. литьевыми машинами (рис. 3).

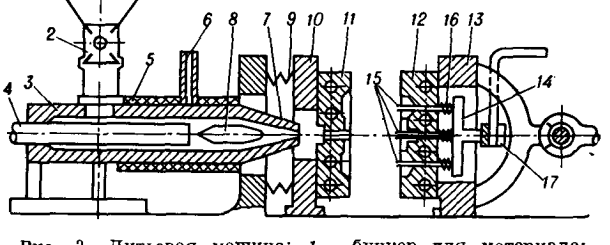


Рис. 3. Литьевая машина: *1* — бункер для материала; *2* — дозирующее устройство; *3* — материальный цилиндр; *4* — материальный плунжер; *5* — электрообогрев; *6* — гильза термометра; *7* — сопло; *8* — торпеда; *9* — пружина; *10*, *13* — неподвижная и подвижная плиты; *11*, *12* — полуформы; *14* — траверса; *15* — выталкиватели; *16* — пружина; *17* — упор.

Материал в виде порошка или гранул поступает в бункер *1*, а из него — через дозирующее устройство *2* в материальный цилиндр *3*, обогреваемый электрич. элементами сопротивления *5*. Нагретый и размягченный материал проталкивается материальным плунжером *4* через сопло *7* в предварительно закрытую более холодную форму, где он быстро затвердевает. Чтобы материал лучше перемешивался и быстрее нагревался, в материальном цилиндре устанавливается торпеда (сердечник). *8*. Между торпедой и стенками материального цилиндра образуется узкое кольцо, через к-рое материал проходит тонким слоем. При разъеме формы изделия удаляются из нее выталкивателями *15*.

Качество литых изделий в значительной мере зависит от режима литья и точности настройки аппарата управления. Так, напр., если повысить темп-ру материала в нагревательном цилиндре и не снизить одновременно давления литья, то форма может самопроизвольно раскрыться. Кроме того, при более высокой темп-ре материал во впускных каналах охлаждается значительно медленнее. В производственных условиях литьевой цикл обычно делят на следующие этапы: рабочий ход плунжера, выдержка прессформы в закрытом состоянии, раскрытие прессформы.

Кристаллизующиеся термопластичные полимеры (полиэтилен, поливинилиденхлорид и др.) в расплавленном состоянии обладают очень хорошей текучестью; они имеют четкую темп-ру плавления; при недостаточном подогреве такие материалы малотекучи и плохо заполняют форму. Поступая в формующую полость, они дают бестовный спай, но требуют поддержания темп-ры инжекции (впрыска) в интервалах, близких темп-ре их плавления. Аморфные термопласты (полистирол, поливинилхлорид, пластики на основе эфиров целлюлозы и др.) имеют более низкую текучесть, хуже спаиваются, медленно заполняют формующую полость. Однако эти материалы способны постепенно переходить в пластич. состояние, что позволяет вести их переработку в более широких диапазонах темп-р (150—200°).

Экструзия (шприцевание). Экструзией наз. процесс получения профилированных изделий большой длины (трубы, стержни, ленты, нити) непрерывным или периодическим выдавливанием. Экструзия производится на экструдерах, основной рабочей деталью которых является винт (червяк, шнек), или на гидравлич. прессах, имеющих поршень (плунжер), совершающий возвратно-поступательное движение. Плунжерное шприцевание не получило широкого распространения. Методом экструзии можно перерабатывать почти все термопластичные материалы.

Чаще всего используют одночервячные экструдеры (рис. 4). Материал в виде гранул поступает из бункера *4* через загрузочную воронку *5* в канал червяка *6*. Червяк вращается внутри корпуса, снабженного закаленной гильзой *9* и обогреваемого наружными нагревателями *10* и *12*. Продвигающийся вдоль канала червяка материал расплавляется и продавливается через решетку *16* в головку *14*, где происходит формование изделия. Серийно изготавляются машины с диаметром шнека от 25 до 203 *мм* производительностью от 2,5 до 400 *кг/час*.

Экструдеры обогревают паром или горячим маслом, пропускаемым через рубашки цилиндра и головку, или же электричеством. Для обеспечения непрерывности и равномерности режима переработки необходимо, чтобы питающее устройство могло подавать в машину больше материала, чем машина его выпускает. Производительность машины и температурный режим экструзии определяются свойствами перерабатываемого материала и устанавливаются опытным путем. Темп-ра головки экструдера всегда должна быть выше темп-ры цилиндра. При повышенной темп-ре цилиндра вязкость материала снижается и шнек создает меньшее давление. При пониженной темп-ре цилиндра материал недостаточно разогревается и плохо перемешивается, вследствие чего уменьшается производительность и увеличивается нагрузка машины. Оптимальными темп-рами экструзии являются: для поливинилхлорида 140—180°, для полистирола 130—140°, для полиэтилена 220—240°, для эфиров целлюлозы 170—205°. При помощи экструдеров можно наносить покрытия из пластмассы на проволоку.

Нек-рые виды профилированных материалов подвергают после выхода из экструдера таким операциям, как вытяжка, охлаждение, намотка, обрезка. Для проведения этих операций экструдеры оборудуют тянущими механизмами, охлаждающими устройствами, устройствами для намотки и обрезки. Тянущий механизм предназначается для отвода лент, стержней и других профилей. Если профилированный материал должен быть подвергнут вытяжке, то скорость оттяжки должна быть больше скорости выхода материала из мундштука. В нек-рых случаях вытяжку совмещают с намоткой. Установки для намотки применяют при выпуске нитей или листового материала.

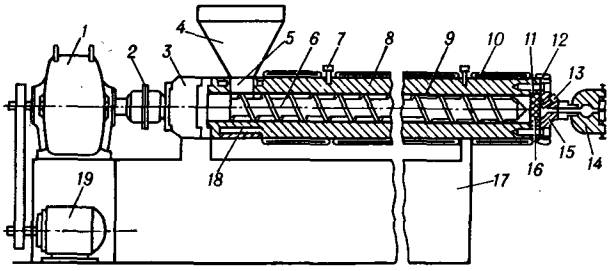


Рис. 4. Одночервячный экструдер: *1* — редуктор; *2* — эластичная муфта; *3* — упорный подшипник; *4* — бункер; *5* — загрузочная воронка; *6* — червяк; *7* — термопара; *8* — обогреваемый корпус; *9* — закаленная гильза; *10* — ленточный нагреватель; *11* — сетки; *12* — нагреватель присоединительного фланца; *13* — незащищенная термопара; *14* — головка; *15* — присоединительный фланец; *16* — решетка; *17* — стойка; *18* — охлаждающая рубашка загрузочной зоны; *19* — электродвигатель привода.

Формование из листов. Процесс, в к-ром лист термопластич. материала (заготовка), нагретый до темп-ры размягчения, подвергают вытяжке, придавая ему необходимую форму, а затем охлаждают и вынимают из формовочной машины (рис. 5). К основным методам формования из листов относят: штампование, формование сжатым воздухом (пневмоформование), вакуумформование. Для изготовления изделий с большой поверхностью и малой толщиной стенки формование из листа является единственным методом.

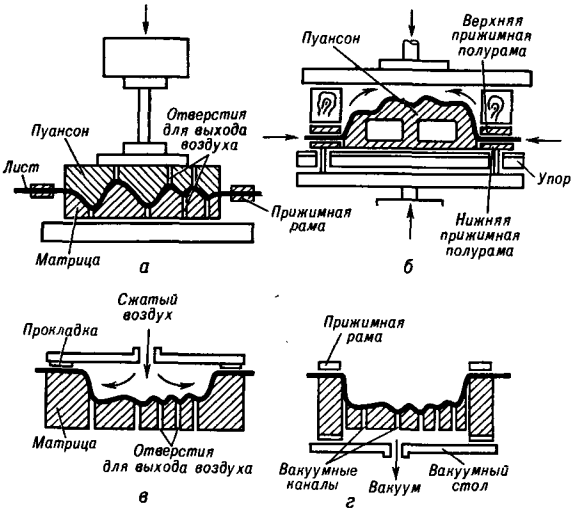


Рис. 5. Схема основных методов формования изделий из листового термопластичного материала: *а* — штампование; *б* — формование с проскальзыванием листа в прижимной раме; *в* — формование сжатым воздухом; *г* — вакуумформование.

Формование методом штампования. По этому методу, кроме термопластич. материалов, могут перерабатываться и слоистые пластики термореактивного типа, напр., на основе феноло-формальдегидных смол, модифицированных термопластич. полимерами (полиамидами, эфирами целлюлозы и др.) и пластификаторами. Схематично метод штам-

пования показан на рис. 5, *а*. Процесс состоит из вырезки заготовок, их нагревания и формования. Вырезают заготовки из листовых материалов на дисковых или ленточных пилах с учетом припуска на усадку материала, нагревают в воздушных термостатах лампами инфракрасного излучения или в поле токов высокой частоты.

Листы термопластич. материалов формуют в интервале темп-р высокоэластического состояния; время нагревания определяют опытным путем. Наиболее характерными режимами подогрева считают: винипласт — 10—120 *мин* при 120—140°; органич. стекло — 10—80 *мин* при 125—150°; целлулоид — 0,5—1,5 *мин* при 95—110°; текстолит — 1— 2 *мин* при 150—180°. Термореактивные материалы нагревают до 150—170° в течение небольшого промежутка времени. Повышение темп-ры и продление нагрева могут привести к преждевременному отверждению термореактивного материала. Формование производят в штампах при времени формования для термопластов 1—2 *мин*, а для термореактивных материалов 10—30 *сек*. Отформованные изделия медленно охлаждают в штампах или в специальных приспособлениях.

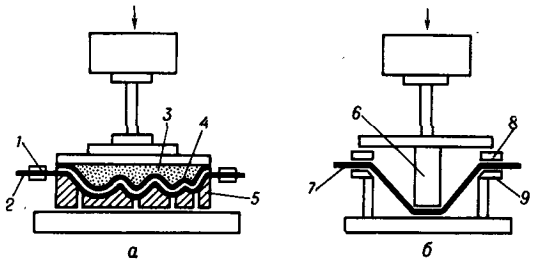


Рис. 6. Схема нек-рых разновидностей штампования: *а* — вытяжка эластичным прессом (*1* — прижимная рама; *2* — лист; *3* — жидкость; *4* — резиновая прокладка; *5* — матрица); *б* — вытяжка центральным толкателем с креплением заготовки по контуру (*6* — толкатель; *7* — лист; *8* — прижимная рама; *9* — кольцо).

Штампуют пластмассы на гидравлич. или пневматич. прессах под давлением 0,4—10 *кг/см²*. Из всех методов формования из листов штампование является самым дорогим, т. к. оно требует изготовления сопряженных матриц и пуансонов. Из разновидностей метода штампования следует отметить вытяжку эластичным пуансоном и вытяжку центральным толкателем с креплением заготовки по контуру. (рис. 6). При вытяжке центральным толкателем процесс может идти по двум вариантам: холодный толкатель вдавливают в разогретый лист или же нагретый толкатель вдавливают в холодный лист. Обрабатываемый лист закрепляется между прижимной рамой и кольцом.

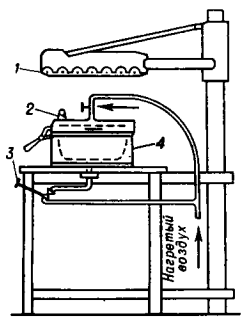


Рис. 7. Машина для формования сжатым воздухом: *1* — нагреватели инфракрасного излучения; *2* — клапан для сброса давления; *3* — клапан воздушной линии; *4* — форма.

Пневмоформование (рис. 5, *в*). Лист закрепляют по контуру матрицы и нагревают до слабого провисания. Затем в пространство над листом подают подогретый воздух, сжатый до 7—8 *атм*. Воздух прижимает лист к внутренней поверхности матрицы. Для выхода воздуха в матрице имеются отверстия. Этот процесс часто комбинируют с вакуумной вытяжкой. В промышленности нашли применение следующие разновидности пневмоформования: формование сжатым воздухом, свободное выдувание, пневмоформование с применением толкателя, пневмоформование с подвижным креплением заготовки по контуру.

Формование сжатым воздухом может быть выполнено на аппарате, схематично изображенном на рис. 7. Помещенный на матрицу лист нагревают ИК-лучами и накрывают крышкой, плотно прижимающей лист по контуру матрицы. Под крышку подают нагретый воздух, сжатый до 5—8 *атм*; лист прижимается к внутренней поверхности матрицы и тем самым формуется изделие заданного профиля. Изделие в матрице может быть охлаждено воздухом, к-рый циркулирует через имеющиеся в матрице отверстия, предназначенные для отвода воздуха после формования.

Формование свободным выдуванием состоит в том, что лист термопласта зажимают по контуру прорези крышки аппарата и нагревают его до темп-ры размягчения. В аппарат подают сжатый воздух, выдувающий из листа пузыри по профилю требуемого изделия. Профилирующие формы закреплены над листом. Этим способом получают кольца, стержни, а также изделия сложного профиля, напр. колпаки кабин самолетов. Этим способом изготовляют большое число изделий бытового назначения из органич. стекла, целлулоида и винипласта.

Пневмоформование с применением толкателя производят на пневматич. прессе, к-рый приводит в движение полый толкатель. Лист термопласта прижимается к внутренней поверхности матрицы, воспроизводящей форму изделия, давлением сжатого воздуха, подаваемого через отверстия в полом толкателе. Пневмоформование с подвижным креплением заготовки по контуру осуществляют на автоматич. машинах. В питатель машины загружают стопку заготовок из листового термопласта (полистирол, винипласт). При помощи вакуума заготовку подают в открытую форму. Дальнейшая последовательность

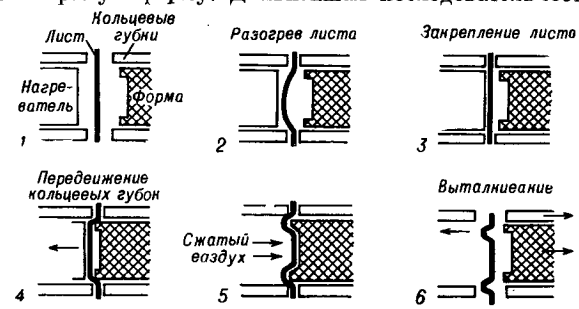


Рис. 8. Схема пневмоформования с креплением заготовки по контуру.

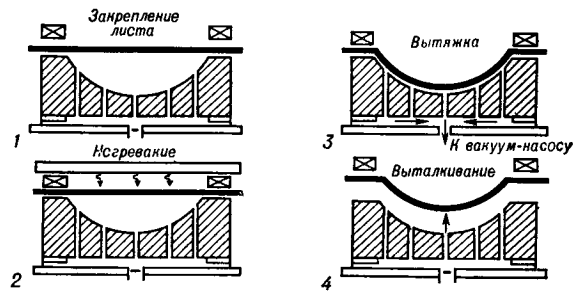


Рис. 9. Схема вакуумформования в матрице.

операций применительно к процессу изготовления крышек, широко используемых в пищевой промышленности, приведена на рис. 8.

Вакуумформование (рис. 5, *г*). Закрепленный по контуру формы лист термопласта нагревают инфракрасным облучением. В полости между листом и поверхностью формы создают разрежение. Размягченный материал формуют в изделие наружным атмосферным давлением. Известно несколько разновидностей этого метода. Вакуумформование в матрице схематично показано на рис. 9. Лист термопла-

ста укрепляют над формой при помощи прижимной рамы, после чего к поверхности листа подводят нагреватель. При достижении требуемой темп-ры нагреватель отводят и в формовочной камере создают разрежение, благодаря к-рому происходит формование

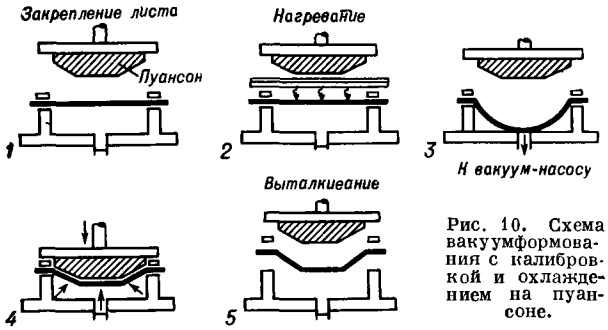


Рис. 10. Схема вакуумформования с калибровкой и охлаждением на пуансоне.

изделия. Если требуется получить изделие, воспроизводящее не только форму, но и тиснение внутренней поверхности матрицы, используют более глубокий вакуум.

Переработку термопластичных материалов, обладающих высокой эластичностью и упругостью в широком интервале темп-р (напр., сополимеров акрилонитрила и бутадиена со стиролом), рекомендуется вести методом вакуумирования с обжатием и охлаждением на пуансоне (рис. 10). Лист термопласта нагревается и под действием вакуума втягивается в камеру. После достижения заданной глубины вытяжки в вакуум-камеру вводят пуансон, а разрежение снимают. Нагретый упругий лист соприкасается с холодным пуансоном и, остывая, плотно его облегает, образуя изделие заданной формы.

Вакуумирование с натягиванием листа на пуансон (рис. 11) применяют для получения изделий с глубокой вытяжкой. Сущность процесса состоит в том, что по достижении темп-ры формования лист материала опускается на пуансон и обжимает его благодаря вакууму, создаваемому во внутренней полости пуансона. Вакуумированием с применением толкателей (рис. 12) получают изделия с равномерной толщиной стенок. По этому способу разогретый лист вдавливают в матрицу толкателем, чем достигается предварительная вытяжка. При создании в матрице разрежения лист плотно прижимается к стенкам матрицы. Для ускорения охлаждения изделия рекомендуется темп-ру матрицы поддерживать на 20—35° ниже темп-ры размягчения листа.

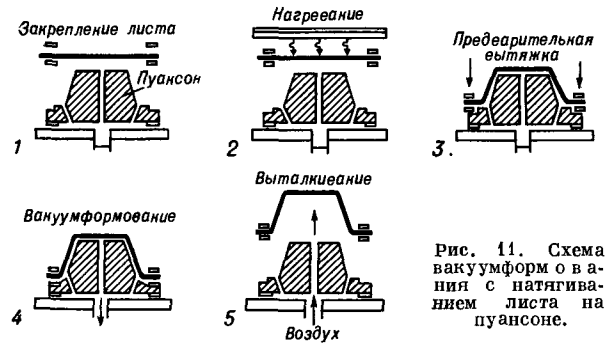


Рис. 11. Схема вакуумформования с натягиванием листа на пуансоне.

Описанными методами формования перерабатывают листовые материалы почти всех видов: полистирол, полиакрилаты, виниловые полимеры, эфиры целлюлозы, полиамиды, полиоксиметилен и поликарбонаты. Оптимальная темп-ра формования полистирола 170—180°. Время нагревания листа до темп-ры формования составляет 70—80 *сек*. Листы из винипласта формуют в широком диапазоне темп-р (80—200°), если степень вытяжки не превышает 25%. При увеличении степени вытяжки диапазон темп-р формования резко уменьшается. Понижение темп-ры ведет к уменьшению степени вытяжки. Пластифицированный поливинилхлорид формуют в изделия с небольшой глубиной вытяжки (ковры, эмблемы и др.). Формование из листов полиэтилена ведут при темп-рах, на 10—40° превышающих его темп-ру плавления. Листовой материал на основе эфиров целлюлозы формуют при 130—160°. Время нагревания или охлаждения листа прямо пропорционально уд. теплоемкости материала, толщине листа и обратно пропорционально коэфф. теплопроводности и коэфф. теплопередачи. Все листы толщиной от 0,025 до 1 *мм* могут быть разогреты в течение нескольких секунд при помощи ламп ИК-излучения, расположенных на расстоянии 75—100 *мм* от поверхности листа. Листы толщиной больше 1,5 *мм* нагревают осторожно (менее интенсивно), принимая во внимание низкую теплопроводность термопластов.

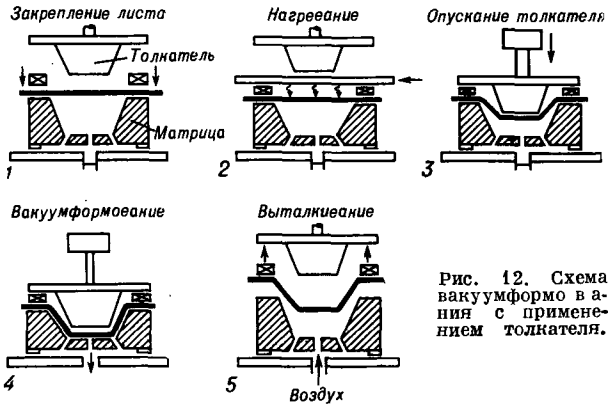


Рис. 12. Схема вакуумформования с применением толкателя.

Контактное формование термореактивных материалов (стеклопластиков) — изготовление изделий из стеклопластиков при относительно низких давлениях (0,5—10 *кг/см²*). Снижение давления формования по сравнению с давлением компрессионного и литьевого прессования термореактивных материалов достигается благодаря предварительной послойной формовке изделия или применению заготовок.

Материалы со стекловолокнистыми наполнителями (стекломаты, стеклоткань и др.) не обладают текучестью, поэтому рассмотренные выше способы формования для них неприемлемы. Все известные методы формования изделий из стеклопластиков состоят из трех стадий: 1) пропитка стеклонаполнителя связующим, 2) формование изделия и 3) термич. обработка.

Практическое применение нашли следующие разновидности метода: ручное формование (контактный метод); формование с помощью эластичной мембраны (метод резинового мешка); формование методом двух шаблонов.

Контактный метод применяется в основном при использовании связующих, отверждающихся на холоду или при слабом нагревании (40—50°). Этот метод позволяет получать крупногабаритные изделия на простой и дешевой оснастке. Форма для изготовления крупногабаритных деталей из стеклопластика является негативной, т. е. рабочие поверхности ее соответствуют внешней поверхности изделия. Материалом форм служат дерево, цемент, гипс и стеклопластик. Чаще всего форму изготовляют из стеклопластика. Рабочую

поверхность формы покрывают р-ром поливинилового спирта в смеси глицерина, воды и этилового спирта. Этот р-р после высыхания создает на поверхности формы тонкую пленку, к-рая предохраняет изделие от прилипания. На подготовленную т. обр. поверхность наносят слой полиэфирной смолы. Первый слой смолы образует впоследствии полированную поверхность изделия. Второй слой смолы наносят на форму после нек-рой выдержки, после чего производят укладку сухого стекловолокнистого материала. Уложенный наполнитель тщательно прикатывают роликом к поверхности формы. Под давлением ролика связующее, находящееся под слоем стекломатериала, пропитывает его. Число слоев связующего и стекломатериала определяется требуемой толщиной готового изделия. После выдержки в течение 10—12 час. при 18—20° связующее отверждается, и изделие вынимают из формы. Контактный метод применяют при изготовлении крупногабаритных изделий, к к-рым не предъявляют требований в отношении высокой точности размеров и допусков (корпуса судов, кузовов автомобилей и др.).

В случае формования при помощи эластичной мембраны на внутреннюю поверхность матрицы укладывают слои стекломатов, предварительно пропитанные смолой. Можно наносить смолу на волокно и непосредственно в форме, пользуясь пульверизатором.

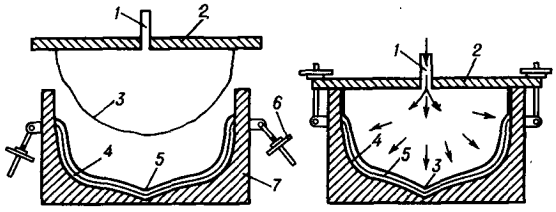


Рис. 13. Схема формования при помощи эластичной мембраны.

Затем в матрицу опускают эластичную мембрану, имеющую вид мешка, закрываемого сверху крышкой (рис. 13). Крышку *2* мембраны закрепляют по краям матрицы *7* болтами *6* и по трубе *1* подают сжатый воздух. Эластичная (из мягкой резины) мембрана *3* прижимает уложенный в форме материал *4* и уплотняет его (давление 1—3 *кг/см*²) в точном соответствии с конфигурацией матрицы. После выдержки в течение нескольких часов давление снижают, но изделие извлекают из матрицы через 10—15 час., когда стеклопластик будет иметь требуемую прочность. Для того чтобы на внутренней поверхности корпуса не получались отпечатки складок резиновой мембраны, между ней и слоем материала, уложенным в матрицу, помещают гибкую прокладку *5* из пластмассы. Можно также всю конструкцию, т. е. шаблон с уложенным в него материалом, покрытым мембраной, ввести в автоклав и в нем формовать стеклопластик под давлением воздуха или воды.

При формовании методом двух шаблонов используют два шаблона (пуансон и матрицу), между к-рыми (в собранном виде) остается промежуток, соответствующий толщине и форме изготовляемого корпуса (рис. 14). На пуансон *3*, предварительно покрытый разделительным слоем, укладывают стеклянную ткань *5* в количестве, соответствующем требуемой толщине изделия. Проходящий вокруг нижней части пуансона желоб наполняют полиэфирной смолой *4*. После этого накладывают на пуансон матрицу *2*. Подключая вакуум, заставляют смолу из желоба поступать в зазор между пуансоном и матрицей, пропитывая слои наполнителя. В нек-рых случаях смолу нагнетают в полость между формами при помощи сжатого воздуха. Иногда метод двух шаблонов применяют без использования вакуума или сжатого воздуха. В этом случае необходимое давление создают стягивающими пуансон и матрицу струбцинами.

Недостатками этого метода являются неравномерная пропитка стеклоткани смолой, а также невозможность получения изделия с высоким содержанием наполнителя.

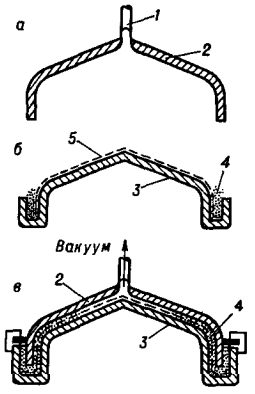


Рис. 14. Схема формования методом двух шаблонов: *а* — матрица; *б* — пуансон; *в* — оформление изделия в момент формования; *1* — полая труба; *2* — матрица; *3* — пуансон; *4* — полиэфирная смола; *5* — стеклоткань.

Изготовление изделий намоткой. Этот метод используют при изготовлении цилиндрич. изделий. Существуют два варианта этого метода. По одному из них слои наполнителя склеивают расплавленной смолой в процессе намотки их на горячую оправку под давлением, создаваемым нажимным валом станка. По другому способу производят намотку на холодную оправку с последующей укаткой сначала на холодных валах намоточного станка, а затем при их нагревании. В качестве намоточных материалов могут быть использованы бумага, ткань, стеклянные нити, жгуты, ленты и др. пропитанные или покрытые связующим материалы. Благодаря натяжению нити, ленты или полосы достигается довольно плотное прилегание слоев наматываемого материала, так что не всегда требуется применение дополнительного прижимного усилия. Для изготовления изделий этим способом применяют связующее контактного типа (не содержащее растворителя). При отверждении жидкая фаза связующих целиком переходит в твердую, без выделения летучих соединений. Из смол контактного типа наибольшее значение имеют полиэфирные смолы (полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты). Полиэфирная смола отверждается в результате воздействия УФ-лучей, тепла или инициаторов — перекисных соединений (напр., перекиси бензола)—при комнатной или при повышенной темп-ре.

Сварка термопластичных материалов. Преимущества сварки полимерных материалов перед другими спо-

Пластические массы	Электрич. сварка		Огневая сварка		Механич. сварка	
	контактный нагрев	токи высокой частоты	нагретым воздухом	нагретым инертным газом	трением	нагретым инструментом
Полиэтилен (листы)	хорошая	—	хорошая	хорошая	—	хорошая
Полиэтилен (профиль)	хорошая	—	хорошая	хорошая	—	хорошая
Винипласт	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
Полиамиды	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	—	хорошая
Полиметилметакрилат	хорошая	удовл.	—	—	удовл.	хорошая
Полиизобутилен	—	—	хорошая	хорошая	—	—
Полистирол	хорошая	—	хорошая	—	хорошая	хорошая
Фторопласт (пленка)	хорошая	—	удовл.	удовл.	—	хорошая
Полипропилен (пленка)	хорошая	—	удовл.	удовл.	—	хорошая

собами соединения состоят в следующем: получаются прочные и плотные швы; исключаются затраты материалов (ниток, клея и т. п.), необходимых для соединения деталей другими способами; работы по соединению деталей в большинстве случаев выполняются механизированными способами на высокопроизводительном оборудовании. Выбор способа сварки зависит от материала, подлежащего сварке, типа конструкции или изделия, их назначения и условий эксплуатации. Характеристика свариваемости термопластичных материалов приведена в таблице.

Полиэтилен, полиизобутилен, полипропилен и полистирол не свариваются токами высокой частоты, т. к. они обладают высокими изоляционными свойствами и низкими диэлектрич. потерями.

Сварка с применением газовых теплоносителей. Воздух или инертные газы, подогретые при прохождении через электронагревательные элементы, нагревают термопласт в месте сварки до необходимой темп-ры совместно со сварочным прутком, чем и обеспечивается сварка. Нек-рые термопласты (напр., полиамиды) чувствительны к кислороду воздуха. Такие пластмассы чаще сваривают подогретыми инертными газами (азотом). Сварку с газовыми теплоносителями применяют при изготовлении изделий из толстых листов или для сварки толстостенных деталей, отлитых методом литья под давлением. Этот способ сварки применяют лишь в тех случаях, когда нельзя применить другие, более производительные способы.

Сварка при нагреве трением. Практическое применение нашли два способа сварки (рис. 15). По первому способу (для сварки

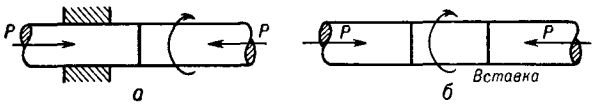


Рис. 15. Принципиальная схема сварки при нагреве трением.

деталей небольшой длины) свариваемые детали располагают соосно; одну из них закрепляют неподвижно, другую вращают вокруг общей оси. При трении сопряженных торцовых поверхностей выделяется тепло, достаточное для сварки давлением без расплавления полимера. При достижении заданной темп-ры вращающаяся деталь мгновенно останавливается и сварное соединение образуется при естественном охлаждении свариваемых поверхностей. По второму способу (для сварки деталей большой длины) сварку выполняют на специальной машине. Длинные детали закрепляют неподвижно, а между ними вращается вставка вокруг общей оси свариваемых деталей. В остальном процесс сварки идет как и по первому методу. Описанным способом сваривают детали прутков и труб. Давление к плоскости трения составляет обычно 5—8 *кг/см²* при скорости вращения до 30 *м/мин*. Обычно с момента возникновения трения и до остановки станка проходит 3—25 сек., а шов отвердевает через 5—8 мин. после остановки станка.

Сварка контактным нагревом. Соединение деталей происходит в результате нагрева свариваемых поверхностей специальными инструментами и последующего давления. При этом методе образуются швы, равные по прочности материалу изделия. Этот метод успешно применяют при сварке термопластичных материалов, не свариваемых токами высокой частоты (полиэтилен, полипропилен, фторопласт). Он нашел широкое применение при декоративной отделке конструкций и изделий, при их клеймении и маркировке, для изготовления труб из листового полиэтилена, приварки фланцев к полиэтиленовым трубам, а также для приварки полок и ребер к листам и плитам. Сварка контактным нагревом находит применение и при производстве толстостенных изделий из полиамидов и полиуретанов, изготовленных методом литья под давлением. Для сварки детали вновь укладывают в литьевые формы, разогревают и спрессовывают.

Сварка токами высокой частоты. Поле токов высокой частоты генерируется при помощи электродов, одновременно служащих зажимами для свариваемых изделий. Этими же зажимами создается необходимое давление. Высокочастотный нагрев в большинстве случаев применяют для сваривания таких материалов, к-рые плохо проводят электрич. ток и тепло. Действие высокочастотного поля вызывает межмолекулярное взаимодействие по всей толщине материала, результатом чего является равномерное прогревание.

Основным преимуществом высокочастотной сварки является ее быстрота. Так, при сварке двух листов поливинилхлорида толщиной 2 *мм* достаточно 5 сек. Сварка токами высокой частоты может быть прессовой, роликовой и точечной. Принципиальные схемы первых двух способов приведены на рис. 16.

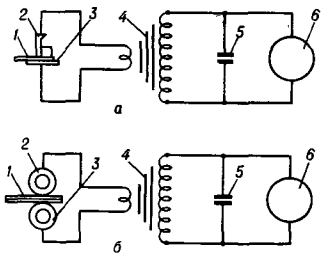


Рис. 16. Схема промышленных способов сварки токами высокой частоты: *а* — прессовая сварка; *б* — роликовая сварка; *1* — свариваемые детали; *2* — верхний электрод; *3* — нижний электрод; *4* — понижающий трансформатор; *5* — конденсаторная батарея; *6* — ламповый генератор высокой частоты.

При прессовой сварке в зависимости от конструкции сварочных машин подвижным бывает либо верхний электрод, либо нижний. При роликовой сварке сварка производится двумя электродами-роликами, выполненными в виде дисков, из к-рых нижний (ведущий) изолирован от корпуса сварочной машины, а верхний (ведомый) заземлен. Обычно рабочая ширина нижнего электрода в 5—10 раз больше верхнего, чем обеспечивается лучшая подача свариваемого материала. Роликовую сварку широко применяют во всех отраслях промышленности для изготовления упаковочной тары и предметов бытового назначения.

Точечную сварку выполняют на тех же машинах, что и роликовую. Ее применяют для прихватки деталей перед роликовой сваркой, а также и в процессе роликовой сварки для получения равномерных швов при соединении изделий больших размеров. Точечную сварку, как прессовую и роликовую, производят швами в нахлестку. Поэтому прочность сварных точек превышает прочность материала изделия. Количество сварных точек устанавливают в соответствии с конструкцией изделий. Сварочное оборудование, использующее высокочастотные ламповые установки, можно эксплуатировать в помещениях с температурой воздуха до 35°, при отсутствии в них токопроводящей пыли и газов, вредно действующих на электроаппаратуру.

Механическая обработка. Пластич. массы (слоистые и волокнистые пластины) тверже древесины, но менее тверды, чем металл. Поэтому скорости их обработки меньше, чем при обработке древесины, и больше, чем при обработке металлов. Вследствие большей твердости обработку пластич. масс следует вести на меньшей скорости подачи, чем обработку древесины. Благодари меньшей анизотропности пластиков поверхность резания получается чище, чем при обработке древесины. При обработке пластмасс применяют

сравнительно большие углы резания и заточки инструмента, чем при обработке древесины, но близкие к применяемым при обработке металлов.

Для улучшения стойкости ножи и фрезы лучше изготовлять из легированной стали (Х12, Х35), а сверла — из быстрорежущей стали; для органич. стекла можно применять углеродистую сталь. Особое внимание уделяют тщательности заточки, правки и доводки лезвия резцов. Изделия после прессования, литья и формования, как правило, получаются с заусенцами (гратом, облоем), пленкой, литниками, к-рые удаляют механич. обработкой. Листовые материалы после прессования обрезают. Этим ограничивается их обработка. У прессованных и литых изделий места после снятия заусенцев, литников и пленок обычно полируют. Обработку изделий производят вручную или на станках (сверлильных, револьверных, на полировальных и шлифовальных кругах, в голтовочных барабанах и др.) и на специальных полуавтоматах. Последние бывают двух типов: специализированные — для выполнения всех операций обработки одного массового изделия и универсальные — для производства только определенных операций, но предназначенные для различных изделий.

Сверление отверстий является распространенной операцией, т. к. глубокие отверстия малого диаметра или боковые отверстия трудно оформить при прессовании. Точное место сверления обычно оформляется при прессовании в виде малого цилиндрич. или конич. углубления и определяется при помощи кондуктора (металлич. детали с отверстиями, расположенными так, как они должны быть расположены в изделии). Токарную обработку производят на токарных или револьверных станках. Режим резания зависит от характера пластмассы. Термопласты рекомендуется обрабатывать с воздушным охлаждением. Кроме того, необходим хороший отсос пыли и стружки.

Плиты обрезают на фрезерных или специализированных станках дисковыми фрезами из быстрорежущей стали. Распиловку производят на ленточных и дисковых пилах, а резку — на роликовых и гильотинных ножницах. Для распиловки плит применяют также фрезерные станки с круглыми фрезами, а для резки — строгальные станки с прорезными резцами. Шлифование производят при помощи шлифовальных паст, наносимых на фетровые или войлочные диски станков, шлифовальных шкурок и шлифовальных камней на обычных шлифовальных станках. Полирование ведут на хлопчатобумажных или суконных кругах с применением или без применения полировочных паст.

Лит.: Архангельский Б. А., Пластические массы. Справочное пособие..., Л., 1961; Бернхардт Э. [сост.], Переработка термопластических материалов, пер. с англ., М., 1962; Завгородний В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, М., 1960; Пик И. Ш., Производство изделий из пластических масс, М., 1954; Неметаллические материалы и их применение в авиастроении, М., 1958; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963.

П. Г. Коновалов.

ПЛАСТИЧНОСТЬ — состояние твердого тела, в к-ром оно способно сохранять изменение формы, вызванное воздействием внешних сил, после того, как силы сняты. Мерой П. является величина пластической (остаточной) деформации перед разрушением, выраженная обычно в процентах. То наименьшее напряжение, после снятия к-рого в теле обнаруживаются пластич. деформации, наз. пределом текучести данного материала. Т. к. возможность обнаружения пластич. деформации зависит от точности выбранного метода (а также от продолжительности действия напряжения на тело), то понятие предела текучести — условное понятие. Обычно за предел текучести принимают такое напряжение, к-рое при кратковременном действии вызывает пластич. деформацию в 0,2% расчетной длины образца ($P_{0,2}$).

Наиболее пластичными телами являются металлы и в особенности металлич. монокристаллы. Так, металлич. монокристаллы гексагональной системы (цинк, кадмий, магний и др.) удлиняются перед разрушением на 600—800% своей первоначальной длины. Наименее пластичными телами являются кристаллы с ковалентной связью между частицами (алмаз, кремний, германий и др.).

Пластич. деформация твердого тела всегда сопровождается его упрочнением, т. е. ростом напряжения по мере роста пластич. деформации. Упрочнение в процессе пластич. деформации характеризуется коэфф. упрочнения $\lambda = dP/d\varepsilon$, где P — напряжение и ε — пластич. деформация. Коэфф. упрочнения называют иногда модулем нормальной пластичности. Его величина на 2—3 порядка меньше модуля нормальной упругости (модуля Юнга).

Влияние темп-ры и скорости деформации как на предел текучести, так и на коэфф. упрочнения проявляется гл. обр. в области средних темп-р, тогда как при очень низких темп-рах или при темп-рах, близких к плавлению, это влияние невелико. С понижением темп-ры или с ростом скорости деформации увеличиваются как предел текучести, так и коэфф. упрочнения.

Многие материалы с понижением темп-ры переходят от пластичного состояния к хрупкому, т. е. к такому состоянию, когда разрушению не предшествует сколько-нибудь заметная пластич. деформация. Такие материалы наз. хладноломкими. Темп-ра перехода от пластичного состояния к хрупкому наз. порогом хладноломкости. Порог хладноломкости может быть искусственно сдвинут для данного материала как в область более низких, так и в область более высоких темп-р. Так, замена растяжения кручением понижает порог хладноломкости, тогда как присутствие сильных поверхностно-активных веществ на поверхности твердого тела резко повышает порог хладноломкости (см. *Адсорбционное понижение прочности*).

В простейшем случае пластич. деформация кристалла может быть представлена как результат скольжения атомных плоскостей друг по другу, подобно сдвиганию колоды карт. При этом ранее предполагали, что происходит одновременное смещение всех атомов, расположенных в данной плоскости скольжения. Расчет показывает, что для такого смещения атомов требуется весьма высокое напряжение, в 100—1000 раз превосходящее наблюдаемое на опыте. В действительности пластич. деформация осуществляется не одновременным смещением всех атомов в плоскости скольжения, а является результатом перемещения линейных дефектов структуры — дислокаций (см. *Дислокации*). В настоящее время теория дислокаций должна рассматриваться как наиболее теоретически и экспериментально обоснованная теория пластичности твердых тел (более подробно о пластичности см. *Механические свойства материалов*).

П. полимеров выражается, как правило, в вязком течении при темп-рах, выше темп-ры текучести. При больших напряжениях аморфные полимеры могут давать остаточные деформации — течь при любых темп-рах. Имеются нек-рые указания, что в кристаллич. полимерах ниже темп-ры текучести пластич. деформация может осуществляться механизмом перемещения дислокаций (см. *Механические свойства полимеров*).

Лит.: Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1961; Кузнецов В. Д., Физика твердого тела, т. 2, Томск, 1941; Фридман Я. Б., Механические свойства металлов, 2 изд., М., 1952; Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А., Физико-химическая механика металлов, М., 1962.

В. И. Лихтман.

ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ (консистентные смазки) — смеси минеральных масел с загустителями (гл. обр. мылами высших жирных к-т, а также церезином, парафином и др.). П. с.— дисперсные (коллоидные), в простейшем случае двухфазные системы. Твердая фаза состоит из частиц коллоидных размеров, к-рые, сцепляясь между собой, образуют трехмерный структурный каркас, в ячейках к-рого удерживается жидкая фаза — масло, составляющее дисперсионную среду П. с. Содержание твердой фазы составляет 5—30% (обычно 10—20%). Наибольшее влияние на свойства П. с. оказывает природа загустителя.

При малых нагрузках П. с. ведут себя подобно твердым телам: не растекаются под действием собственного веса, удерживаются на вертикальных плоскостях, не сбрасываются инерционными силами с движущихся деталей и т. д. Под действием напряжений, превышающих пределы их прочности на сдвиг или разрыв (20—30 *г/см*², чаще 1—5 *г/см*²), П. с. начинают течь подобно аномально вязким жидкостям. Благоприятное сочетание свойств твердого тела и жидкости предопределяет возможность их использования в открытых или трудно герметизуемых узлах трения, в *механизмах с редко сменяемыми смазками*, узлах трения, работающих в широком диапазоне темп-р и скоростей, для длительной консервации металлоизделий и др.

П. с. классифицируют по типу загустителей и областям применения.

По типу загустителей П. с. делятся: на мыльные, загущенные мылами высших жирных к-т; углеводородные — твердыми углеводородами (парафин, церезин); органические — пигментами, арилуреатами, полимерами и др.; неорганические — силикатами, сульфатами, карбонатами металлов и др. Наиболее распространены мыльные (ок. 85%) и углеводородные (ок. 15%) П. с.

Мыльные П. с. различаются в основном по катиону мыла; в соответствии с этим они делятся на кальциевые, натриевые, литиевые и др.

Из кальциевых П. с., получивших наибольшее распространение, особо важное значение имеют смазки на гидратированных кальциевых мылах — *солидолы*, характеризующиеся низкой темп-рой плавления (ок. 75°). Нек-рое распространение получили безводные кальциевые П. с., имеющие темп-ру плавления более 200°; к ним, напр., относится смазка ЦИАТИМ-221.

Натриевые П. с. плавятся в интервале 120—200° и применяются в разнообразных узлах трения, работающих при темп-ре выше 70—80°, когда применение солидола исключено. Наиболее широко натриевые П. с. (консталин, 1-13, ЯНЗ-2, НК-50 и др.) используют в подшипниках ступиц колес автомобилей, электродвигателях, буксах ж.-д. вагонов. Недостатком этих смазок является их растворимость в воде, что связано с опасностью вымывания из узла трения.

Литиевые П. с. совмещают в себе достоинства натриевых (т. пл. 170—200°) и кальциевых (водостойкость) смазок и получили широкое распространение как смазочные материалы; напр., применяемую в СССР авиационную смазку ЦИАТИМ-201 готовят загущением масла МВП 10% стеарата лития.

Кроме перечисленных мыльных П. с., в нек-рых случаях для произ-ва смазок применяют мыла Al, Ba, Pb, Sr и др. металлов.

Углеводородные П. с.— нерастворимые в воде композиции; в зависимости от загустителя могут иметь различные темп-ры плавления: 50—65° (парафин) и 65—80° (церезин). П. с. из высокоочищенных масел и церезина, подвергнутого глубокой очистке, достаточно стабильны к действию HNO_3, H_2O_2, аминов и др. Углеводородные П. с. чаще всего применяют для защиты металлич. изделий от коррозии; при правильной консервации эти смазки защищают от коррозии 5—10 (и более) лет. Основными углеводородными П. с. являются технич. вазелин и пушечная смазка. Важное значение имеют уплотнительные углеводородные П. с. (ЦИАТИМ-205, герметол), стабильные к действию сильных окислителей; эти смазки используют для герметизации сальниковых уплотнений, резьбовых соединений и др. узлов трения насосов, перекачивающих соответствующие агрессивные продукты или контактирующихся с ними.

Органические и неорганические П. с. стабильны при высоких темп-рах, стойки к радиации, не окисляются. Органич. П. с. получают введением в нефтяные или синтетич. масла пигментов, арилуреатов, целлюлозы и др. Органич. П. с., загущенные пигментами, и уреатные смазки применяют гл. обр. при темп-рах до 250—350°. Важное значение имеют полимерные смазки, приготовляемые загущением перфтор- и перфторхлоруглеводородов высокомолекулярными твердыми полимерами, сходными с ними по химич. природе. Фторуглеродные *П. с. химически чрезвычайно стабильны и незаменимы* при работе с агрессивными средами. Недостатком этих П. с. является их невысокая стабильность к аминам и их производным, а также плохие вязкостно-температурные характеристики.

Неорганич. П. с. получают загущением тех же масел силикагелем, стекловолокном, асбестом, сажей, бентонитовыми глинами и др.; эти П. с. применяют в качестве материалов, стабильных к ядерной радиации, напр. силикагелевые смазки, а также для замены кальциевых и натриевых смазок, напр. бентонитовые смазки, работоспособные до 150°.

По областям применения П. с. разделяют на антифрикционные — для смазки трущихся частей, защитные — для предохранения трущихся частей от коррозии, и уплотнительные — для герметизации резьбовых соединений, сальников и др. В табл. 1 и 2 приведены краткие сведения об основных П. с.

Большинство П. с. приготовляют из нефтяных масел малой и средней вязкости: ок. 30% сортов П. с. из масел вязкостью при 50° до 10 *сст* (МВП, велосит); ок. 40% — до 50 *сст* (веретенные, машинные) и ок. 30% — на более вязких маслах (МК-22, вапор). П. с., стойкие при темп-рах выше 150—200°, и смазки, стабильные к агрессивным средам, готовят на синтетич. маслах. Для улучшения эксплуатационных и защитных свойств П. с. в их состав вводят присадки, концентрация к-рых колеблется от тысячных долей до 1—2%.

Технологич. процессы произ-ва П. с. сводятся к созданию структурного каркаса, образуемого частицами загустителя, и включения в него жидкого масла. Типичный процесс произ-ва наиболее распространенных мыльных смазок заключается в следующем. В котел загружают нефтяное масло и омыляемые продукты (синтетич. к-ты, жиры и др.) нагревают при перемешивании до 70—80° и загружают щелочь. Омыление проводят при 90—110°, после чего темп-ру повышают для удаления из мыльной основы воды. Готовую мыльную основу разбавляют маслом до требуемой концентрации и нагревают до темп-ры плавления мыла. При охлаждении полученного расплава из него выкристаллизовываются волокна мыла, образующие структурный каркас, придающий смазке необходимые свойства.

Оценка эксплуатационных свойств П. с. включает определение пределов их прочности на сдвиг, вязкости, механич. и химич. стабильности, испаряемости, защитных свойств и др., а также

Таблица 1. Основные характеристики антифрикционных пластичных смазок

Смазка	Состав	Темп-ра применения, °С	Предел прочности, *г/см²* (ГОСТ 7143—54)		Вязкость*, *пуаз* (ГОСТ 7163—63)		Водостойкость	Примечание
			50°	80°	0°	20°		
Солидол синтетический (ГОСТ 4366—56):	Минеральное масло, вязкость при 50° 17—52 *сст*, загущенное Са-мылами синтетич. карбоновых к-т							
УСс-2	В качестве загустителя применяют мыла необработанных синтетич. к-т	—20+55	0,5—3	—	1000—5000	400—1000	Хорошая	Гладкая мазь коричневого цвета
УСс-автомобильная	В качестве загустителя применяют мыла термооблагороженных синтетич. к-т	—30+65	1,5—4,5	—	1000—2500	400—1000	То же	То же
Консталин жировой (ГОСТ 1957-52)	Минеральное масло, вязкость при 50° 19—45 *сст*, загущенное Na-мылом касторового масла	—20+110	3—6	1—2,5	3000—5000	1000—2000	Плохая	Зернистая мазь желтого или коричневого цвета
1—13** (ГОСТ 1631—59)	—	—	—	—	—	—	—	—
Графитная (ГОСТ 3333—55)	Цилиндровое масло, загущенное кальциевым мылом. Содержит 10% графита	—20+55	2—3	—	2000—4000	800—1200	Хорошая	Черная грубая мазь. Непригодна для точных механизмов
ЦИАТИМ-221 (ГОСТ 9433—60)	Полисилоксановая жидкость, загущенная комплексным Са-мылом стеариновой и уксусной к-т	—60+150	3—4	0,5—1	6000—10000 (—50°)	300—500	Удовлетворительная (в присутствии влаги уплотняется)	Белая гладкая мазь. Инертна к резине
ВНИИ НП-235 (ТУНП 66—61)	Полисилоксановая жидкость, загущенная пигментом	—60+250	1,0	0,4	110 (—30°)	40	—	Мягкая, черная мазь
ЦИАТИМ-201 (ГОСТ 6267—59)	Масло МВП, загущенное Li-мылом стеариновой к-ты	—60+80	2—6	1—5	до 11000 (—50°)	1500—2000	Удовлетворительная	Гладкая мазь желтого или коричневого цвета
ЦИАТИМ-203 (ГОСТ 8773—58)	Трансформаторное масло, загущенное Li-мылом стеариновой к-ты и осерненного кашалотового жира	—45+110	3—6	1,5—2	5000—8000 (—30°)	150—250	То же	Гладкая мазь темно-коричневого цвета. Имеет высокие противозадирные свойства

* При скорости деформации 10 *сек*⁻¹. ** По составу и свойствам практически аналогична консталину жировому.

Таблица 2. Основные характеристики защитных и уплотнительных пластичных смазок

Смазка	Состав	Темп-ра применения, °С	Темп-ра плавления, °С не менее	Вязкость* при 0° (ГОСТ 7163—63)	Предел прочности при 50°, *г/см²* (ГОСТ 7143—54)	Стабильность к агрессивным средам
Технический вазелин (ГОСТ 782—59)	Сплав петролатума, парафина и перезина с минеральными маслами	—15+45	54	15000—40000	3—4 (при 20°)	—
Пушечная смазка ** (ГОСТ 3005—51)	—	—	—	—	—	—
ЦИАТИМ-205 (ГОСТ 8551—57)	Смесь медицинского и парфюмерного масел, загущенная белым церезином	—10+50	65	15000—20000	4—5	Относительно стабильны к сильным кислотам, перекиси водорода, аминам и т. д.
Герметол (ТУ Мос НМЗ 1961 г.)	Узкая фракция нефтяного масла (вязкость при 50° 5—8 *сст*), загущенная высокоочищенным церезином	—45+50	65	Не более 18000 (при —30°)	Не менее 5	
5А (СТУ 12 10.5.61)	Фторуглеродная смазка	0+80	110	20000—70000	0—0,5	Превосходят по стабильности углеводородные смазки
№ 11 (БУ 17—59)	» »	—50+80	—	750	1,2	

* При скорости деформации 10 *сек*⁻¹. ** Пушечная смазка по составу и свойствам практически аналогична технич. вазелину.

определение содержания в П. с. воды, свободной щелочи и органич. к-т.

Предел прочности на сдвиг соответствует минимальной нагрузке, вызывающей переход от упругопластич. деформаций к течению смазки. Определение производится при помощи пластометра (ГОСТ 7142—54). Обычно величина предела прочности должна быть не ниже 1—2 *г/см²*.

Вязкость П. с. зависит от темп-ры и скорости деформации, выражаемой в *сек*⁻¹. Для измерения вязкости пользуются автоматич. капиллярным вискозиметром (ГОСТ 7163—63). В условиях эксплуатации вязкость смазки должна быть не более 20—40 тыс. *пуаз* при скорости деформации 10 *сек*⁻¹.

Механическая стабильность П. с. определяется изменением пределов их прочности и вязкости при деформировании. Вследствие неблагоприятного влияния изменения механич. свойств смазок на работу механизмов стремятся получить механически стабильные смазки. Стандартизированные методы оценки механич. свойств отсутствуют.

Испаряемость П. с. оценивают по потере в весе смазки, выдержанной в тонком слое при повышенной темп-ре (ГОСТ 9566-60).

Коллоидную стабильность П. с. определяют по склонности смазок к выделению из них масла при хранении (ГОСТ 7142—54).

Химическую стабильность определяют по окисляемости П. с. в тонком слое на к.-л. поверхности (стекла, стали, меди) при повышенной темп-ре (ГОСТ 5734—62).

Антикоррозионные свойства П. с. оценивают при помощи металлич. пластинки, к-рую погружают в смазку при повышенной темп-ре — обычно 100° (ГОСТ 5757—51); если через 3 часа на поверхности пластинок не появятся следы коррозии, смазка считается пригодной для применения.

Лит.: Виноградов Г. В., Усп. химии, 1952, 21, вып. 6; Бонер К. Дж., Производство и применение консистентных смазок, пер. с англ., М., 1958; Моторные и реактивные масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, 4 изд., [М., 1964]; Синицын В. В., Химия и технология топлив и масел, 1959, № 10; его же, Завод. лабор., 1961, 27, № 1; его же, Зарубежные пластичные (консистентные) смазки, М., 1963. *В. В. Синицын.*

ПЛАТИНА (Platinum) Pt — химический элемент VIII гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 78, ат. в. 195,09. В природе встречаются 6 изотопов П., из них 4 стабильны: Pt^{194} (32,9%), Pt^{195} (33,8%), Pt^{196} (25,2%), Pt^{198} (7,19%); 2 природных изотопа П. слабо α-радиоактивны: Pt^{190} (0,0127%; $T_{1/2} = 6{,}9 \cdot 10^{11}$ лет) и Pt^{192} (0,78%; $T_{1/2} = 10^{15}$ лет). В качестве радиоактивных индикаторов используются Pt^{197} ($T_{1/2} = 17{,}4$ часа) и Pt^{199} ($T_{1/2} = 31$ мин.). Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов атомом П. $8{,}8 \pm 0{,}4$ *барн*. Конфигурация внешних электронов атома П. $5d^9 6s$. Энергии ионизации (в *эв*): $Pt^0 \rightarrow Pt^+ \rightarrow Pt^{2+}$ соответственно равны 9,0 и 18,56.

П. находится в природе большей частью в самородном виде и известна достаточно давно. Первые сведения о П. (на самом деле, о сплавах, содержащих платиновые металлы, Cu, Fe и Au) относятся к 1557, когда итальянец Скалингер описал трудности, встретившиеся при плавлении золота, полученного в Америке. Самородки П. находили вместе с золотом и называли ее «белым золотом» (Египет, Испания, Абиссиния), «лягушачьим золотом» (о. Борнео), «свинцом» (Восточная Сибирь). Чистая П. была получена в 1803 Волластоном. Название platina введено испанцами (platinas — серебрецо, уменьшительное от plata — серебро). Работы, положенные в основу развития методов аффинажа и обработки П. и *платиновых металлов*, являются итогом исследований, проведенных в конце 18 и первой половине 19 вв. русскими учеными и инженерами: А. А. Мусиным-Пушкиным, П. Г. Соболевским, В. В. Любарским и И. Й. Варвинским. Содержание П. в земной коре $5 \cdot 10^{-7}$ вес %. Минералы П. встречаются в виде самородного металла и его сплавов, а также в виде химич. соединений. Важнейшие из них: поликсен (П. с 4—11% Fe), палладистая П. (Pd от 0,1 до 7,0%), ферроплатина (самородный сплав, содержащий до 20% Fe), сперрилит $PtAs_2$ (кубич. решетка, $a = 5{,}96$ Å, содержит в качестве примесей Sb, Rh, Cu, Fe, иногда Sn); куперит PtS (тетрагональная структура, $a = 4{,}91$ Å, $c = 6{,}10$ Å); брэггит (Pt, Pd, Ni)S (см. *Палладий*). Месторождения П.: Урал, Сибирь, Южная Америка, Аляска, Канада, Южная Африка.

Физические и химические свойства. П.— серебристо-белый металл, в чистом виде обладает значительной ковкостью и тягучестью, хорошо прокатывается в тонкие листы, протягивается и штампуется. Кристаллизуется в гранецентрированной кубич. решетке с периодом $a = 3{,}916$ Å (20°). Атомный радиус 1,388 Å; ионный радиус Pt^{2+} 0,90 Å, Pt^{4+} 0,76 Å. Плотн. 21,45 (20°); т. пл. 1769°; т. кип. 4530° (вероятно); теплота плавления 24,1 *кал/г*; теплота испарения при т. пл. 625,6 *кал/г*. Давление пара при т. пл. $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* Уд. теплоемкость 0,0314 *кал/г·град* (0°); термич. коэфф. линейного расширения $8{,}9 \cdot 10^{-6}$ (0°). Теплопроводность 0,17 *кал/см·град·сек*. Уд. электросопротивление (*мком·см*): 9,81 (0°), 10,6 (20°); термич. коэфф. электросопротивления $39{,}23 \cdot 10^{-4}$ (0—100°). П. парамагнитна, уд. магнитная восприимчивость $1{,}035 \cdot 10^{-6}$ (20°). Механич. свойства П. (при комнатной темп-ре): модуль нормальной упругости 17330 *кГ/мм²*; предел прочности при растяжении 14,3 *кГ/мм²*; относительное удлинение 31%; твердость по Бринеллю (отожженной) 47 *кГ/мм²*. Механич. свойства П. зависят от способа ее получения и обработки, а также от наличия примесей. Так, электроосажденная П. тверже, чем полученная другими способами. Добавлением др. элементов — Ni, Os, Ru, Cu, Au, Ir — твердость может быть увеличена в 2—2,5 раза. При холодной обработке давлением П. претерпевает значительный наклеп, также повышающий твердость в 2—2,5 раза.

При комнатной темп-ре П. устойчива ко всем реагентам, кроме царской водки и брома. Она медленно реагирует с горячей конц. HNO_3 и с кипящей H_2SO_4. Расплавленные щелочи корродируют П., особенно в присутствии O_2 и окисляющих агентов; аналогичное действие оказывают расплавленные окислы, цианиды и сульфиды щелочных металлов. П. реагирует с галогенами при нагревании, с S, Se, Te, P, As, Si, C при темп-ре красного каления. П., подобно палладию, поглощает водород, но в гораздо меньшей степени; так, количество адсорбированного водорода в компактной П. составляет (ат. %): $0{,}12 \cdot 10^{-2}$ (409°); $0{,}41 \cdot 10^{-2}$ (1033°), $1{,}64 \cdot 10^{-2}$ (1342°). В соединениях П. обычно 2- и 4-валентна, реже 3-валентна. Соединения Pt (IV) гораздо более устойчивы, чем соединения Pd(IV). Известны окислы 2-, 3- и 4-валентной П. Порошкообразная П. может быть окислена до закиси PtO при 500° в кислороде под давлением. PtO — серо-фиолетовый порошок, разлагающийся при нагревании с выделением металлич. П. Соответствующий гидрат закиси $Pt(OH)_2$ получают по реакции:

$$PtCl_2 + 2KOH + nH_2O \longrightarrow Pt(OH)_2 \cdot nH_2O + 2KCl.$$

Это черный порошок, легко окисляющийся на воздухе, при высушивании переходящий в PtO. Полуторная окись Pt_2O_3 подобна Fe_2O_3. Это коричневый порошок, растворимый в конц. HCl; получается совместно с другими окислами П. действием на порошок П. Na_2O_2. Двуокись PtO_2 — черные кристаллы; имеет гексагональную решетку, $a = 3{,}08$ Å, $c = 4{,}19$ Å; плотн. 10,2; получают сплавлением $H_2[PtCl_6]$ с $NaNO_3$ при 500° с последующим отмыванием солей Na водой. Известны гидратированные формы: желтый тригидрат $PtO_2 \cdot 3H_2O$, легко растворимый в щелочах с образованием солей $Me_2[Pt(OH)_6]$; при высушивании над конц. H_2SO_4 превращается в коричневый дигидрат $PtO_2 \cdot 2H_2O$; при 100° переходит в почти черный моногидрат $PtO_2 \cdot H_2O$, нерастворимый в HCl; последняя молекула H_2O не может быть полностью удалена без нек-рого разложения вещества. Гидроокись $Pt(OH)_4$ — бурого цвета, амфотерна, получается при действии щелочи на $PtCl_4$; с щелочами образует соли $Me_2[Pt(OH)_6]$; с серной к-той — сернокислую платину $Pt(SO_4)_2$.

Из фторидов П. известны: дифторид PtF_2 — зеленовато-желтый порошок, получаемый из элементов при 500—600°, в чистом виде не выделен; тетрафторид PtF_4 — коричневато-желтые, очень гигроскопичные кристаллы, бурно реагирующие с водой с разложением; образуется из элементов выше 450°; гексафторид PtF_6 — темно-красное вещество, т. пл. 56,7°, т. кип. 68°; образуется из элементов выше 550—600° при 300 *мм рт. ст.*, разлагается на свету. Из галогенных соединений П. лучше всего изучены хлориды. Дихлорид $PtCl_2$ — зеленовато-желтое вещество, нерастворимое в воде, но растворяющееся в HCl с образованием первоначально $H_2[PtCl_4]$, к-рая потом дает $H_2[PtCl_6]$ и Pt. Образуется из элементов при 500° или при термич. разложении $PtCl_4$. Трихлорид $PtCl_3$ — темно-зеленый порошок; слегка растворим в воде; образуется при нагревании П. или других хлоридов с Cl_2 при 370° и последующем быстром охлаждении. Тетрахлорид $PtCl_4$ — красновато-корич-

новые кристаллы, легко растворимые в воде (140 *г* в 100 *г* H_2O при 25°) и ацетоне; образуется при нагревании $H_2[PtCl_6]$ с Cl_2 при 360° или при нагревании П. с Cl_2, $AsCl_3$, $SeCl_4$ в запаянной трубке при этой же темп-ре; разлагается выше 370°. Получены также бромиды и иодиды П. Дибромид $PtBr_2$— красновато-коричневый порошок; образуется при термич. разложении $PtBr_3$ или $PtBr_4$ при 410°. Трибромид $PtBr_3$— зеленовато-черное вещество, похожее по свойствам на $PtCl_3$; получается при нагревании $PtBr_4$ в парах Br_2 при 400°. Тетрабромид $PtBr_4$ — коричневато-черный порошок, плохо растворимый в воде (0,41 *г* в 100 *г* H_2O при 20°), хорошо — в спирте и эфире; получается при растворении П. в смеси HBr с Br_2 или с HNO_3. Дииодид PtJ_2— черный порошок, нерастворимый в воде; получается при нагревании $PtCl_2$ с KJ и др. способами. Триодид PtJ_3— графитоподобный порошок, нерастворимый в воде, спирте, эфире; получается при нагревании платиновой черни с J_2 в запаянной трубке при 400°. Тетраиодид PtJ_4— черно-коричневое вещество, нерастворим, но разлагается водой. Получается при нагревании $H_2[PtCl_6]$ с KJ или HJ. По свойствам аналогичен $PtCl_4$ и $PtBr_4$. При растворении в HJ дает $H_2[PtJ_6]$; как кислота, так и ее соли неустойчивы и светочувствительны.

Из сульфидов П. известны PtS и PtS_2. Моносульфид PtS — черного цвета, встречается в природе; может быть получен из элементов при темп-ре красного каления и др. способами. Дисульфид PtS_2— серо-коричневатое вещество, нерастворимое в воде; получается из элементов при 650° и др. способами. Известны диселенид $PtSe_2$— черное неустойчивое вещество; дителлурид $PtTe_2$— серые кристаллы, нерастворимые в HNO_3 или NaOH. Силицид PtSi получается в аморфном виде сплавлением элементов при красном калении или в кристаллич. виде — при растворении смеси П. с кремнием в серебре и обработке массы щелочью или азотной к-той. При пропускании CO и Cl_2 над платиновой губкой при 250° образуется смесь карбонилов: $PtCl_2 \cdot CO$ (т. пл. 194°), $PtCl_2(CO)_2$ (т. пл. 142°), $2PtCl_2 \cdot 3CO$ (т. пл. 130°); они могут быть разделены кристаллизацией из CCl_4.

Из-за ярко выраженной склонности П. образовывать комплексные соединения (см. *Платины комплексные соединения*) простые соли для нее нехарактерны. Сульфат $PtSO_4$ известен только в растворе. Дицианид $Pt(CN_2)$ — желтый порошок, нерастворимый в к-тах и щелочах; получается по реакции $PtCl_2 + Hg(CN)_2 \rightarrow Pt(CN)_2 + HgCl_2$; реагирует с цианидами щелочных и щелочноземельных металлов, давая растворимые цианоплатиниты, напр. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$.

Аналитическое определение. Качественно П. может быть обнаружена по образованию черного осадка или коллоидного р-ра при обработке растворов различными восстановителями: гидразингидратом, муравьиной к-той, формиатами и т. д. Количественно П. определяют весовым методом в виде металла после прокаливания различных соединений, а также в виде хлороплатинатов K, Rb, Cs, Tl. Известны спектрофотометрич., потенциометрич., полярографич., спектрографич. методы определения П. В ходе анализа Os и Ru отделяют от П. отгонкой, Ir, Rh и Pd гидролитич. осаждением в присутствии бромата при pH = 8; при этом П. остается в р-ре, а все другие металлы переходят в осадок. Фильтрат выпаривают с HCl для разрушения бромата, разбавляют водой и осаждают П. сероводородом. После прокаливания осадка получают металлическую П.

Получение. Основными источниками сырой П., поступающей на аффинаж, служат: 1) шламы электролиза никеля и меди; 2) шлиховая П., получаемая обогащением россыпей; 3) сырая П.— побочный продукт электролиза золота, 4) лом технич. изделий и др. отходы. Основной подготовительной операцией является растворение в царской водке, к-рая для аффинажа П. составляется в отношении 4 ч. HCl (уд. вес 1,12) на 1 ч. HNO_3 (уд. вес 1,58). Первый период растворения проходит на холоду, в дальнейшем — при подогревании. П. переходит в раствор в виде платинохлористоводородной к-ты $H_2[PtCl_6]$. Затем ее осаждают в виде хлороплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ добавлением р-ра NH_4Cl; предварительно другие платиновые металлы переводят в соединения низшей валентности (см. *Платиновые металлы*). После декантации р-ра осадок промывают р-ром NH_4Cl и соляной к-той (для удаления хлоридидита аммония); высушивают, прокаливают сначала при 600°, а затем при 1100—1200°.

О чистоте полученной П. судят на основании одного из след. испытаний: 1) ориентировочно по цвету осадка $(NH_4)_2$ $[PtCl_6]$, к-рый должен быть чисто желтым; 2) по величине термоэлектрич. тока, возбуждаемого при определенной темп-ре термопарой, одна из проволок к-рой делается из испытуемой П.; 3) спектральным анализом. Химически чистую П. получают дополнительным растворением и осаждением. Металлич. П. может быть получена в самых различных формах, начиная от массивного металла до коллоидного состояния. Коллоидная П. образуется при восстановлении р-ров различных ее соединений сильными восстановителями или при пропускании электрич. дуги между платиновыми электродами под водой. Пирофорная П. — при сплавлении П. с Zn и выщелачивании сплава соляной к-той; при нагревании на воздухе вспыхивает.

Применение. Ценные свойства П.— большая коррозионная стойкость, устойчивость к действию высоких темп-р, хорошая обрабатываемость давлением и сравнительная дешевизна, обеспечили ей широкое применение в самых различных областях техники. П. применяется для изготовления коррозионностойкой аппаратуры и приборов химич. пром-сти. Платиновые аноды почти не подвергаются коррозии при комнатной темп-ре в р-рах, содержащих хлориды и сульфаты, что используется в произ-ве надсерной к-ты $H_2S_2O_8$, перхлоратов и перборатов анодным окислением. Платиновые электроды применяют при электрохимич. выделении радиоактивных элементов и для катодной защиты от коррозии. Чистейшую П. применяют для термометров сопротивления и термопар (сплавы Pt—Pd, Pt—Rh, Pt—Ir, Pt—Ru, Pt—Os), а также для электрич. контактов и нагревателей. Сплав П. с 2% Ni применяют для изготовления фильер в произ-ве стекловолокна; фильеры для произ-ва вискозного волокна делают из сплавов: 90% Pt, 10% Rh или 60% Au, 40% Pt. Плавка чистых оптич. стекол проводится в платиновых тиглях. Соли П. применяют в фотографии ($K_2[PtCl_4]$) и для получения экранов, флуоресцирующих под действием рентгеновских лучей ($Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$). П. используется в ювелирном деле.

Платина как катализатор. П. является первым известным гетерогенным катализатором, изученным еще в начале 19 в. Г. Дэви и И. Доберейнером (см. *Катализ*), и одним из наиболее активных из изученных катализаторов при отнесении каталитич. активности к единице уд. поверхности. Особенно широко ее используют в окислительно-восстановительных реакциях. Наиболее крупнотоннажные произ-ва, где применяют платиновые катализаторы: синтез серной к-ты окислением сернистого газа и синтез азотной к-ты, протекающий через стадию окисления аммиака. В первом из названных процессов применяют дисперсную П., к-рую наносят на пористые тела — носители: асбест, $MgSO_4$, силикагель и др. Для окисления SO_2 П. является наиболее активным

катализатором, однако высокая ее стоимость и малая устойчивость к отравлению малыми количествами мышьяка и хлора заставили в последнее время перевести сернокислотную пром-сть в значительной степени на использование более дешевых и менее отравляемых окиснованадиевых катализаторов. В то же время в процессе окисления аммиака до NO (с целью дальнейшего синтеза азотной к-ты) до сих пор попытки полностью заменить П. окисными катализаторами не увенчались успехом. В этом процессе П. (чаще Pt с добавкой 5—10% Rh) применяют в виде сеток, сплетенных из нитей толщиной ок. 0,1 *мм*, через к-рые продувают смесь водорода и NH_3. П. применяют и в других реакциях окисления, напр. в окислении водорода, к-рое используют в технике для очистки H_2 от примеси O_2 (или O_2 от примеси H_2). При пропускании метанола с воздухом через раскаленную П. в продуктах реакции можно обнаружить формальдегид, однако, как правило, процессы окисления органич. соединений протекают на П. до конца, т. е. до образования продуктов полного сгорания: CO_2 и H_2O. При высоких темп-рах реакция каталитич. окисления, начавшись на поверхности П., может перейти с поверхности в объем в виде цепной реакции. Реже применяют П. как катализатор реакций гидрогенизации. По мнению нек-рых авторов, в этих реакциях П. менее активна, чем скелетный Ni. Для гидрогенизации применяют платиновую чернь — высокодисперсную П., получаемую восстановлением формалином р-ров солей П. (чаще K_2PtCl_6). Перед употреблением П. в качестве катализатора реакции гидрирования или окисления ее часто необходимо активировать прогреванием в воздухе или кислороде. Исходным веществом для получения мелкораздробленной П., применяемой в реакциях гидрирования, может быть также PtO_2 (см. *Адамса катализатор*).

Лит.: Звягинцев О. Е., Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, 3 изд., М., 1945; Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, М.,1958; Минералы. Справочник,т.1, М.,1960; Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра, Сб. научных трудов, М., 1960; Гиллебранд В. Ф. [и др.], Практическое руководство по неорганическому анализу, пер. с англ., М., 1957; Боресков Г.К.,Катализ в производстве серной кислоты, М.—Л., 1954; Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, кн.3, пер. с англ., М.,1963; Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, 2 изд., М., 1959; Kirk, v.10, N. Y., 1953, p. 819—41; v. 4, N. Y, 1949, p. 722; Mellor, v. 16, L., 1947; Rare metals Handbook, ed. C. Hampel, [2 ed.], L., 1961, p. 304—336; Handbook of chemistry, ed. N. A. Lange, N. Y., 1961; Pascal, t. 19, P., 1958; Ullmann, 3 Aufl., Bd 14, Münch.— B., 1963, S. 14—43. *Т. Н. Леонова.*

ПЛАТИНАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, содержащие σ-связь Pt—C (истинные П. с.). Платина образует наиболее устойчивые σ-соединения среди всех переходных металлов VIII группы. Известны П. с. двух рядов — производные Pt (II), имеющие плоскую конфигурацию, и октаэдрич. производные Pt (IV). Как и в случае координационных соединений Pt, для соединений, содержащих разные заместители, возможна стереоизомерия, в том числе — для соединений типа $(CH_3)_2PtJ_2[P(C_2H_5)_3]_2$— существование энантиоморфных форм. П. с. двухвалентной платины типа R_2PtZ_2 и R_2Pt HalL, где L— лиганды (R_3P),— относительно высокоплавкие стабильные вещества; они могут быть получены при алкилировании соответствующих галогенидов L_2PtHal_2 реактивами Гриньяра или литийалкилами, напр.:

$$цис\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2PtCl_2 + 2CH_3Li \longrightarrow 2LiCl + цис\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)_2$$

(т. пл. 81—81°, т. кип. 130°/12 *мм*).

Транс- $[P(C_6H_5)_3]_2Pt(CH_3)J$ (т. пл. 270—274°) получается также при взаимодействии $[P(C_6H_5)_3]_3Pt$ с CH_3J; соответствующие соединения *цис-ряда* — при деалкилировании цис-диметильного продукта:

$$цис\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)_2 + HCl \longrightarrow CH_4 + цис\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)Cl$$

(т. пл. 113—116°, μ 8,4 *D*).

При деалкилировании иодом образуются *транс*-изомеры:

$$цис\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)_2 + J_2 \longrightarrow CH_3J + транс\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)J$$

(т. пл. 100°, μ 3,4*D*)

Известны также стабильные фенильные аналоги упомянутых соединений: *цис*-$[P(C_2H_5)_3]_2Pt(C_6H_5)_2$, т. пл. 151—154°; *транс*-изомер, т. пл. 176—180° и производные ацетилена, напр. $[P(C_2H_5)_3]_2$ $Pt(C{\equiv}CH)_2$, т. пл. 62—63°. Для соединений Pt (II) характерно окисление в соединения Pt (IV):

$$транс\text{-}[P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)J + CH_3J \longrightarrow [P(C_2H_5)_3]_2Pt(CH_3)_2J_2;$$

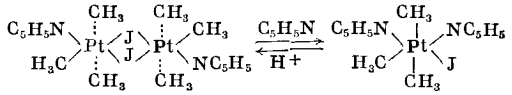
то же происходит при присоединении галогенов к ароматич. П. с. Pt (II).

П. с. четырехвалентной платины впервые получены еще в 1907 (Поуп и Пичи):

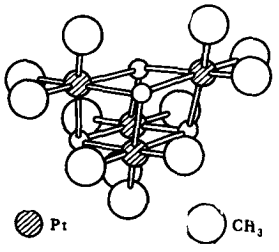
$$3CH_3MgJ + PtCl_4 \longrightarrow MgJ_2 + MgCl_2 + (CH_3)_3PtJ$$

(т. пл. 215°, с разл.).

Побочно при этой реакции образуются: CH_3PtJ_2, $(CH_3)_2PtJ_2$, $(CH_3)_4Pt$, CH_3PtJ_2; гладко реакция протекает при алкилировании *цис*-дипиридинтетрахлорплатины в смеси бензол-эфир, причем образуется комплекс $(CH_3)_3PtJ\cdot(C_5H_5N)_2$. Иод в $(CH_3)_3PtJ$ легко замещается на Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, OH^-; амины и нек-рые дикетоны присоединяются к $(CH_3)_3PtJ$ с образованием комплексов (б. ч. димерных); в избытке пиридина образуется мономерный комплекс:



При алкилировании $(CH_3)_3PtJ$ метилнатрием образуется тетраметилплатина — стабильное бесцветное неплавкое вещество, растворимое в бензоле; при действии хлористого водорода на $(CH_3)_4Pt$ отщепляется одна CH_3-группа и образуется $(CH_3)_3PtCl$. Восстановление $(CH_3)_3PtJ$ калием в бензоле дает гексаметилдиплатину $(CH_3)_3Pt—Pt(CH_3)_3$. Судя по данным рентгеноструктурного анализа хлористой триметилплатины, соединения Pt (IV) являются тетрамерами (кроме, повидимому, мономерной в бензоле гексаметилдиплатины) с октаэдрич. конфигурацией атома Pt(см. рис.).



Расстояние Pt—Pt составляет 3,73Å, что делает маловероятной связь Pt—Pt; расстояние Pt — Cl (2,48Å) превышает сумму ковалентных радиусов Pt и Cl, что характерно для структур с мостиковым атомом галогена.

Ароматич. П. с. Pt (IV), образующиеся из $PtCl_4$ и C_6H_5MgBr, изучены мало; π-циклопентадиенильные соединения платины неизвестны. Координационные соединения Pt с олефинами, ацетиленами и т. п. см. *Комплексные соединения*.

Лит.: Coates G. E., Glockling F., в кн.: Organometallic chemistry, ed. H. Zeiss. N. Y., 1960; Coates G. E., Organometallic compounds, [2 ed., 1960]. *О. Ю. Охлобыстин.*

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ — элементы, образующие две триады VIII гр. периодич. системы Менделеева: легкие — рутений Ru, родий Rh,

палладий Pd, и тяжелые: осмий Os, иридий Ir, платина Pt. В VIII гр. П. м. входят вместе с элементами триады железа (Fe, Co, Ni). П. м. вместе с близкими к ним по многим свойствам *серебром* и *золотом* относятся к благородным металлам, названным так благодаря своим ценным свойствам: химич. стойкости, тугоплавкости, ковкости, красивому внешнему виду. В земной коре П. м., в отличие от элементов триады железа, находятся в весьма рассеянном состоянии — от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ вес. % (в среднем 1—10 *мг/т*). Чаще всего они встречаются в месторождениях, где преобладают Pt и Pd, среди к-рых наибольший практич. интерес имеют медноникелевые платинусодержащие сульфидные руды, используемые для комплексной переработки; иногда же — в виде самородных сплавов, напр. осмистого иридия и иридистого осмия (см. *Иридий*, *Палладий*, *Платина*).

П. м.— серебристо-белые блестящие металлы, напоминающие по внешнему виду серебро, но немного отличающиеся от него оттенками. Rh, Pd, Ir, Pt кристаллизуются в гранецентрированной кубич. решетке; Os и Ru — в гексагональной с плотной упаковкой. П. м., обладающие единой кристаллич. решеткой, образуют между собой непрерывные твердые р-ры. В случае различных кристаллич. решеток образуются два твердых р-ра без промежуточных фаз. Аналогично металлам семейства железа, П. м. характеризуются малыми атомными объемами, высокой плотностью и высокой темп-рой плавления. В отсутствии примесей П. м. обладают высокими пластич. свойствами и легко обрабатываются давлением (волочение проволок, прокатка весьма тонких листов, штамповка).

Для П. м. характерна высокая устойчивость к химич. воздействиям. Кроме Os (окисляющегося в большей степени до OsO_4), все П. м. при взаимодействии с кислородом образуют тончайшие поверхностные окисные пленки. П. м. не взаимодействуют с двуокисью углерода и азотом, но в атмосфере газообразных галогенов корродируют при повышенных темп-рах. С окисью углерода взаимодействует лишь Ru, образуя карбонил. Водород в П. м. (за исключением Pd и в слабой степени Pt) не растворяется. П. м. трудно поддаются действию кислот, за исключением Pd, растворяющегося в горячей HNO_3. Царская водка хорошо растворяет Pt и Pd, но слабо — Ru и совсем незначительно — Rh и Ir. Последние два П. м. растворяются в царской водке после сплавления с $KHSO_4$ или с Na_2O_2, а также после спекания с BaO_2. Pt и нек-рые др. П.м. растворяются в HNO_3 после сплавления со значительным количеством Ag. Большинство П. м. взаимодействует с другими расплавленными металлами. Общей особенностью П. м. является способность восстанавливаться из их соединений до металлов при действии восстановителей и при нагревании. Все П. м. обладают большой склонностью к образованию *комплексных соединений* (см., напр., *Палладия комплексные соединения*, *Платины комплексные соединения*).

Подробнее о физич. и химич. свойствах П. м., их соединениях, простых и комплексных, нахождении в природе и применении см. *Иридий*, *Осмий*, *Палладий*, *Платина*, *Родий*, *Рутений*.

Получение и аффинаж. До 30-х гг. 20 в. основное количество П. м. извлекали гравитационным обогащением песков россыпных месторождений (Урал, Колумбия, Абиссиния), а остальное (менее 10%) — обогащением дунитовых руд (Ю. Африка) и при электролитич. рафинировании меди и золота. В настоящее время преобладающая часть П. м. извлекается из сульфидных платиносодержащих медноникелевых руд месторождений СССР и Канады. Эти руды обогащают *флотацией* и из концентратов выплавляют никель и медь. При рафинировании выплавленных металлов выделяют шламы, содержащие П. м. (при электролизе *никеля*) и Au и Ag (при электролизе *меди*). Электролитные шламы, содержащие П. м., перед поступлением на аффинаж обрабатывают обжигом, действием серной к-ты, вторичным электролизом и др. способами для удаления неблагородных металлов с доведением суммы благородных до 60%. Бедные шламы и остатки от карбонильного процесса извлечения никеля иногда подготовляют к аффинажу сплавлением со свинцом с последующим купелированием (см. *Свинец*, *Пробирный анализ*).

Аффинаж применяют к обогащенным шламам электролиза никеля и меди, шлиховой платине (концентрат обогащения песков из россыпей и дунитовых руд), сырой платине от электролиза золота, лому технич. изделий (отработанные катализаторы и др.). Преобладающим металлом является Pt, а в никелевых шламах — иногда Pd. Основной подготовительной операцией аффинажа является растворение в смеси 4 ч. соляной (плотн. 1,12) и 1 ч. азотной (плотн. 1,58) кислот сначала на холоде, затем при подогревании. При этом в раствор переходят хлорометаллические кислоты платины, иридия, палладия, родия и рутения; осмий переходит в нерастворимую OsO_4 и остается с нерастворившимся минеральным остатком (осмистый иридий, кварц и др.). Из раствора последовательно осаждают П. м.

Платину осаждают хлористым аммонием в форме хлороплатината, перед этим комплексные соединения отделяемых от нее П. м. переводят в низшие валентные состояния. Осадок хлороплатината аммония высушивают и прокаливают (сначала при 600°, затем при 1100—1200°). Химически чистую Pt получают дополнительным растворением и осаждением в виде одного из внутрикомплексных соединений. Из маточного р-ра, после осаждения хлороплатината, при более продолжительном стоянии осаждается хлороиридат аммония вместе с нек-рым количеством неосажденного хлороплатината. Более полное осаждение иридия достигается упариванием раствора и окислением азотной к-той соли иридия до хлороиридата. Осаждение дает хлорометаллаты третьего сорта, из них прокаливанием получают губку Ir с нек-рым количеством Pt. Получение аффинированного Ir из губки, нерастворимых остатков, хлорометаллов 3-го сорта, неразложившихся остатков осмистого иридия и др. возможно несколькими путями (см. *Иридий*). После осаждения Pt и Ir из подкисленного серной к-той р-ра осаждают металлы восстановлением мягким железом или цинком (иногда — последовательно). Получают так наз. осажденные металлы, к к-рым относятся: Pd, часть Pt (не осажденная хлористым аммонием), Ir и Rh. Эти осажденные металлы отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают, выщелачивают (для удаления Cu) раствором серной к-ты, растворяют царской водкой (разб. 1:3). Нерастворимую чернь (Rh, Ir) отделяют от раствора, содержащего Pd, часть Pt и следы Rh и Ir. Палладий из раствора осаждают в виде хлористого палладозамина $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Нерастворимую чернь спекают с BaO_2, сплав обрабатывают водой и царской водкой. Раствор упаривают, Ba выделяют серной к-той (можно — ионообменной смолой) и затем осаждают Ir (окончательно — по нитритному или сульфидному методу).

Родий выделяют из ряда полупродуктов аффинажа, одним из возможных методов является триаминовый. Осажденные кристаллы $[Rh(NH_3)_3]Cl_3$ промывают, высушивают, прокаливают, затем очищают соляной к-той и после промывки восстанавливают водородом. Осмий получают из нерастворимых осмистых остатков природного осмистого иридия,

нерастворившегося в царской водке, и осмиевого концентрата, к-рый разлагают спеканием с перекисью бария. После отгонки OsO_4 из остатка в перегонном аппарате (после осаждения бария в виде сульфата) получают иридий. Рутений получают из рутенистых остатков как при переработке концентратов из шламов никелевого производства, так и из продуктов прокаливания хлорометаллов 3-го сорта. Для получения Ru применяют: возгонку летучего соединения с улавливанием в растворе соляной к-ты с добавкой метанола, а также осаждение в виде комплексной соли. В последнее время запатентован метод экстракции из водного р-ра после анодного окисления в сернокислом р-ре с применением в качестве экстрагента тетрахлорэтана или четыреххлористого (или бромистого) углерода с реэкстракцией разб. соляной к-той.

Для извлечения П. м. предложено применение ионного обмена, что перспективно для дальнейшего развития методов разделения и очистки. Так, известно применение ионообменной смолы для извлечения Rh по мере накопления соответствующих растворов. Возможно также применение экстракции органич. экстрагентами в анализе и в аффинаже. В частности, экстрагируются двузарядные галогенидные комплексы Ir (IV), Os (IV), Pt (IV), Pd (II) типа $(MeГ_6)^{2-}$ и $(MeГ_4)^{2-}$.

Аппаратуру для химич. аффинажа изготовляют из каменного литья, керамики, фосфора, стекла, свинца, тщательно футерованного дерева, специальной стали, твердой и мягкой резины и пластмасс. Операции с царской водкой (растворение, выпаривание с конденсатором) иногда ведут в сосудах из плавленного кварца. Для осуществления поточности на аффинажном заводе аппаратуру располагают каскадно. Контроль чистоты металлов производится химическим и спектральным анализами (применяется большой спектрограф с кварцевой оптикой).

Лит.: Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, М., 1958; Рудницкий А. А., Платиноиды, М., 1959; Звягинцев О. Е., Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, 3 изд., М., 1945; Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. Сб. научн. трудов, М., 1960; Джаффи Р., Мейкат Д. Дж., Дуглас Р. У., Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы, пер. с англ., М., 1963. *И. Н. Плаксин.*

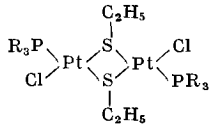
ПЛАТИНЫ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Платина — один из наиболее характерных элементов — комплексообразователей. Известны комплексы нуль-, 2-, 4-, 5-, 6- и 8-валентной Pt. Комплексов Pt (0), Pt (V), Pt (VI) и Pt (VIII) известно всего несколько. Соединения, к-рые раньше по формальным признакам относили к производным Pt (III), напр. $[enBr_3Pt]$, оказались содержащими одновременно Pt (II) и Pt (IV). Для Pt (0) и Pt (II) характерно координационное число 4 (комплексы плоского строения), для Pt (IV) — координационное число 6 (комплексы октаэдрич. строения). Вопрос о координационных числах, проявляемых Pt (V), Pt(VI) и Pt (VIII), и строении соответствующих комплексов в ряде случаев остается неясным; состав этих комплексов часто зависит от условий эксперимента (концентрации реагентов, темп-ры). Для Pt особенно характерно образование связей Pt—N, Pt—S, Pt—галогены. Связи Pt—P, Pt—C, Pt—As также обладают значительной прочностью. Образование связей Pt—O мало характерно. Ниже перечислены классы П.к.с.

1) Комплексы, к-рые формально можно представить как продукты сочетания простых солей Pt (напр., $PtCl_2$) с соединениями, молекулы к-рых содержат N, S и др. атомы со свободной электронной парой (напр., NH_3). Таковы комплексы следующих типов:

а) гексамины, напр. $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; б) пентамины, напр. $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ (2-валентная Pt комплексов гекса- и пентаминового типа не образует); в) тетрамины, напр. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ или $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; к этому же типу относятся нек-рые производные Pt(0), напр. $[Pt(NH_3)_4]$; г) триамины, напр. $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ или $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$; д) диамины, напр. $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ или $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; е) моноамины, напр. $K[PtNH_3Cl_5]$ или $K[PtNH_3Cl_3]^{++}$.

2) Комплексы типа двойных солей, напр. $K_2[PtCl_6]$ или $K_2[PtCl_4]$.

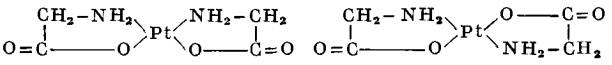
3) Многоядерные комплексы, напр.



(R=CH_3, C_2H_5 и др.)

Как показало измерение мол. веса и изучение нек-рых химич. свойств комплексов $[Pt(SC_2H_4SH)_x]$, где $x = 4, 5, 6, 8$, эти соединения, содержащие Pt(IV), Pt (V), Pt (VI) или Pt (VIII), относятся к многоядерным комплексам.

4) Внутрикомплексные соединения Pt (II), существующие в виде двух геометрических изомерных форм. Напр., соединения с гликоколлом:



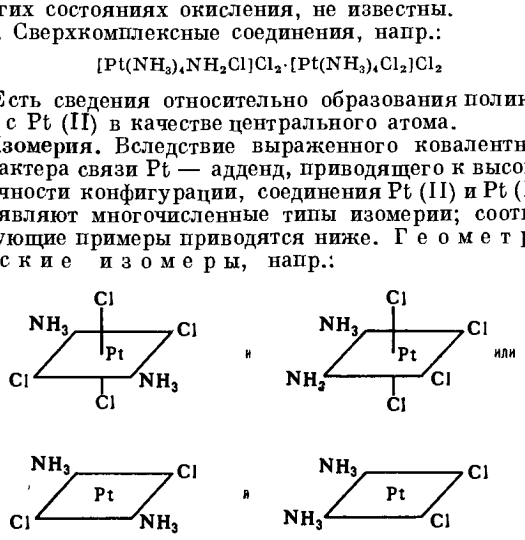
Внутрикомплексные соединения, содержащие Pt в других состояниях окисления, не известны.

5. Сверхкомплексные соединения, напр.:

$$[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2 \cdot [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$$

6. Есть сведения относительно образования поликислот с Pt (II) в качестве центрального атома.

Изомерия. Вследствие выраженного ковалентного характера связи Pt — адденд, приводящего к высокой прочности конфигурации, соединения Pt (II) и Pt (III) проявляют многочисленные типы изомерии; соответствующие примеры приводятся ниже. Геометрические изомеры, напр.:



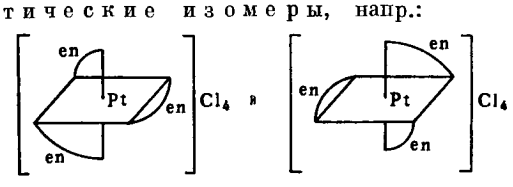
Как правило, геометрич. изомеры комплексов Pt(II) и Pt(IV) устойчивы и не изомеризуются ни в растворе, ни в твердом состоянии при комнатной темп-ре. В результате большинства реакций образуется не смесь нескольких геометрических изомерных комплексов Pt (II) или Pt (IV), а только один изомер определенной конфигурации. Напр., *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ образуется по реакции:

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow (NH_3Cl)_2Pt + 2KCl$$

Транс-изомер в этих условиях не получается, но выделяется в качестве единственного продукта реакции:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \longrightarrow (NH_3)_2Cl_2Pt + 2NH_4Cl$$

Оптические изомеры, напр.:



Оптич. изомеры в р-ре подвергаются медленной рацемизации. Для соединений Pt(II) оптич. изомерия не характерна вследствие их плоского строения, но она проявляется у комплексов Pt(II), содержащих во внутренней сфере оптически активные адденды.

Координационные изомеры, напр.

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6] \text{ или } [Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$$

Координационные полимеры, напр.

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2],\ [Pt(NH_3)_4][PtCl_4],\ [Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$$

В большинстве случаев координационные изомеры, так же как и координационные полимеры Pt(II) и Pt(IV), обладают достаточно выраженной устойчивостью и не переходят друг в друга.

Ионизационные метамеры, напр.

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_2 \text{ и } [Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$$

Как правило, ионизационные метамеры устойчивы и не переходят один в другой; однако, если один из метамеров обладает большей устойчивостью, чем другой, то такой переход может наблюдаться. Напр., $[Pt(NH_3)_3NO_3]NO_2$ совершенно неустойчив и переходит в $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_3$. Сольватные изомеры, напр.

$$[enCl_4Pt]\cdot 2Py \text{ или } [enPy_2Cl_2Pt]Cl_2$$

Изомерия комплексных соединений Pt(0), Pt(V), Pt(VI) и Pt(VIII) не изучена.

Химия комплексных соединений Pt (II). Вследствие высокой степени ковалентности связей Pt-адденд для Pt особенно характерны (в большей степени, чем для других металлов-комплексообразователей) низкая скорость реакций замещения во внутренней сфере, многообразие этих реакций и существование определенных правильностей, позволяющих заранее предсказывать направление реакций внутрисферного замещения. Эти правильности удается объяснить закономерностью *трансвлияния*.

Для Pt(II) характерна следующая последовательность изменения трансвлияния аддендов:

$$J > NO_2 > SCN > Br > Cl > \frac{en}{2} > NH_3 > H_2O$$

Трансвлияние аддендов, проявляющееся в ускорении реакций внутрисферного замещения групп, находящихся в трансположении к заместителям рассматриваемого ряда, в этом ряду слева направо уменьшается. Напр., в соединении $\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{matrix}$ наибольшим трансвлиянием обладает группа NO_2, затем Cl и затем NH_3. Вследствие низкого трансвлияния NH_3 координата $NH_3—Pt—NH_3$ отличается прочностью и при действии каких-нибудь реагентов, напр., KNO_2, NH_3, не замещается на NO_2. Из двух групп — NO_2 и Cl вследствие более высокого трансвлияния NO_2 более реакционноспособной оказывается хлорогруппа, к-рая и вступает в реакции внутрисферного замещения, напр. при взаимодействии с Py или NH_3:

$$\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{matrix} + Py \longrightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & Py \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{bmatrix} Cl$$

$$\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{matrix} + NH_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{bmatrix} Cl$$

При рассмотрении химии П. к. с. наблюдаются следующие правильности, имеющие место не только для Pt, но и для нек-рых др. элементов, напр. Pd. Реакции внутрисферного замещения комплексов Pt(II) и Pt(IV) протекают с соблюдением следующих правил.

Правило Иергенсена. Взаимодействие тетраминов Pt(II) с кислотами или нек-рыми солями в большинстве случаев приводит к образованию *транс*-диамина, характеризующегося прочной координатой амин — Pt — амин.

$$\begin{bmatrix} NH_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_3 \end{bmatrix} Cl_2 + 2HCl \longrightarrow \begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} + 2NH_4Cl$$

Если для аниона кислоты или соли характерно образование неионогенных связей с Pt, то может произойти дальнейшее замещение двух оставшихся молекул амина, напр.:

$$2[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 4KCN \longrightarrow [Pt(CN)_4][Pt(NH_3)_4] + 4KCl + 4NH_3$$

Отступления от правила Иергенсена наблюдаются, когда прочность связи входящих во внутреннюю сферу нескольких различных молекул с центральным ионом существенно различна. Напр., связь $Pt(II)—N_2H_4$ менее прочна, чем $Pt(II)—NH_3$; поэтому взаимодействие *цис*-$[(N_2H_4NH_3)_2Pt]Cl_2$ с HCl протекает следующим образом:

$$\begin{bmatrix} N_2H_4 & & NH_3 \\ & Pt & \\ N_2H_4 & & NH_3 \end{bmatrix} Cl_2 + 2HCl \longrightarrow \begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} + 2N_2H_5Cl$$

Если во внутреннюю сферу комплекса входит молекула, характеризующаяся высокой трансактивностью, напр. молекула этилена, то это также приводит к отступлению от правила Иергенсена.

Правило Пейроне. При действии аминов (Py, NH_3, CH_3NH_2 и др.) на тетрацидосоединения Pt(II), относящиеся к типу двойных солей, образуются диамины *цис*-строения, напр.:

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \xrightarrow{I} K\begin{bmatrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{bmatrix} + KCl + NH_3 \xrightarrow{II}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix} + 2KCl$$

С позиций закономерности трансвлияния это можно объяснить так. Ацидогруппы в большинстве случаев обладают более высокой трансактивностью, чем молекулы аммиака. Поэтому на стадии II в $K\begin{bmatrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{bmatrix}$ наиболее подвижной оказывается Cl-группа на координате Cl—Pt—Cl. Если вступающая во внутреннюю сферу нейтральная молекула характеризуется высоким трансвлиянием [напр., триметилфосфин $(CH_3)_3P$], то замещение может идти по *транс*-типу:

$$K_2[PtJ_4] + 2(CH_3)_3P \longrightarrow \begin{matrix} (CH_3)_3P & & J \\ & Pt & \\ J & & P(CH_3)_3 \end{matrix}$$

Правило Курнакова. Взаимодействие комплексов *цис*-диаминового типа, напр. $\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix}$ с тиомочевиной (thio) всегда приводит к образованию тетратиомочевинного производного $[Ptthio]Cl_2$, тогда как *транс*-диамины, напр., $\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix}$, в тех же условиях дают $\begin{bmatrix} thio & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & thio \end{bmatrix} Cl_2$. Такой результат реакции объясняется высоким трансвлиянием тиомочевины. Если диаминокомплекс содержит во внутренней сфере молекулу с высоким трансвлиянием, то наблюдается отклонение от правила Курнакова.

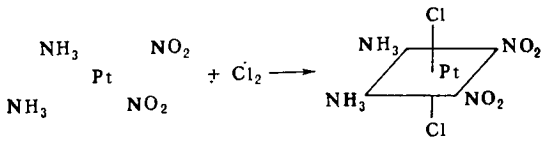
Комплексы Pt(II) вступают также в реакции совместной кристаллизации и окислительно-восстановительные процессы. Комплексы 2-валентной Pt, содержащие по крайней мере две ацидогруппы (высокое трансвлияние), находящиеся в *транс*-положении друг к другу, при совместной кристаллизации обменивают эти ацидогруппы с образованием смешанных соединений, напр.

$$\begin{matrix} NH_3 & & NO_2 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} \longrightarrow 2\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NO_2 & & NH_3 \end{matrix}$$

Восстановление комплексных соединений Pt(II) происходит с образованием металлич. Pt. Однако в нек-рых случаях сначала восстановлению подвергается адденд и лишь затем — центральный ион. Напр., при восстановлении нитросоединений Pt(II) NO_2-группа восстанавливается до NH_3 и лишь на второй стадии происходит выделение металла:

$$2[(NH_3)_4NO_2Pt]^+ + 14HCl + 7Zn \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2[(NH_3)_4Pt]^{2+} + 4H_2O + 7ZnCl_2$$
$$[(NH_3)_4Pt]Cl_2 + Zn + 4HCl \longrightarrow Pt + 4NH_4Cl + ZnCl_2$$

Окисление комплексных соединений Pt(II) происходит с образованием октаэдрически построенных комплексов Pt(IV), отличающихся от исходных наличием третьей координаты, содержащей вновь присоединенные адденды, напр.:

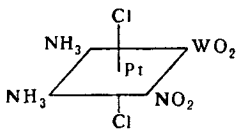


Если в состав внутренней сферы входят адденды, легко подвергающиеся окислению, то наблюдается отклонение от этого правила. Напр., при окислении $[(NH_2OH)_4Pt](OH)_2$ перекисью водорода получается $H_2[Pt(OH)_6]$.

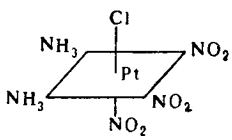
Химия комплексных соединений Pt(IV). Ряд трансвлияния для Pt(IV) отличается от такового для комплексов Pt(II) и имеет вид:

$$J > Br > Cl > OH > NH_3,\ en,\ CH_3NH_2,\ Py,\ NO_2,\ NO_3$$

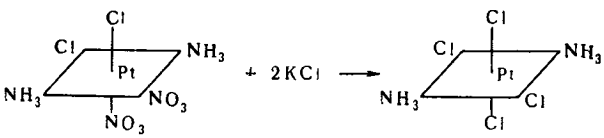
(трансвлияние уменьшается слева направо). Напр., взаимодействие



с KNO_2 останавливается на стадии образования

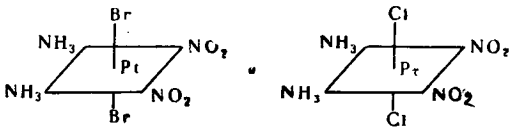


вследствие низкого трансвлияния NO_2 группы. В силу малой прочности связи Pt—O многочисленные анионы кислородных к-т (NO_3, SO_4 и др.), присоединенные к Pt(IV) через кислород, легко замещаются на другие адденды, напр.

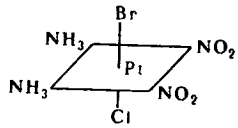


Исключение составляет гидроксогруппа, подвергающаяся замещению или в кислой среде или в *транс*-положении к заместителю с высоким трансвлиянием.

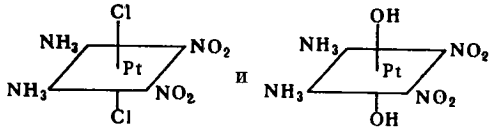
Реакции совместной кристаллизации комплексов Pt(IV), как и у комплексов Pt(II), характерны для соединений, содержащих в *транс*-положении два одинаковых заместителя с высоким трансвлиянием. Напр., при совместной кристаллизации



получается



, тогда как взаимодействие



не имеет места из-за низкой трансактивности гидроксогруппы.

Восстановление комплексных соединений Pt(IV) протекает при нагревании под действием самых различных восстановителей (напр., N_2H_4, $K_2C_2O_4$, $K_2C_2O_4$) сначала до двухвалентной Pt, а затем и до металла. При этом разрушается сначала одна из трех координат октаэдрич. комплекса. Оставшиеся две разрушаются во вторую очередь. Напр.

$$K_2[PtCl_6] + K_2C_2O_4 \longrightarrow K_2[PtCl_4] + 2CO_2 + 2KCl$$
$$K_2[PtCl_4] + K_2C_2O_4 \longrightarrow Pt + 2CO_2 + 4KCl$$

В химии комплексных соединений Pt(IV) известны реакции, протекающие без разрыва связи Pt(IV) — адденд. К ним относятся, напр., реакции отщепления водорода амина или его замещение на Cl или Br.

Амидореакции заключаются в отщеплении координированной аминогруппой протона с образованием соединений, содержащих вместо NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ и т. п. амидо- или имидогруппы NH_2, CH_3NH, $(CH_3)_2N$ и т. д. Образующиеся при этом комплексы выделяются в щелочной среде:

$$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 + NaOH \longrightarrow [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2 + H_2O + NaCl$$

Комплексы, содержащие во внутренней сфере третичные амины (напр., Py) амидореакции не показывают. Свойство давать амидореакцию существенно зависит от строения внутренней сферы соединения. Напр., из двух изомеров $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ амидореакцию дает только *цис*-изомер. Подвижность водорода координированного амина проявляется при взаимодействии соответствующих комплексов с Cl_2; при этом образуются продукты, содержащие во внутренней сфере хлорамины, напр.

$$(NH_3)_2NH_3ClCl_2PtCl \xrightarrow{Cl_2} [Pt(NH_3)_2ClNCl_2Cl_2].$$

Н. Н. Желиговская.

ПЛАТИФИЛЛИН $C_{18}H_{27}O_5N$, мол. в. 337,42 — один из пирролизидиновых алкалоидов. Выделен из крестовника широколистного [Senecio platyphyllus (Bieb.) DC], сем. сложноцветных (Compositae), а также из многих других видов Senecio (S. adnatus, S. grandifolius, S. hygrophilus и др.). П. — кристаллы, т. пл. 129°; $[\alpha]_D = -56°$ (хлороформ), $-59°$ (спирт); легко растворим в спирте и хлороформе, труднее — в бензоле и ацетоне, нерастворим в петролейном эфире и воде. Образует производные: пикрат, т. пл. 199—200°; пикролонат, т. пл. 205—206°; перхлорат, т. пл. 226°; битартрат, т. пл. 193—194°; легко растворим в воде (1:5 в горячей, 1:10 в холодной), почти нерастворим в спирте, эфире и хлороформе; иодметилат, т. пл. 216—217°; $[\alpha]_D = -38°$ (вода). В зависимости от периода вегетации П. может присутствовать в растении в виде N-окиси, т. пл. 180—184°, $[\alpha]_D = -59°$ (вода), легко растворимой в воде и нерастворимой в органич. растворителях, образует хлоргидрат, т. пл. 184° и нитрат, т. пл. 166°.

П.— циклический сложный эфир аминогликоля платинецина и двухосновной сенециновой к-ты $C_{10}H_{16}O_5$, легко гидролизуется на эти компоненты щелочами. Строение сенециновой к-ты, обладающей *цис*-конфигурацией, подтверждено синтезом. В пром-сти П. выделяется из крестовника.

П. по влиянию на периферич. холинореактивные системы организма близок к атропину, но менее активен. Успокаивает центральную нервную систему, особенно сосудодвигательные центры, обладает спазмолитич. действием. Применяется как холинолитич. и спазмолитич. средство, при спазмах гладкой мускулатуры брюшной полости, при язвенной болезни желудка и при бронхиальной астме. В глазной практике П. используется для расширения зрачка; по сравнению с атропином влияние его на аккомодацию не велико.

Лит.: Boit H. G. Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1960, S. 96, 119; Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955, с. 51; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. *А. Е. Васильев.*

ПЛАТФОРМИНГ — один из видов каталитич. переработки нефтепродуктов, применяемый для получения высокооктановых компонентов автобензинов и ароматич. углеводородов. П. проводится под давлением водорода в присутствии катализатора, содержащего 0,3—0,4% платины на окиси алюминия. Подробнее см. *Риформинг.* *В. В. Щекин.*

ПЛЕНКИ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ — см. *Фотографические светочувствительные материалы.*

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА — синтетич. или природные вещества, способные при нанесении на поверхность образовывать пленки за сравнительно небольшой промежуток времени (от нескольких минут до одних суток). Важнейшими свойствами таких пленок являются адгезия к поверхности, твердость, эластичность, влагонепроницаемость, стойкость к атмосферным и др. воздействиям внешней среды. В лакокрасочных материалах, содержащих порошкообразные *пигменты* и наполнители (в красках, шпаклевочных составах), П. в. одновременно играют роль связующих. П. в. наносят на поверхность в виде р-ров в органич. растворителях, дисперсий в воде или в *пластификаторах*, а также в виде расплавов.

В отсутствие пигментов пленки прозрачны. Они могут быть бесцветны или иметь окраску от желтой до темно-коричневой (исключение составляют пленки битумов, окрашенные в черный цвет). Темная окраска П. в. сильно ограничивает их применение, т. к. изменяет цвет покрываемой поверхности, а также смешиваемых с П. в. белых и светлых пигментов. *Кислотные числа* П. в., предназначенных для приготовления красок, должны быть не более 8. В противном случае возможно взаимодействие П. в. со щелочными пигментами, приводящее к загустеванию и желатинированию красок.

В зависимости от происхождения различают: 1) натуральные (природные) П. в. (растительные и животные клеи, льняное, тунговое и дегидратированное касторовое масла, продукты переработки канифоли и др.) и 2) синтетич. П. в. (алкидные и эпоксидные, перхлорвиниловые и др. смолы). В настоящее время синтетич. П. в. все в большей степени заменяют натуральные. Это позволяет экономить дорогостоящее сырье, улучшать качество покрытий. Так, напр., натуральные смолы почти полностью заменены синтетич.; растительные масла постепенно утрачивают роль самостоятельных П. в. и используются преим. в качестве модифицирующих и пластифицирующих добавок к синтетич. смолам.

По химич. природе почти все П. в.— органич. соединения. Из неорганич. П. в. незначительное применение находит лишь стекло жидкое. Большое значение приобретают элементоорганич. П. в., применение к-рых позволяет расширить возможность получения П. в. с ценными свойствами. Из них наибольшее распространение получили полиорганосилоксаны (см. *Кремнийорганические полимеры*), образующие гидрофобные термостойкие покрытия с хорошими диэлектрич. показателями.

В качестве П. в. для приготовления лакокрасочных материалов наиболее употребительны низкомолекулярные соединения, напр. триглицериды масел, канифоль, битумы, а также полимеры линейного или разветвленного строения с низкой степенью полимеризации (алкидные, эпоксидные и др. смолы). Такие П. в. способны растворяться в органич. растворителях, образуя р-ры с вязкостью, пригодной для нанесения при концентрации 10—50%. Они позволяют при однослойном нанесении (кистью, окунанием, распылением) получать пленки толщиной 10—30 *мк*, обладающие хорошей адгезией. Менее концентрированные р-ры практически непригодны, т. к. требуют нанесения 10—12 слоев.

При растворении П. в. нарушаются силы межмолекулярного взаимодействия (когезии), обусловленные полярностью молекул, дисперсионными силами, водородными связями. Проникающий между молекулами П. в. растворитель вначале раздвигает их, вызывая *набухание*, а затем полностью разъединяет с образованием более или менее вязкого р-ра.

Для растворения нек-рых П. в. вместо горючих, токсичных и дефицитных органич. растворителей можно применять воду. Натуральные водорастворимые П. в. (растительные и животные клеи, казеин, декстрин) издавна используют для приготовления строительных и художественных красок; сравнительно недавно получены водорастворимые синтетич. П. в. (алкидные, феноло-формальдегидные и др.), пригодные для приготовления лакокрасочных материалов, применяемых в машиностроении.

К новым видам П. в. относят р-ры реакционноспособных *олигомеров* в мономере, к-рые сополимеризуются в процессе пленкообразования в присутствии инициатора и ускорителя. При этом отпадает надобность в применении летучих растворителей и образуется сравнительно толстая пленка. Примером таких П. в. служат растворы *полиэфирмалеинатов* в стироле, винилтолуоле и т. п.

В качестве П. в. находят также применение полимеры с большим мол. весом, нерастворимые или образующие высоковязкие р-ры даже при низких концентрациях. Такие полимеры можно наносить на поверхность из расплавов методами газопламенного или вихревого напыления (полиэтилен, полиамиды), а также в виде суспензий в воде (бутадиен-стирольные и поливинилацетатные латексы) или в пластификаторах (пластизоли на основе полимеров и сополимеров винилхлорида и др.). Это дает возможность, не используя растворителей, получать при однократном нанесении сравнительно толстые пленки (100—1000 *мк* и более) со свойствами, отличными от свойств обычных лакокрасочных покрытий (повышенная прочность, обусловленная большой длиной цепи макромолекул, химич. стойкость, термостойкость и др.).

Различают П. в. непревращаемые и превращаемые. Непревращаемые (обратимые, термопластичные) П. в. образуют пленки в результате физич. процессов: испарения растворителя из лаков и красок (нитроцеллюлоза, перхлорвиниловые смолы и др.), а также воды из дисперсий (поливинилацетат, полиакриловые смолы и др.), отвердевания при охлаждении нанесенного расплава (полиэтилен, полиамиды и др.). При этом восстанавливается действие сил взаимного притяжения между молекулами П. в. К физич. процессам пленкообразования относится также желатинирование пластизолей, происходящее в процессе

термообработки и приводящее к образованию гомогенной пластифицированной пленки полимера.

Превращаемые (необратимые, термореактивные) П. в. после нанесения лакокрасочного материала на поверхность образуют пленку полимера сетчатого строения (отверждаются) за счет химич. процессов *поликонденсации* и *полимеризации*. В большинстве случаев *отверждению* предшествует физич. процесс — испарение растворителя. Однако возможно протекание только химич. процессов, напр. при высыхании масел на воздухе или образовании пленок из р-ров ненасыщенных полиэфиров в сополимеризующемся с ними мономере (стироле и др.). Нек-рые П. в. отверждаются на воздухе без нагревания вследствие окислительной полимеризации (высыхающие растительные масла; алкидные и эпоксидные смолы, модифицированные высыхающими маслами). В других случаях (феноло-, мочевино- и меламино-формальдегидные смолы, полиорганосилоксаны, многие виды эпоксидных смол и полиуретанов и др.) для образования полимеров сетчатой структуры необходимо нагревание (80—180°) или добавление т. н. отвердителей. Иногда требуется совместное действие отвердителей и нагревания. Скорость процессов химич. превращения можно регулировать введением соответствующих катализаторов или ингибиторов.

Свойства получаемых пленок зависят от их строения и химич. состава элементарных звеньев в цепях макромолекул. С увеличением длины цепей линейных молекул улучшаются их эластичность и прочностные свойства и уменьшается химич. активность. Алифатич. заместители препятствуют тесному сближению молекул П. в. и уменьшают силы межмолекулярного сцепления. Это повышает эластичность и морозостойкость пленок. Полярные заместители (атомы галогенов, группы OH, CN, COOH) увеличивают взаимодействие молекул между собой и делают пленку менее эластичной. Значительно повышается эластичность добавлением к П. в. пластификаторов. Эластичность пленок П. в. сетчатого строения, помимо прочих факторов, зависит от частоты сетки: пленки с очень частой сеткой хрупки. Наличие в цепях макромолекул бензольных ядер, а также атомов кремния, алюминия и титана способствует повышению термостойкости; хлора и фосфора — снижению горючести; хлора и фтора — повышению химич. стойкости. Присутствие реакционноспособных групп (напр., двойных связей, гидроксилов) уменьшает химич. стойкость пленок.

Адгезия пленок к поверхности зависит от природы связи между ними и от сил когезии макромолекул П. в. На адгезию влияют состояние покрываемой поверхности (шероховатость, пористость), силы электростатич. взаимодействия между металлич. поверхностью и полярными группами молекул П. в. Не исключена возможность химич. взаимодействия П. в. с поверхностью. Повышение гибкости цепи и уменьшение усадок при пленкообразовании способствует увеличению адгезии, а повышение сил когезии приводит к ее уменьшению. Наилучшей адгезионной способностью из синтетич. П. в. обладают алкидные и эпоксидные смолы, полиакрилаты, полиацетали, полиуретаны. Адгезия между слоями многослойной лакокрасочной пленки линейного строения, как полагают, обусловлена диффузией макромолекул П. в. из одного слоя в другой; у пленок сетчатого строения адгезия между слоями достигается шлифованием слоев, придающим пленке шероховатость.

Способность лакокрасочных пленок защищать металлы от коррозии зависит от скорости проникновения сквозь пленку водных р-ров электролитов из окружающей среды. На скорость такого проникновения, помимо толщины пленки, влияют величина ее адгезии к поверхности, пористость, а также наличие в ней ионогенных групп.

При эксплуатации П. в. стареют — теряют прочностные свойства и делаются хрупкими; нек-рые из них при этом сильно темнеют и выделяют газообразные продукты (NO_2, HCl и др.). Обычно одновременно протекают процессы агрегации (полимеризация, сшивание, циклизация) и дезагрегации (разрыв цепей, деполимеризация) молекул. Старение особенно сильно ускоряется от действия света, в частности ультрафиолетовой части спектра, резких перепадов темп-р, кислорода воздуха, влаги, радиоактивного облучения. Причиной старения на воздухе являются процессы фотохимич. деструкции. При нагревании до определенной темп-ры (80—300°), зависящей от термостойкости П. в., они начинают подвергаться термоокислительной деструкции. Ускоряют старение также механич. воздействия (удары, изгибы, вибрация и др.). Процессы старения П. в. можно задержать добавлением стабилизаторов и антистарителей, а также введением пигментов, оказывающих экранирующее действие. Нек-рые пигменты (двуокись титана, цинковые белила) ускоряют окисление П. в. под действием света, т. к. обладают фотохимич. активностью. См. также *Краски* и *Лаки*.

Лит.: Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955; Пэйн Г. Ф., Технология органических покрытий, пер. с англ., т. 1, Л., 1959, т. 2, Л., 1963; Шампетье Г., Рабатэ Г., Химия лаков, красок и пигментов, пер с франц., т. 1, М., 1960, т. 2, М., 1962; Лакокрасочные материалы. Справочник, М., 1961.

М. М. Гольдберг.

ПЛУТОНИЙ (Plutonium) Pu — радиоактивный химич. элемент с порядковым номером 94, относящийся к группе *актинидов*. Стабильных изотопов не имеет; известно 15 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 232 до 246. Наиболее практически важен изотоп Pu^{239} с периодом полураспада $T_{1/2}=2{,}44\cdot10^4$ лет, испускающий α-частицы с энергиями 5147; 5134 и 5095 *Кев*. Другие изотопы П. и их характеристики см. на цветной вклейке к ст. *Изотопы*. П. впервые получен в 1940—41 Кеннеди, Валем, Макмилланом, Сиборгом и Сэгре при облучении урана дейтронами с энергией 14 *Мэв* по реакции: $_{92}U^{238}(d,2n)_{93}Np^{238} \xrightarrow[2{,}1\ дня]{\beta^-} {}_{94}Pu^{238}$.

Легкие изотопы Pu могут быть получены бомбардировкой урана α-частицами. Тяжелые изотопы образуются при облучении урана нейтронами за счет их последовательного захвата. Громадное практич. значение имеет Pu^{239}, к-рый наряду с U^{235} и U^{233} является изотопом, делящимся под действием медленных нейтронов на два осколка с освобождением громадного количества энергии и выбрасыванием нескольких нейтронов, способных поддерживать цепную реакцию деления. Благодаря этому Pu^{239} может использоваться как в ядерных реакторах в качестве горючего, так и в атомных бомбах как взрывчатое вещество; он является первым искусственным элементом, производство к-рого началось в промышленных масштабах. Pu^{239} получается в ядерных реакторах по реакции:

$$U^{238}(n,\gamma)U^{239} \xrightarrow[2{,}3\ мин]{\beta^-} Np^{239} \xrightarrow[2{,}33\ дня]{\beta^-} Pu^{239}$$

Отделение П. от урана, проводимое химич. методами, представляет относительно более простую задачу, чем разделение изотопов урана U^{235} и U^{238}. Вследствие этого стоимость П. примерно вдвое ниже стоимости U^{235}.

Pu^{239} встречается в количестве $4\cdot10^{-10}$— $12\cdot10^{-10}$% по отношению к урану в урановых и ториевых рудах, где он образуется вследствие захвата ураном нейтронов, источниками к-рых являются спонтанное деление

урана, космич. излучение, а также реакции (α,n), протекающие при взаимодействии α-частиц с легкими элементами, входящими в состав руд.

Электронная оболочка П. имеет строение $5f^{6}7s^{2}$ или $5f^{5}6d7s^{2}$. Элементарный П.— металл серебристо-белого цвета, т. пл. 637°, т. кип. 3235°. Теплота испарения металлич. П. 80,46 *ккал/моль*. Известны 6 аллотропных модификаций металлич. П. При темп-рах меньше 120° стабильна α-модификация с орторомбич. структурой и плотностью 19,816. Металлич. П. может быть получен восстановлением PuF_4 барием либо PuF_3 кальцием или силицидом кальция при 1550°, а также термич. разложением галогенидов П. в вакууме. Известно большое число сплавов и интерметаллич. соединений П. с Al, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag. Соединение $PuBe_{13}$ является источником нейтронов с интенсивностью $6{,}7\cdot10^{7}$ *нейтронов/сек·кг*.

Из окислов П. известны PuO, Pu_2O_3 и PuO_2. Двуокись (плотн. 11,44) образуется при прокаливании гидроокиси и перекиси П. и его солей при 500—1000°. Это устойчивое соединение используется в качестве весовой формы при определении П. Окислов П. с более высокой степенью окисления не получено. Гидрид PuH_3 может быть получен из элементов при 150—200°. П. образует ряд галогенидов и оксигалогенидов (см. *Актиниды*). Известны также карбид PuC, нитрид PuN, дисилицид $PuSi_2$ и полуторный сульфид $PuS_{1,33-1,5}$, к-рые представляют известный интерес ввиду их тугоплавкости.

Химия П. отличается большой сложностью в связи с тем, что П. в растворах проявляет несколько степеней окисления (III, IV, V и VI), к-рым соответствуют следующие ионные состояния в кислых р-рах: Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^{+} и PuO_2^{2+}. Ввиду близости потенциалов окисления ионов П. друг к другу (также см. *Актиниды*) в растворах могут одновременно существовать ионы П. с разными степенями окисления. Кроме того, наблюдается диспропорционирование Pu IV и PuV по схемам:

$$3Pu^{4+}+2H_2O \rightleftarrows PuO_2^{2+}+2Pu^{3+}+4H^{+}$$

$$3PuO_2^{+}+4H^{+} \longrightarrow 2PuO_2^{2+}+Pu^{3+}+2H_2O$$

Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации П. и темп-ры.

Растворы Pu^{3+} имеют сине-фиолетовую окраску. По своим свойствам Pu^{3+} близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроокись, фторид, фосфат и оксалат. Pu^{3+} образует двойные фториды и сульфаты с K, Tl, Na, Rb, Cs и NH_4^{+}. Микроколичества Pu^{3+} количественно соосаждаются с фторидами и оксалатами лантана, фосфатом и оксалатом висмута.

PuIV является наиболее устойчивым состоянием П. в водных р-рах. PuIV весьма склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной, уксусной и др. к-тами. Так, в конц. азотной к-те PuIV образует комплексы $Pu(NO_3)_5^{-}$ и $Pu(NO_3)_6^{2-}$. В водных р-рах Pu IV легко гидролизуется; произведение растворимости его гидроокиси равно $7\cdot10^{-56}$. Гидроокись П. (зеленого цвета) склонна к полимеризации. Нерастворимы фторид, гидроокись, оксалат, иодат PuIV. Микроколичества Pu IV хорошо (почти количественно) соосаждаются с нерастворимыми гидроокисями, фторидом лантана, иодатами Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. PuIV образует двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^{+}.

Pu(V) может быть получен в 0,2 *M* растворе HNO_3 при смешении р-ров PuIII и PuVI: PuIII+PuVI $\rightleftarrows$ PuIV+PuV. Далее PuIV может быть проэкстрагирован трибутилфосфатом (ТБФ), а PuV остается в водной фазе. Область наибольшей стабильности PuV лежит в пределах pH 2—7. Из солей PuVI интерес представляют натрийплутонилацетат $NaPuO_2(C_2H_3O_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $NH_4PuO_2(C_2H_3O_2)$, к-рые сходны по структуре с соответствующими соединениями U, Np и Am. Как PuIV, так и PuVI способны хорошо экстрагироваться из кислых р-ров такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон, метилизобутилкетон и т. д. Неполярными органич. растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, напр., с α-теноилтрифторацетоном (ТТА), β-дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов PuIV с ТТА позволяет произвести очистку П. от большинства примесей, включая актинидные и редкоземельные элементы.

При выделении и очистке П. широко используются различия в химич. поведении его отдельных окислительных состояний, а также то, что П. легче, чем U и Np, восстанавливается до 4-валентного и труднее окисляется до 6-валентного состояния. Поэтому обычно при выделении П. проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе к-рых П. соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но П., переведенный в другое окислительное состояние, уже не захватывается осадком. Примером может служить лантанофторидный цикл, когда PuIV, получающийся путем восстановления с SO_2 (причем уран остается в виде UVI), соосаждается с фторидом лантана. После окисления П. до PuVI вновь осаждается LaF_3; П. остается в растворе.

Очень часто используются (особенно при промышленном произ-ве П.) экстракционные методы очистки, к-рые приобретают все большее значение. Так, в одной из технологич. схем сначала PuIV и UVI экстрагируются ТБФ, после чего органич. фаза приводится в соприкосновение с раствором, содержащим восстановитель (напр., гидразин). Образующийся при этом PuIII переходит в водную фазу, уран же остается в ТБФ. Цикл очистки повторяется; окончательная очистка и концентрирование П. достигаются с помощью ионообменной хроматографии. При весовом определении П. в качестве весовых форм используются его двуокись, сульфат и иодат. Объемные методы определения основаны на титровании П. перманганатом и Ce IV или на титровании тиосульфатом иода, выделившегося при окислении KJ четырехвалентным П. Наиболее точным является радиометрич. метод определения П. по его α-излучению. Точность метода зависит от изотопного состава П. (гл. обр. от соотношения между количествами Pu^{239} и Pu^{240}).

П. весьма токсичен. При попадании в организм П. задерживается в нем, концентрируясь в костях; α-излучение П., не ослабевающее со временем, вызывает тяжелые радиационные нарушения в организме, в т. ч. расстройства в работе кроветворных органов. П. очень склонен к образованию аэрозолей. Поэтому все работы с П. должны вестись в герметич. перчаточных боксах или камерах.

Лит.: Сиборг Г. Т., Кац Д. Д., Химия актинидных элементов, пер. с англ., М., 1960; Хайд И. К., Сиборг Г. Т., Трансурановые элементы. пер. с англ., М., 1959: Вдовенко В. М., Химия урана и трансурановых элементов, М.—Л., 1960; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], Л., 1960; Бэгли К., Плутоний и его сплавы. пер. с англ., М., 1958; Даусон Д., Лонг Г., Химия в ядерной энергетике, пер. с англ., М., 1962; Джелепов Б., Пекер Л., Сергеев В., Схемы распада радиоактивных ядер $A \leqslant 100$, М.—Л., 1963; Кузнецов В. И., Саввин С. Б., Михайлов В. А., Усп. химии, 1960, **29**, вып. 4, 525.

В. И. Барановский.

ПНЕВМОТРАНСПОРТ (пневматический транспорт) — перемещение частиц твердого материала в потоке транспортирующего газа по вертикальным, горизонтальным, наклонным и криволинейным трубопроводам. Частицы, введенные в поток транспорти-

рующего газа, на начальном участке трубопровода (участке разгона) приобретают т. наз. равновесную скорость $w_р$, меньшую скорости газа w. Разность $\Delta w = w - w_р$ наз. **скоростью скольжения**. Предельное значение Δw при установившемся восходящем потоке газовой взвеси равно **скорости витания** частицы $w_в$.

Относительная весовая концентрация твердого материала (нагрузка) $\varkappa_в$ равна весу этого материала, приходящемуся на 1 *кг* транспортирующего газа:

$$\varkappa_в = G_т/G = G'_т/G'$$

где $G_т$, $G'_т$, G, G' — весовые расход и скорость (соответственно) твердого материала и транспортирующего газа.

Величины $G_т$ и $G'_т$, G и G' связаны соотношениями:

$$G'_т = G_т/S = w_т \gamma_т \varkappa_0 \quad (1)$$

$$G' = G/S = w\gamma \quad (2)$$

где S — площадь сечения трубопровода; $w_т$ — линейная скорость частиц; $\gamma_т$ и γ (*кГ/м*³) — истинные плотности твердого материала и транспортирующего газа.

Относительная объемная концентрация твердого материала в газовзвеси выражает объем твердого материала в 1 *м*³ транспортирующего газа:

$$\varkappa_0 = \frac{G_т/\gamma_т}{G/\gamma} = \frac{G'_т/\gamma_т}{G'/\gamma}$$

Величина $\varkappa_0$ обычно не превышает 5% из-за малого значения $\gamma/\gamma_т$.

Скорость витания определяется по след. ф-лам: для ламинарного режима ($Re_м = \frac{wD_p\gamma}{\mu g} < 2$):

$$w_в = \frac{\gamma_т D_p^2}{18\mu} \quad (3)$$

для турбулентного режима ($Re_м > 500$):

$$w_в = \left(3gD_p \frac{\gamma_т}{\gamma}\right)^{0,5} \quad (4)$$

для переходного режима ($2 < Re_м < 500$):

$$w_в = 0,152 \frac{D_p^{1,142} g^{0,714} \gamma_т^{0,714}}{(\mu g)^{0,428} \gamma^{0,286}} \quad (5)$$

где D_p — эквивалентный диаметр частицы; μ — динамич. вязкость транспортирующего газа; g — ускорение силы тяжести.

При транспортировке капельными жидкостями или газами при высоких давлениях в выражения (3—5), вместо $\gamma_т$ следует подставлять эффективную плотность $\gamma_э = \gamma_т - \gamma_ж$; где $\gamma_ж$ — плотность жидкости или сжатого газа.

Скорость витания частицы $w_в^{ст}$, размер к-рой соизмерим с диаметром трубопровода (D_t), может быть определена через скорость витания в неограниченном объеме $w_в$ по ф-ле:

$$w_в^{ст} = w_в [1 - (D_p/D_т)^2] \quad (6)$$

Для осуществления устойчивого П. необходимо, чтобы скорость транспортирующего газа превышала определенную величину w_0; в противном случае — в восходящем потоке газовой взвеси происходит зависание твердого материала в транспортирующем газе (система «захлебывается»), а в горизонтальном — частицы выпадают из потока и оседают в канале. Минимально допустимая скорость транспортирующего газа при вертикальном П. называется **скоростью зависания** $w_{ов}$, при горизонтальном — **скоростью оседания** $w_{ог}$. Величина w_0 определяется по ф-ле:

$$w_0 = k \frac{\gamma_т}{\gamma_т + 1000} D_p^n \quad (7)$$

Для вертикального П.: $k=566$; $n=0,6$. Для горизонтального: $k=132,5$; $n=0,4$.

Обычно для устойчивого П. требуется, чтобы скорость транспортирующего газа на 70—80% превышала скорость витания

$$w \approx 1,8\, w_в \quad (8)$$

Гидравлич. сопротивление транспортирующего газа (ΔP) складывается из потерь давления на преодоление статич. напора на участках трубопровода с установившейся скоростью частиц ($\Delta P_с$), а также на участках разгона, потерь на трение транспортирующего газа и частиц о стенки трубопровода ($\Delta P_т$), затрат на создание динамич. напора частиц. При этом затраты энергии на трение частиц о стенки трубопровода играют сколько-нибудь существенную роль лишь при объемных нагрузках $\varkappa_0 > 0,5$—$1,0\%$. В настоящее время нет общепринятого метода определения ΔP, но для ориентировочного расчета можно рекомендовать следующие уравнения:

$$\Delta P_с = \frac{G_т H}{w_т s} = \frac{G'_т H}{w_т} \quad (9)$$

$$\Delta P_т = \lambda \frac{L}{D_t} \frac{G'_т + G'}{2g} w \quad (10)$$

где H — геометрич. высота подъема твердого материала; L — длина трубопровода.

Коэфф. сопротивления λ является функцией весовых скоростей обеих фаз, а также критерия Рейнольдса Re для газовой фазы (на основе диаметра трубопровода):

$$\lambda = \left[0,200 + 0,88 \frac{G'_т G'}{(G'_т + G')^2}\right] Re^{-0,2} \quad (11)$$

Расход энергии на осуществление П. определяется по ф-ле:

$$N = \Delta P w \frac{\pi D_t^2}{4} \quad (12)$$

Приведенные ур-ния справедливы для участков трубопровода с установившимся движением частиц твердого материала при протяженности трубопровода, значительно превышающей длину участка разгона ($H_р$). Последнюю можно оценить, если принять, что в конце этого участка $w_т = 0,95 w_р$, и учесть соотношение (8). Тогда для ламинарного режима обтекания $H_р = 0,0302 w^2$ и для турбулентного $0,078 w^2$. Следует отметить, что длина участка разгона нередко достигает 10 *м* и более, а потери давления на этом участке могут составлять существенную долю полного перепада давления в трубопроводе.

Коэфф. теплоотдачи между транспортирующим газом и транспортируемыми частицами $\alpha_г$ определяется по двучленной ф-ле, проверенной в пределах изменения $Re'_м$ от 20 до 1000:

$$Nu = 0,15 (Re'_м)^{0,33} + 0,26 (Re'_м)^{0,5} \quad (13)$$

При $Re'_м < 400$ можно принять

$$Nu = 0\ 2 (Re'_м)^{0,33} \quad (14)$$

а при $Re'_м < 20$, справедливо:

$$Nu \approx 2 \quad (15)$$

В ур-ниях (13—15) $Nu=\alpha_г \cdot D_р/\lambda_г$, а критерий $Re'_м$ базируется на скорости скольжения: $Re'_м=\Delta w D_р/\nu$, причем ν — кинематич. вязкость транспортирующего газа, а $\lambda_г$ — его теплопроводность.

Интенсивность теплообмена между газовзвесью и стенками трубопровода зависит от режима движения газа и нагрузки $\varkappa_в$. При малых нагрузках ($G'_т/G'<2$) коэфф. теплоотдачи от газовзвеси к стенкам трубы α_c имеет те же значения, что и в случае чистого газа. При более значительных весовых нагрузках ($2 < G'_т/G' < 10$) величина $\varkappa_в$ оказывает существенное влияние на коэфф. теплоотдачи; последний возрастает до 200—300 *ккал/м²·час·°С* и определяется по ф-ле:

$$\frac{\alpha_c D_t}{\lambda_г}=0,16\left(\frac{D_t w_j}{\mu g}\right)^{0,6}\left(\frac{c\mu g}{\lambda_г}\right)^{0,4}\left(\frac{G'_т}{G'}\right)^{0,45} \qquad (16)$$

где c — теплоемкость транспортирующего газа.

В химич. пром-сти применение П. может иметь целью собственно транспортировку твердого материала; в ряде произ-в П. играет вспомогательную роль, являясь составной частью промышленного агрегата. Наконец, в пневмопотоке могут осуществляться различные технологич. процессы (тепловые, сорбционные, механические и т.д.). П. применяется также в строительной и др. отраслях пром-сти, в с. х-ве (напр., при загрузке зерна в элеваторы), в транспортном хозяйстве. На рис. 1 представлены различные схемы П. Для перемещения твердого материала на расстояние до 100 *м* используются установки всасывающего типа (рис. 1, *а*), работающие под разрежением не более 0,6 *ати*. Такие установки обычно применяют для транспортировки сыпучих материалов из различных точек к единому месту сбора твердого материала. Установки нагнетательного типа (рис. 1, *б*) работают под давлением порядка 3—4 *ати* и используются для перемещения твердого материала на расстояние до 300 *м*. Такие установки удобно применять для транспортировки твердых материалов из одной точки к различным потребителям. Смешанные пневмотранспортные установки (рис. 1, *в*) представляют собой комбинацию установок рассмотренных выше типов и применяются для транспортировки твердых материалов на значительные расстояния.

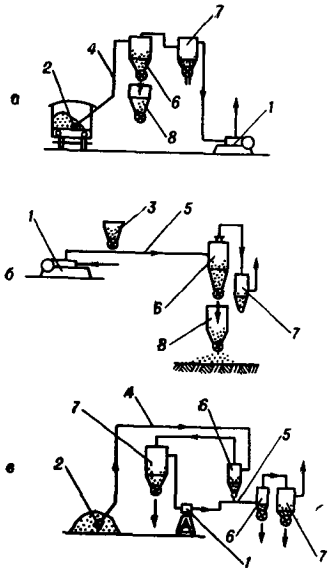


Рис. 1. Различные схемы пневмотранспорта. *а* — всасывающая пневматическая установка; *б* — нагнетательная пневматическая установка; *в* — смешанная схема пневмоподачи: *1* — дутьевая установка; *2* — заборное устройство; *3* — загрузочное устройство; *4* — всасывающий трубопровод; *5* — нагнетательный трубопровод; *6* — циклон; *7* — фильтр; *8* — приемный бункер.

Возможно использование аналогичного процесса гидротранспорта — для перемещения твердого материала жидкостным потоком в случаях, когда возможен его контакт с капельной жидкостью (водой).

Примером вспомогательного использования П. является перемещение отработанного и регенерированного катализатора из реактора в регенератор и обратно на установках каталитич. *крекинга* с псевдоожиженным слоем контакта. В этом случае по транспортным линиям крупных установок перемещается до 100 *т* катализаторной массы в минуту, а диаметр этих линий достигает 1 *м*. Аналогичное применение П. находит в процессах каталитич. *риформинга* и *полукоксования* (в частности, в нек-рых вариантах «термофор»-процесса), при *гиперсорбции*, в произ-ве фталевого ангидрида и т. д.

В качестве примера технологич. применения П. можно привести сушку зернистых материалов в «трубе-сушилке», схематически изображенной на рисунке 2. Влажный твердый материал шнеком *5* подается из бункера *4* в трубопровод *6* и увлекается потоком воздуха, предварительно подогретого в калорифере *2*. При совместном движении по трубопроводу воздух отдает тепло частицам, в результате чего происходит их высушивание. Воздух отделяется от высушенного твердого материала в циклоне *9* и фильтре *10*, после чего выбрасывается в атмосферу. Особенностью сушки в пневмопотоке является кратковременность пребывания частиц в контакте с горячим теплоносителем, что очень важно в случае термолабильных материалов. Высокая начальная темп-ра воздуха позволяет интенсифицировать процесс сушки. Напряжение по влаге в трубе-сушилке в 10—30 раз больше, чем в камерных и шахтных сушилках, и в 1,5—2 раза, чем в сушилках с псевдоожиженным слоем (оно доходит до 150—200 *кг/час* влаги с 1 *м³* рабочего объема трубы).

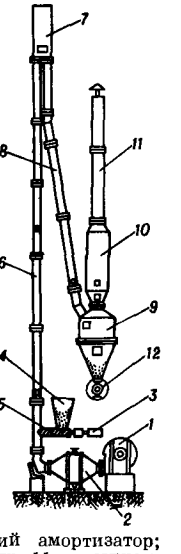


Рис. 2. Установка для сушки тонкоизмельченных материалов в пневмопотоке: *1* — вентилятор; *2* — калорифер; *3* — электродвигатель с редуктором; *4* — бункер; *5* — шнек; *6* — трубопровод; *7* — пневматический амортизатор; *8* — опускная труба; *9* — циклон; *10* — фильтр; *11* — выхлопная труба; *12* — разгрузочное устройство.

Преимуществами П. являются простота, легкость герметизации, надежность в работе. К недостаткам следует отнести эрозию трубопровода, повышенные (по сравнению с механич. транспортерами) затраты энергии, а также невозможность применения для перемещения слипающихся (влажных) материалов.

Лит.: Лева М., Псевдоожижение, пер. с англ., М., 1961; Belden D. H., Industr. and Engng. Chem., 1949, 41, № 6; Лобаев Б. Н., Расчет воздухопроводов вентиляционных, компрессорных и пневмотранспортных установок, Киев, 1959; Алиев В. С. [и др.], Каталитический крекинг в кипящем слое, Баку, 1962; Успенский В. А., Пневматический транспорт, 2 изд., М., 1959; Разумов И. М. [и др.], Химия и технология топлив и масел, 1958, № 11, 1961, № 5, 1962, № 4. *Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн.*

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ — способность вещества понижать свободную поверхностную энергию данной поверхности раздела фаз в результате положительной адсорбции на ней. В адсорбционном *Гиббса уравнении адсорбции*

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial c}$$

(где σ — поверхностное натяжение, c — объемная концентрация), по к-рому рассчитывается адсорбция Γ, П. а. определяется как величина $-\partial\sigma/\partial c$; ее размерность — $\frac{эрг/см^2}{моль/л}$. В тех случаях, когда понижение

свободной поверхностной энергии (или, что то же, *поверхностного натяжения*) может быть непосредственно измерено [напр., на границе раздела жидкость—газ (пар) или жидкость 1 — жидкость 2], П. а. оценивается, во-первых, графически — по начальному линейному участку изотермы поверхностного натяжения $\sigma(c)$ для очень малых c — или, во-вторых, более строго по *Шишковского уравнению*

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln\left(\frac{c}{a}+1\right)$$

в к-ром $b/a = (-\partial\sigma/\partial c)_{\text{макс.}}$ — наибольшее значение П. а. при $c \to 0$ (здесь σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя при $c=0$, a и b — постоянные). Процесс адсорбции эквивалентен распределению вещества между объемом фазы и поверхностным слоем. Для органич. поверхностно-активных веществ, молекулы к-рых построены из полярных (функциональных) групп и углеводородных цепей, П. а. при адсорбции из растворов на всех поверхностях раздела, в том числе и на поверхности твердых тел, зависит от длины цепей. Эта зависимость характеризуется т. наз. правилом Траубе, определяющим влияние длины цепей на работу адсорбции, к-рая должна быть затрачена на перенос адсорбирующейся молекулы из поверхностного слоя в объем р-ра против сил, выталкивающих эту молекулу в обратном направлении. Согласно правилу Траубе (истолкование его физич. смысла было дано Лангмюром), в любом гомологич. ряду для каждой смежной пары гомологов с удлинением цепи на одно звено CH_2 П. а. возрастает в постоянное число раз (в геометрич. прогрессии) при изменении работы адсорбции w на постоянный инкремент Δw (в арифметич. прогрессии), так что

$$w = w_0 + n\Delta w$$

Изотермич. работа адсорбции 1 моля вещества

$$W = wN$$

(где N — число Авогадро) выражается ур-нием Больцмана

$$W = RT \ln C_s/C \quad \text{и} \quad C_s/C = e^{W/RT}$$

С другой стороны,

$$\Gamma = \frac{C_s - C}{10^3} h$$

[C_s — поверхностная концентрация в *моль/см²* и h — толщина мономолекулярного адсорбционного слоя], $C_s - C = \frac{\Gamma \cdot 10^3}{h}$, $\frac{C_s - 1}{C} = \frac{10^3}{RTh}\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$, откуда

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{RTh}{10^3} e^{W/RT}$$

Для двух соседних гомологов изменением h можно пренебречь, тогда

$$\left[\frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n}\right]_c = e^{\frac{W_{n+1}-W_n}{RT}} = e^{\Delta W/RT} = \beta \quad \text{и} \quad \Delta W = RT \ln \beta$$

Величина β — коэфф. перехода от одного гомолога к последующему, постоянный для любого гомологич. ряда, резко зависит от молекулярных свойств (полярности) среды, и для воды $\beta = 3{,}4$. Т. обр., для водных р-ров при $T = 293°$ $\Delta W = 3{,}0 \cdot 10^{10}$ *эрг/моль* $= 710$ *кал/моль* (CH_2-групп).

Адсорбция из неводных, значительно менее полярных растворителей, связана с выталкиванием в поверхностный слой не только углеводородных цепей адсорбирующихся молекул, но и их полярных групп. Поэтому при адсорбции из чисто углеводородных сред (на границе их с водой), напр. жирных кислот, работа адсорбции определяется преим. COOH-группами и составляет ≈ 2500 *кал/моль*; влияние же длины цепей разных гомологов этого ряда сказывается очень слабо, что следует из величин: $\beta = 1{,}1$ и, соответственно, $\Delta W = 50$ *кал/моль*. Для растворителей средней полярности, молекулы к-рых наряду с углеводородными радикалами содержат функциональные группы, величины β и ΔW на границе раздела жидкость — пар имеют промежуточные значения — у формамида $\beta = 1{,}8$ и $\Delta W = 345$ *кал/моль*, у нитробензола $\beta = 1{,}3$ и $\Delta W = 105$ *кал/моль* и т. д., в связи с чем П. а. одного и того же вещества в этих средах по сравнению с водой оказывается сильно пониженной.

Из сказанного следует, что величину β можно рассматривать как одну из характеристик молекулярных свойств растворителей. Различия в этих деталях молекулярного механизма адсорбции из воды и из других, неводных, сред важны для суждения о П. а. веществ на разных поверхностях и, в частности, твердых тел. При адсорбции на твердых поверхностях основная роль принадлежит полярным группам, способным специфически взаимодействовать с поверхностными атомами (ионами) решетки тела. Поэтому на границе твердое тело — жидкость значительной П. а. могут обладать и низшие короткоцепочечные гомологи органич. веществ, причем при адсорбции из водных р-ров более высокие гомологи данного ряда будут, в соответствии с правилом Траубе, более поверхностно-активны. Однако при адсорбции на твердых пористых адсорбентах — силикагелях, активных углях и др., часто наблюдается обратная зависимость. Такое обращение правила Траубе вызвано «эффектом ультрапористости», заключающимся в том, что очень мелкие поры препятствуют поглощению органич. молекул и тем в большей степени, чем они крупнее.

Общность в характере этих закономерностей адсорбции на разных поверхностях раздела позволяет в ряде случаев по результатам непосредственных измерений П. а. на жидких границах судить об адсорбции на поверхности раздела твердое тело — раствор, где такие измерения невозможны. Следует отметить, что П. а. обычно изменяется антибатно с растворимостью вещества, вследствие чего оно легче адсорбируется из того растворителя, в к-ром менее растворимо. Если взаимодействие поверхности твердого тела с адсорбирующимся веществом имеет хемосорбционный характер и сопровождается образованием необратимо закрепленного поверхностного слоя, П. а. резко возрастает.

Лит.: Ребиндер П. А., Конспект общего курса коллоидной химии, М., 1950; Таубман А. Б., Бурштейн С. И., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 5, 539; Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952, с. 33; Таубман А. В., Венстрем Е. К., в кн.: Труды 3 Всес. конфер. по коллоидн. химии, М., 1956; Дубинин М. М., Физико-химические основы сорбционной техники, М., 1932.

А. Б. Таубман.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ — энергия, необходимая для образования единицы новой поверхности. Количественно П. э. может быть определена из общего выражения для внутренней энергии системы: $U = F + TS$. В применении к процессу образования новой поверхности U — П. э., F — поверхностное натяжение (обознач. σ) и TS — тепловой эффект процесса. Т. к. $S = \frac{\partial F}{\partial T}$, то *Гиббса — Гельмгольца уравнение* для данного процесса запишется так: $U = \sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}$. Поверхностное натяжение твердых и жидких тел уменьшается с ростом темп-ры, откуда следует, что П. э. всегда превосходит величину поверхностного натяжения. Напр., для воды $-\frac{\partial\sigma}{\partial T} \approx 0{,}152$ *эрг/см²·град* и, следовательно, П. э. 1 *см²* воды при 273° К будет: $U = 75{,}8 + 273 \cdot 0{,}152 = 117$ *эрг*.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА — вещества, способные адсорбироваться на поверхно-

стях раздела фаз и понижать вследствие этого их поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В водных р-рах этой способностью в той или иной степени обладает большинство органич. соединений, молекулы к-рых имеют дифильное строение, т. е. содержат наряду с полярными (функциональными) гидрофильными группами также углеводородные радикалы. Однако, в более узком, обычно принятом, смысле слова к П.-а. в. относят те из органич. веществ, к-рые обнаруживают особенно резко выраженную способность к адсорбции из той или иной среды (обычно из водных р-ров) на границах жидкость—воздух (пар), жидкость 1 — жидкость 2 или жидкость — твердое тело.

Т. к. адсорбционная способность органич. веществ растет с длиной углеводородных цепей молекул, то к типичным, особенно эффективным, П.-а. в. относятся более высокие члены гомологич. рядов, содержащие 12—18 атомов углерода в молекулах (гомологи C_{12}—C_{18}). Работа адсорбции таких длинноцепочечных соединений достаточно велика, чтобы при соответствующей небольшой концентрации водного р-ра (тем меньшей, чем длиннее цепь) его поверхностное натяжение резко снизилось [напр., на границе водный р-р — воздух при $t=20°$ с 72,8 *эрг/см²* до ~28—30 *эрг/см²* или на границе водный р-р — углеводород с ~50 *эрг/см²* (предельные углеводороды) или с ~35 *эрг/см²* (ароматич. углеводороды) до значений в несколько, а иногда и до десятых долей *эрг/см²*].

Наибольшую эффективность действия П.-а. в. обнаруживают при такой молекулярной структуре, когда в ней сбалансировано влияние свойств полярных групп, с одной стороны, и неполярных цепей — с другой, т. е. когда они обладают оптимальным олеогидрофильным балансом. Однако для большой группы П.-а.в., молекулярно-растворимых в воде, — карбоновых кислот, аминов и спиртов жирного ряда, многих ароматич. соединений и др.— эффективность действия сильно ограничена малой растворимостью, быстро убывающей с удлинением цепей молекул. Гомологи жирного ряда C_{14} и выше уже совершенно нерастворимы в воде, средние же гомологи относительно мало активны. Поэтому П.-а. в. такого типа чаще используются в неводных (масляных) средах, в к-рых растворяются в значительной концентрации и высшие гомологи.

Другую, особенно многочисленную и наиболее важную группу П.-а. в. с высокой поверхностной активностью и большим разнообразием поверхностных свойств составляют органич. соединения, водные р-ры к-рых имеют коллоидный характер. Типичный представитель их — жировое мыло — смесь солей (обычно натриевых) жирных кислот C_{12}—C_{18}. Эти соли диссоциируют в водных р-рах, так что носителем их активности являются длинноцепочечные ионы. Наличие в молекулах ионизированных, резко гидрофильных групп сильно повышает (по сравнению с соответствующими кислотами) растворимость мыл, что позволяет получать их растворы в значительно более высоких концентрациях. В таких растворах, начиная с нек-рой, так наз. критической концентрации мицеллообразования, П.-а. в. существуют частично уже не в виде изолированных молекул (ионов), а в форме находящихся с ними в равновесии больших агрегатов — мицелл, наличие к-рых сообщает растворам коллоидные свойства. Такими же структурой и свойствами обладают синтетич. П.-а. в. — полноценные аналоги естественных жировых мыл. Эти синтетич. мыла составляют две группы П.-а. в. Первая из них — ионогенные, диссоциирующие в водных р-рах соединения, к-рые по характеру образующихся при этом длинноцепочечных ионов можно, в свою очередь, разделить на две подгруппы: а) анионоактивные и б) катионоактивные вещества. Вторая группа — неионогенные, недиссоциирующие в растворах соединения, обладающие значительной растворимостью в воде, вследствие того, что их молекулы содержат несколько полярных групп.

К синтетич. анионактивным веществам относятся, кроме мыл карбоновых кислот, соединения, в к-рых алкильный (R) или арильный (C_6H_5, $C_{10}H_8$) радикалы соединены с полярными группами: SO_3^-, Na^+ (алкилсульфонаты RSO_3Na, алкиларилсульфонаты $RC_6H_5SO_3Na$) или OSO_3—Na^+ (алкилсульфаты RSO_4Na). Более сложные по строению П.-а. в. содержат в цепи дополнительные полярные группы, напр. карбамидную ($R\cdot CONH\cdot C_6H_5SO_3Na$), сложноэфирную ($R\cdot COO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3Na$) и др. Отдельные представители этой группы П.-а. в. могут различаться также величиной алкильных радикалов, степенью их разветвленности, положением полярной группы в молекуле и т. д.

Являясь сильными органич. электролитами, практически полностью диссоциирующими в водных р-рах, синтетич. анионактивные вещества, в отличие от обычных мыл, мало чувствительны к действию электролитов — солей жесткости воды, и к влиянию pH и обладают гораздо большим разнообразием в свойствах, легко осуществляемым в условиях направленного синтеза. Поэтому синтетич. П.-а. в. являются не заменителями (хотя бы и полноценными) обычного мыла, а самостоятельными мылоподобными соединениями, имеющими большие преимущества по сравнению с ними в технологич. отношении.

Между составом и коллоидно-химическими свойствами П.-а. в. существует определенная зависимость. Так, хотя все П.-а. в. обладают смачивающей способностью, наиболее эффективны из них те соединения, к-рые имеют средний по величине молекулярный вес (гомологи C_{10}—C_{12}) и в молекулах к-рых полярные группы находятся в середине, т. е. соединения с разветвленной структурой. Наоборот, наиболее значительную стабилизующую способность по отношению к дисперсным системам — эмульсиям, пенам и др.—и наиболее сильное *моющее действие* обнаруживают более высокие гомологи с прямолинейными цепями.

К катионактивным веществам относятся диссоциирующие в водных р-рах соли длинноцепочечных алифатич. первичных, вторичных и третичных аминов ($RNH_2H^+Cl^-$, $R_2NHH^+Cl^-$ и $R_1R_2R_3NH^+Cl^-$), четвертичные аммониевые основания типа $R_1R_2R_2R_4N^+Cl^-$ и соли алкилпиридиния $RN\langle\bigcirc\rangle^+Cl^-$, в к-рых вместо хлор-иона могут быть Br^-, SO_3^-, ацетат и другие анионы. Соединения с дополнительными полярными группами имеют такой состав: $RCONHCH_2CH_2N(CH_3)_4SO_4^-$, $RCO(NHCH_2CH_2)_nNH_2$ и т. п. В группе неионогенных поверхностно-активных веществ наибольшее значение имеют продукты оксиэтилирования (полиоксиэтилированные эфиры) длинноцепочечных жирных кислот, спиртов, аминов, алкилфенолов, напр. соединения такого состава:

$$R\cdot COO(C_2H_4O)_nH,\quad RCH_2O(C_2H_4O)_nH,\quad RC_6H_5O(C_2H_4O)_nOH.$$

К этим же веществам относятся простые и сложные эфиры многоатомных спиртов (сахара-сорбит, ксилит, пентаэритрит и др.) и длинноцепочечных жирных кислот.

Особую группу среди неионогенных П.-а. в. составляют защитные коллоиды, обладающие сильной стабилизующей способностью. К ним относятся высокомолекулярные соединения, напр. производные целлулозы (метил- и карбоксиметилцеллулоза), сапонины (глюкозиды), лигносульфоновые кислоты, соли альгиновой кислоты и др. Благодаря своеобразным

полуколлоидным свойствам мылоподобных П.-а. в. их ориентированные адсорбционные слои, образующиеся на поверхностях раздела с другими фазами в виде мономолекулярных, но вместе с тем значительной толщины (~15—25 Å) пленок, способны резко изменять молекулярные свойства поверхности раздела и характер межфазных молекулярных взаимодействий. Действительно, ориентация адсорбированных молекул наружу полярными группами приводит к гидрофилизации поверхности и сближению ее свойств с водной фазой. Ориентация наружу углеводородными цепями, наоборот, вызывает гидрофобизацию поверхности. Это позволяет, подбирая соответствующим образом П.-а. в. и учитывая природу среды, регулировать характер и интенсивность влияния П.-а. в. на свойства различных систем.

Все указанные, резко выраженные поверхностные свойства растворов П.-а. в. определяют их технологич. свойства и прежде всего способность изменять смачиваемость водой твердых тел и устойчивость дисперсных систем — эмульсий, пен и суспензий. Как следствие этого, мылоподобные поверхностно-активные вещества обладают способностью отмывать загрязнения с твердых поверхностей, т. е. моющим действием. Области применения П.-а. в. в виде малых добавок исключительно многообразны. Они используются: в текстильной промышленности (смачиватели, эгализаторы при крашении, основные компоненты моющих средств), в сельском хозяйстве (стабилизаторы водных дисперсий пестицидов, смачиватели), в технологии добычи и переработки нефти (деэмульгаторы нефтяных эмульсий, добавки для увеличения нефтеотдачи), при флотационном обогащении руд (флотореагенты), в горном деле (понизители твердости, добавки к глинистым растворам при бурении), в производстве бетона и строительных материалов (пластификаторы цементных растворов), в металлообрабатывающей промышленности (добавки к смазочно-охлаждающим жидкостям), в технологии переработки полимерных материалов (гидрофобизаторы пигментов лакокрасочных систем и наполнителей резин), а также во многих других областях технологии для получения высокоустойчивых технически важных дисперсных систем — эмульсий, пен, суспензий, структурированных смазок и т. д.

Лит.: Шварц А., Перри Д., Поверхностно-активные вещества..., пер. с англ., М., 1953; Шварц А., Перри Д., Берч Д., Поверхностно-активные вещества и моющие средства, пер. с англ., М., 1960; Клейтон В., Эмульсии, пер. с англ., М., 1950; Ребиндер П. А., Поверхностно-активные вещества, М., 1961; Неволин Ф. В., Синтетические моющие средства, М., 1957; Ледерер Э. Л., Коллоидная химия мыл, пер. с нем., т. 1, М., 1934. *А. Б. Таубман.*

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ — работа образования единицы новой поверхности (свободная энергия единицы поверхности), или, что то же, сила, действующая на поверхности (касательная к ней) и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при заданном объеме. П. н. измеряется либо в *эрг/см*^{2}, либо в *дин/см*, в соответствии с определением. Является важной физико-химич. характеристикой твердых и жидких тел. У жидкостей в связи с наличием текучести П. н. приводит к наглядным эффектам и легко измеримо, тогда как у твердых тел определяется с большими трудностями и, как правило, косвенными методами. Т. к. наименьшей поверхностью при заданном объеме обладает шар, то жидкость в отсутствии внешних сил под действием своего П. н. принимает форму шара, что можно обнаружить (в отсутствии смачивания) на малых каплях, для к-рых сила тяжести меньше П. н. (ртуть на стекле). Собственная шарообразная форма жидкости может быть реализована также и в сравнительно больших объемах в тех случаях, когда одна жидкость взвешена в другой, весьма близкой к ней по плотности, но в отсутствии растворения (опыт Плато).

П. н. зависит от темп-ры, природы граничных сред и растворенных примесей. С ростом темп-ры П. н. жидкости уменьшается и при критич. темп-ре обращается в нуль. Наличие в окружающей среде поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на поверхности данной жидкости, резко уменьшает ее П. н. Растворенные в жидкости вещества способны как понижать, так и несколько повышать ее П. н. Так, органич. спирты и кислоты, растворенные в воде, значительно снижают ее П. н., тогда как электролиты, как правило, слегка повышают его.

Существует много разнообразных методов измерения П. н. жидкостей: метод поднятия жидкости в капилляре, отрыва кольца, отрыва капель, продавливания воздушного пузырька через поверхность и т.д. Для твердых тел можно указать метод нулевой ползучести. Теория этих методов достаточно подробно разработана.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ — совокупность явлений, связанных с особенностями поверхностей раздела, т. е. поверхностных слоев между соприкасающимися фазами. П. я. обусловлены наличием у молекул, образующих поверхностный слой, избытка свободной энергии, особенностями структуры поверхностного слоя (ориентации в нем молекул) и его составом.

П. я., к-рые могут быть названы физическими, связаны с избытком свободной энергии в поверхностном слое, с наличием *поверхностного натяжения* вследствие некомпенсированности молекулярных сил сцепления, действующих на молекулы поверхностного слоя. К этой группе П. я. относятся: образование равновесных форм кристаллов при их росте, соответствующих минимуму свободной энергии при постоянстве объема; шарообразная форма капель и пузырей, отвечающая условию минимума поверхности при заданном объеме; *коалесценция* — слияние капелек или пузырьков в эмульсиях, туманах и пенах; *коагуляция* — агрегирование частиц дисперсной фазы и структурообразование в дисперсных системах, т. е. сцепление частиц в пространственные структуры — каркасы; *смачивание* и прилипание, всегда связанные с уменьшением поверхностной энергии. Сложные формы жидких поверхностей раздела, возникающие при совместном действии молекулярных сил (поверхностного натяжения и смачивания) и внешних сил (силы тяжести), рассматриваются теорией капиллярности (см. *Капиллярные явления*), связанной с общей теорией П. я. Из условия минимума свободной поверхностной энергии кристалла, различные грани к-рого (совместимые с данным типом кристаллич. решетки) имеют разные поверхностные натяжения, выводятся математически все возможные формы кристаллич. многогранников, изучаемые в кристаллографии.

Вблизи критич. темп-ры в системе жидкость — пар или в системе из двух взаимно растворяющихся жидкостей поверхностное натяжение настолько мало, что самопроизвольно (за счет энергии теплового движения) происходит образование высокодисперсных (коллоидных) систем (критич. *эмульсии* и туманов). В отличие от обычных, критич. эмульсии и туманы являются обратимыми (лиофильными) коллоидными системами, термодинамически равновесными.

П. я. в твердых телах возникают прежде всего на внешней поверхности тела. Таковы — сцепление (*когезия*), прилипание (*адгезия*), *смачивание* и трение. П. я. имеют место и на внутренних поверхностях, развивающихся на основе дефектов (слабых мест) кристаллич. решетки, образующихся в процессах деформирования и разрушения твердых тел. Всякое разрушение твердого тела, связанное с преодолением его прочно-

сти, по существу, связано с П. я., т. к. выражается в образовании новой поверхности разрыва. Характерными П. я. надо считать *диспергирование* (измельчение, распыление) твердых тел и жидкостей, т. е. механич. разрушение с образованием сильно развитой поверхности множества мелких частиц или капелек. Образование новой фазы в первоначально однородной метастабильной среде, т. е. возникновение и развитие зародышей новой фазы, также относится к П. я. С этим связано и возрастание давления пара или растворимости малых капелек и кристалликов с уменьшением их размеров в соответствии с законом Кельвина. Поэтому полидисперсные системы термодинамически неустойчивы: частицы малых размеров испаряются (растворяются), образуя пар или раствор, пересыщенный по отношению к крупным частицам, к-рые при этом растут. Такая изотермическая (капиллярная) перегонка лежит в основе выпадения атмосферных осадков — укрупнения капель в облаках. К этой группе П. я. относится и капиллярная конденсация пара — как причина сорбции — заполнения открытых пор сорбентов конденсирующейся жидкостью: на выгнутых менисках жидкости в смачиваемых ею узких порах (капиллярах) давление насыщенного пара ниже, чем на плоской поверхности жидкости при той же темп-ре. Собирательная рекристаллизация в твердых телах также относится к П. я.; она выражается в объединении соприкасающихся мелких зерен — кристаллитов поликристаллич. твердого тела в более крупные зерна, и в пределе, в монокристалл при достаточно высокой темп-ре, обеспечивающей высокую диффузионную подвижность атомов.

П. я., к-рые могут быть названы **химическими**, связаны прежде всего с *адсорбцией*, т. е. с изменением химич. состава поверхностного слоя концентрированием в нем *поверхностно-активного вещества*, что сопровождается понижением свободной поверхностной энергии. К этой группе П. я. примыкают различные случаи химич. адсорбции (хемосорбции), переходящей в поверхностные химич. реакции с образованием поверхностного химич. соединения в виде слоя иногда значительной толщины. Сюда относятся и различные топохимические процессы, часто выражающиеся в развитии новой фазы на твердых поверхностях: образование металлич. зеркал на поверхностях при восстановлении металла из раствора его соли, образование накипи на стенках и др. Во всех этих случаях П. я. благоприятствуют образованию зародышей новой фазы на поверхностях раздела. П. я. этой группы связаны также с образованием тончайших адсорбционных слоев (покрытий) — в пределе мономолекулярных слоев ориентированных молекул — и используются как эффективный метод изменения молекулярно-поверхностных свойств данной фазы, напр. твердого тела. При этом поверхность тела может становиться гидрофобной, если ранее она была гидрофильной, или наоборот, что приводит к изменению условий смачивания, прилипания и вообще физико-химич. взаимодействия тела с другими телами и с окружающей средой.

Адсорбционные слои могут повышать устойчивость жидких пленок и *пен* и вызывать гашение капиллярных волн вследствие возникновения местных разностей поверхностного натяжения или поверхностного давления. К П. я. относятся и электрич. явления в поверхностных слоях, связанные с распределением в них электрич. зарядов, и возникновение скачков потенциала в поверхностях раздела фаз. Эти П. я. в значительной степени связаны с адсорбцией ионов и дипольных молекул. К ним относятся электрокапиллярные и электрокинетич. явления и ряд *электродных процессов*. Они изучаются электрохимией П. я.

Очень велика роль П. я. в кинетике гетерогенных физико-химич. и химич. процессов с участием обеих граничащих фаз и в кинетике химич. реакций (см. *Кинетика химическая*). Таковы процессы *катализа гетерогенного*, а также адсорбционного замедления гетерогенных процессов, напр. замедления (практич. прекращения) коррозии под действием адсорбционных слоев *ингибиторов* — веществ, растворенных в окружающей среде, или под действием пассивирующих (защитных) пленок — тонких прочных и сплошных пленок окислов и др. поверхностных химич. соединений на поверхности металла. Таковы же явления адсорбционного «отравления» катализаторов.

Особенно ярко выражены П. я. замедления процессов обмена — перехода вещества из одной фазы в другую (испарения, растворения, кристаллизации — роста кристаллов новой фазы)—под влиянием адсорбционных слоев. Так, монослои поверхностно-активного вещества — цетилового спирта, на поверхности воды могут значительно замедлять испарение воды из водоемов. На обычных же поверхностях раздела П. я. определяют скорость процессов межфазного обмена. П. я. определяют основные свойства дисперсных систем.

П. я. определяют долговечность материалов и конструкций. Изучение П. я. позволяет управлять многими основными свойствами материалов с помощью адсорбирующихся добавок, образующих мономолекулярные слои на поверхностях раздела.

Лит.: Адам Н. К., Физика и химия поверхностей, пер. с англ., М.—Л., 1947; Гиббс Дж. В., Термодинамические работы, пер. с англ., М.—Л., 1950; Громека И. С., Очерк истории капиллярных явлений. Собр. соч., М., 1952, с. 27; Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, М., 1954; его же, Поверхностная энергия твердых тел, М., 1954; Ребиндер П. А. [и др.], Физико-химия флотационных процессов, М.—Л.— Свердловск, 1933; Левич В. Г., Физико-химическая гидродинамика, М., 1952; Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Клейтон В., Эмульсии. Их теория и технические применения, пер. с англ., М., 1950; Шварц А. и Перри Дж., Поверхностно-активные вещества, их химия и технические применения, пер. с англ., М., 1953; Райдил Э. К., Химия поверхностных явлений, пер. с англ., Л.,1936; Лихтман В. И., Щукин Е. Д. и Ребиндер П. А., Физико-химическая механика металлов, М., 1962; Марселен А., Поверхностные растворы, пер. с франц., М.—Л., 1936.

П. А. Ребиндер.

ПОВОРОТНЫЕ ИЗОМЕРЫ — см. *Конформационный анализ.*

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА — ослабление светового потока при прохождении через среду вследствие перехода световой энергии во внутреннюю энергию вещества — энергию возбуждения атомов и молекул, кристаллич. решетки и т. д. П. с. является функцией от его длины волны и эта зависимость определяет спектр поглощения среды. Для молекул и кристаллов П. с. в ультрафиолетовой и видимой частях спектра обычно связано с возбуждением электронных уровней энергии, а П. с. в инфракрасной части спектра — с возбуждением колебательных уровней энергии (см. *Молекулярные спектры*).

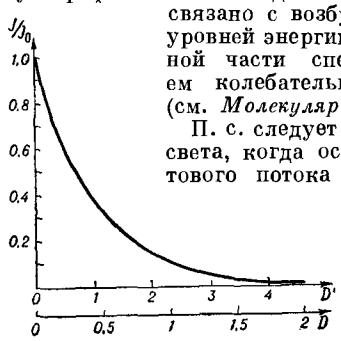


Рис. 1. Убывание интенсивности света в поглощающем слое. $D = kl$ — оптическая плотность в десятичных логарифмах, $D' = k'l$ — оптическая плотность в натуральных логарифмах.

П. с. следует отличать от рассеяния света, когда ослабление прямого светового потока через среду происходит вследствие изменения направления распространения части этого потока. Общие законы П. с. имеют простой вид для монохроматич. света. Бесконечно тонкий слой поглощает долю энергии входящего в него параллельного пучка света с длиной

волны λ, пропорциональную толщине слоя dl:

$$\frac{dI}{I} = -k'dl \qquad (1)$$

где I — интенсивность светового потока, а dI — ее уменьшение вследствие П. с., $k'_\lambda = k'$ — коэфф., характеризующий П. с. в данной среде и зависящий от ее свойств (в дальнейшем индекс λ опускается); он в широких пределах не зависит от интенсивности светового потока, только при очень больших ее значениях k' перестает быть постоянным и наблюдается зависимость k' от I (нелинейность поглощения — dI перестает быть пропорциональным I). Это, в частности, имеет место для оптических квантовых генераторов. Интегрирование (1) дает интенсивность светового потока, прошедшего через слой толщины l:

$$I = I_0 e^{-k'l} = I_0 \cdot 10^{-kl} \qquad (2)$$

где I_0 — интенсивность первоначального потока; k и k' связаны соотношением $k = 0{,}4343k'$, $k' = 2{,}303\ k$. Убывание I, согласно экспоненциальному закону (2) (см. рис. 1), характерно для поглощения монохроматич. света. Для немонохроматич. света (1) остается справедливым, но закон (2), определяющий поглощение монохроматич. света слоем конечной толщины, вообще говоря, уже не имеет места. Закон (2) можно записать в виде

$$D' = \ln\frac{I_0}{I} = k'l \quad \text{или}$$

$$D = \lg\frac{I_0}{I} = kl \qquad (3)$$

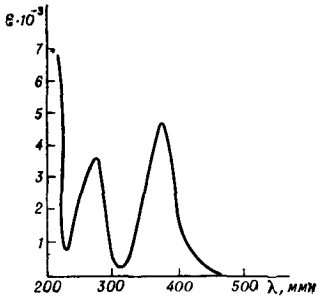


Рис. 2. Спектр поглощения раствора хромата калия.

Этот закон был открыт П. Бугером в 1729 и детально изучен И. Ламбертом в 1760. Величину D (или D') называют оптической плотностью (иногда погашением, или экстинцией). Она связана соотношением $D = \lg\frac{1}{T} = -\lg T$ с коэффициентом пропускания $T = I/I_0$, к-рый измеряется экспериментально.

Закон Бугера—Ламберта, ф-лы (2) и (3), справедлив для всех поглощающих сред. Когда поглощение обусловлено частицами, концентрацию C к-рых можно изменять (молекулы газа при разных давлениях, молекулы растворенного вещества, примесные центры в кристалле), то, согласно закону, установленному А. Бэром в 1854, поглощение пропорционально концентрации: $k = \varepsilon C$ (или $k' = \varepsilon' C$), где ε (или $\varepsilon' = 2{,}303\varepsilon$) — постоянный коэфф., оптическая плотность

$$D = \lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \quad (\text{или}$$

$$D' = \ln\frac{I_0}{I} = \varepsilon' Cl) \quad (4)$$

и остается постоянной, если сохраняется произведение концентрации на толщину поглощающего слоя, $C_1 l_1 = C_2 l_2 = \text{const}$.

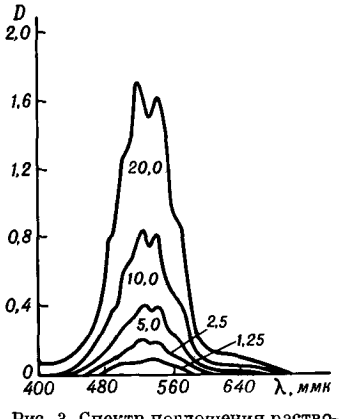


Рис. 3. Спектр поглощения раствора перманганата налия. Цифры на кривых обозначают концентрацию $KMnO_4$ в *мг/мл*.

Закон Бэра справедлив лишь в том случае, если поглощающие свет частицы не подвергаются диссоциации или другим изменениям химич. состава (ассоциации, гидролизу и т. д.), приводящим к изменениям числа центров, поглощающих свет.

При справедливости закона Бэра ф-ла (2) принимает вид

$$I = I_0 e^{-\varepsilon' Cl} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \qquad (5)$$

Ф-лы (5) и (4) выражают закон Бугера — Ламберта — Бэра, на к-ром основаны абсорбционные спектрофотометрич. методы химич. анализа (см. *Спектрофотометрия*). Постоянные k и ε характеризуют поглощение вещества: k — отнесенные к единице толщины поглощающего слоя [см. (3)], ε — отнесенное к единице толщины и к единице концентрации [см. (4)]. Часто k наз. коэффициентом поглощения (или погашения), а ε — удельным коэффициентом поглощения. При исследованиях поглощения вещества в р-ре концентрацию C обычно выражают в *г·моль/л*, а толщину слоя l в *см* и ε соответственно называют молярным коэффициентом погашения.

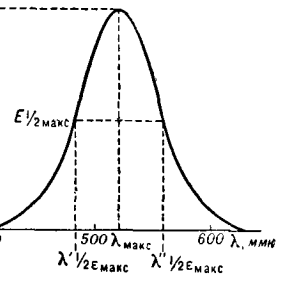


Рис. 5. Кривая поглощения окрашенного раствора $\lambda''_{1/2}\varepsilon_{макс.} - \lambda'_{1/2}\varepsilon_{макс.}$ характеризует ширину полосы поглощения.

В зависимости от того, применяются ли десятичные или натуральные логарифмы в ф-лах (3) и (4), говорят о «десятичных» или «натуральных» величинах оптической плотности, коэфф. поглощения и удельного коэфф. поглощения. Согласно ГОСТ, по физич. оптике для натуральных величин буквенное обозначение снабжают штрихом. Вместо термина «коэфф. поглощения», согласно ГОСТ, применяется термин «показатель поглощения», а «коэфф. поглощения» называют долю светового потока, поглощенную данным телом: $\alpha = (I_0 - I)/I_0$, где I_0 — интенсивность падающего потока, а I — интенсивность прошедшего потока, при этом пренебрегается рассеянием и $\alpha = 1 - T$, где T — коэфф. пропускания.

Значение молярного коэфф. погашения ε для различных веществ колеблется в довольно широких пределах, от единиц (напр., для хлоридов редкоземельных элементов) до сотен тысяч (напр., для различных красителей, дитизонатов металлов и др.).

Для полной характеристики поглощения света веществом надо знать зависимость постоянных k и ε от длины волны — спектральные кривые П. с. или кривые абсорбции, определяющие спектр поглощения вещества. На рис. 2—4 приведены соответствующие кривые для р-ров хромата калия, перманганата калия и сульфата меди. Отдельную полосу поглощения можно характеризовать ее полушириной — разностью длин волн, соответствующих уменьшению поглощения воды по сравнению с минимумом поглощения (рис. 5). Вещества, р-ры к-рых имеют одну узкую полосу поглощения в видимой области спектра, очень удобно применять для колориметрического анализа (см. *Колориметрия*).

Лит.: Бугер П., Оптический трактат о градации света, пер. [с франц., М.], 1950; Абсорбционная спектроскопия. Сб. статей, пер. с англ., под ред. Э. В. Шпольского, М., 1953; Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ. М.—Л., 1951; Гиллем А., Штерн Е., Электронные спектры поглощения органических соединений, пер. с

англ., М., 1957; Шишловский А. А., Прикладная физическая оптика, М., 1961; Методы спектрального анализа, под ред. В. Л. Левшина, [М.], 1962.

А. Т. Пилипенко, М. А. Ельяшевич.

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ — скорость движения ионов вдоль поля, напряженность к-рого равна 1 *в/см*. Если средняя скорость v иона вдоль поля пропорциональна напряженности E, то $v = uE$, где u — подвижность иона.

Понятие подвижности иона в газе вполне обосновано лишь при относительно высоких давлениях газа (1—10 *мм рт. ст.*) и малой напряженности поля (нет автоионизации); когда прямая пропорциональность между v и E нарушается, понятие П. и. становится весьма условным. П. и. в газе может быть определена из теории Ланжевена. В теории предполагается, что энергия поступательного движения ионов вдоль поля мала по сравнению с энергией теплового движения, а столкновения частиц происходят как соударения упругих шаров. По этой теории П. и. убывает с ростом массы иона и давления газа. Более строгая теория, данная также Ланжевеном, учитывает поляризационные силы, действующие между ионами и нейтральными молекулами, и объясняет рост П. и. с уменьшением диэлектрич. проницаемости газа, в к-ром происходит движение ионов. При движении ионов в сильных полях и при малых давлениях газа теория П. и. должна учитывать неупругие столкновения, образование и распад отрицательных ионов, а для положительных ионов — эстафетный перенос заряда (перезарядка), к-рый состоит в передаче заряда иона молекуле при столкновении. Последний процесс особенно существен при движении в газе его собственных ионов. Изучение П. и. весьма существенно для понимания процессов, происходящих при электрич. разрядах в газе.

В электрохимии вместо П. и. пользуются величиной предельной электропроводности иона $\lambda = Fu$, где F — число Фарадея, а u — подвижность данного иона. Для р-ра электролита в целом эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме предельных электропроводностей катиона и аниона.

Это соотношение носит название закона независимого движения ионов Кольрауша (см. *Кольрауша закон*). Для различных растворителей П. и. растет с темп-рой и уменьшается с возрастанием вязкости. Это позволяет приближенно выразить движение ионов как движение шариков разного диаметра в ламинарном потоке. Диаметр движущихся ионов зависит от размеров их сольватной оболочки (см. *Сольватация*). Чем сильнее сольватирован ион, тем больше его диаметр и тем меньше его подвижность. П. и., за исключением иона водорода и гидроксила, в водных р-рах в среднем составляет $5 \cdot 10^{-4}$ *см/сек*. Ионы водорода и гидроксила имеют в водных р-рах аномально большую подвижность, к-рую связывают с движением по своеобразному эстафетному механизму, представляющему собой сочетание вращения молекулы воды с переходом протона на соседнюю молекулу; предложены и другие объяснения аномальной П. и.

Значения предельных электропроводностей ионов могут быть получены по закону Кольрауша. Однако наиболее совершенным является метод их вычисления с помощью чисел *переноса энергии* (см. *Электропроводность электролита*).

Применение ионных электропроводностей связано с использованием закона Кольрауша, когда эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении не может быть получена из опытных данных. Чаще всего это применяется для слабых электролитов и малорастворимых солей, когда экстраполяция на эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении весьма ненадежна.

Лит.: Глесстон С., Введение в электрохимию, пер. с англ., М., 1951; Капцов Н. А., Электрические явления в газах и вакууме, 2 изд., М.—Л., 1950. *Л. И. Богуславский.*

ПОДОБИЯ ТЕОРИЯ — учение о методах количественного исследования, основанных на применении особого рода переменных комплексной структуры. Согласно П. т., каждая задача должна рассматриваться в своих, характерных для нее переменных. Такими переменными являются безразмерные степенные выражения, составленные из величин, существенных для исследуемой задачи. В П. т. дается обоснование этой идеи, излагается техника построения характерных переменных и показываются способы их применения.

Важная роль П. т. как орудия количественного исследования обусловлена сложностью физич. природы процессов, являющихся предметом изучения. Каждый из процессов развивается под воздействием большого числа факторов, влияние к-рых должно быть отражено в характеризующих его зависимостях. Конкретно это проявляется в том, что ур-ния, определяющие закономерности процесса, содержат большое число аргументов. Множественность аргументов сильно затрудняет исследование и в значительной мере понижает эффективность таких средств анализа, как численные методы решения и эксперимент.

Основная идея П. т. заключается в том, что параметры, т. е. величины, характеризующие влияние конкретной физич. обстановки процесса на его развитие и задаваемые по условию задачи (размеры системы, физич. константы, режимные параметры), надо вводить в решение не порознь, а в виде определенных совокупностей (комплексов), т. к. для развития процесса существенно не влияние каждого из параметров в отдельности, а их взаимодействие. Этим достигается существенное уменьшение числа аргументов. Вместе с тем в самой структуре комплексов отражаются важные свойства процесса.

Для определения вида комплексов могут быть применены два различных метода. Если известны основные ур-ния (т. е. ур-ния, определяющие исследуемый процесс), то комплексы могут быть найдены посредством весьма простой обработки этих ур-ний. Если ур-ния неизвестны, то приходится избрать более сложный путь, основанный на анализе размерностей.

Обработка ур-ния, выполняемая для получения комплексов, практически сводится к следующему: 1) однородные операторы (т. е. суммы, отдельные слагаемые к-рых представляют собой производные одного и того же порядка и отличаются только входящими в их состав различными координатными осями или различными составляющими одного и того же вектора) попарно соединяются в виде отношений; 2) в числителе и знаменателе этих отношений сохраняется по одному слагаемому; 3) уничтожаются все символы дифференцирования; 4) выполняются алгебраич. действия. В результате такой процедуры получается простое степенное выражение (степенной комплекс) нулевой размерности. Именно эти степенные комплексы должны быть введены в конечные уравнения. Переменные, входящие в конечные ур-ния, также приводятся к безразмерной форме путем деления текущих значений на значения, заданные по условию (параметрич. значения). Таким образом, согласно П. т., решение всегда должно быть представлено в виде уравнения типа:

$$\frac{U}{U_0} = F\left(\frac{x}{x_0}, \frac{y}{y_0}, \frac{z}{z_0}, \ldots, \pi_1, \pi_2, \ldots\right)$$

где U — искомая переменная; $x, y, z, \ldots$ — независимые переменные; $U_0, x_0, y_0, z_0, \ldots$ — параметры; π_1, π_2 — степенные комплексы, составленные из параметров.

Существенная особенность ур-ний, получаемых с применением П. т., состоит в том, что переменные входят в них только в относительной форме, а параметры — в виде безразмерных степенных комплексов. Численные значения комплексов должны быть определены условием задачи, но каждое данное значение комплекса может быть получено бесчисленным множеством способов, как комбинация самых различных сомножителей. Следовательно, приведенное выше

ур-ние, к-рое в относительных величинах представляет собой одно определенное решение, в действительности (т. е. в абс. величинах) содержит в себе бесчисленное множество решений. Каждому из этих решений отвечает конкретное явление. Таким образом, ур-нием определяется бесчисленное множество различных, но близких по своим свойствам явлений, т. к. все их количественные характеристики в относительном представлении тождественны. Очевидно, отдельные явления различаются между собой только значениями параметров (x_0, y_0, z_0 ,...), к-рые служат для построения относительных переменных; поэтому все явления можно рассматривать как одно явление, данное в различных масштабах. Такое соответствие между явлениями наз. физическим подобием.

Из сказанного следует, что численные значения комплексов являются единственным количественным отличительным признаком группы. Поэтому равенство между собой значений критериев есть единственное количественное условие подобия явлений. Могут существовать другие условия, к-рые, однако, не имеют количественного содержания и поэтому не находят отражения в ур-ниях, напр. тождественность конфигурации систем, тождественность законов распределения переменных в начальный момент процесса и на границах системы и др. В этом смысле комплексы служат критериями для суждения о подобии явлений, или коротко критериями подобия. Критерии подобия как аргументы обобщенных ур-ний обладают важным свойством — их можно комбинировать друг с другом и с относительными переменными. Это свойство широко используется в практике применения П. т. Если задача поставлена так, что для какой-либо из переменных условие не дает ни одного параметрич. значения, то невозможно ни представить переменную в относительной форме, ни вычислить комплексы, содержащие эту величину. Однако никаких усложнений из-за этого не возникает, т. к. неизвестная величина всегда может быть исключена путем составления соответствующих комбинаций.

Напр., при исследовании периодически изменяющихся темп-рных полей в твердом теле время t входит в конечное ур-ние в виде относительной переменной t/t_0 и в состав критерия подобия at_0/l^2 (a — коэфф. температуропроводности тела, l — его характерный размер, t_0 — длительность периода). В случае апериодич. процесса t_0 приходится рассматривать как величину неизвестную, т. к. условие задачи не содержит никакой характерной длительности. Поэтому оба выражения соединяются в виде произведения $\frac{t}{t_0}\cdot\frac{at_0}{l^2}=\frac{at}{l^2}$, к-рое уже не включает t_0. Комплекс at/l^2 вводится в конечное решение в качестве безразмерной формы текущего времени. Аналогичным образом при исследовании течения несжимаемой жидкости искомый перепад давления Δp вводится в ур-ние в виде комплекса $\Delta p/\varrho w_0^2$ (ϱ — плотность жидкости, w_0 — заданная по условию скорость ее течения), т. к. характерный перепад давления Δp_0 не определяется условием задачи и должен быть исключен из выражения для относительной переменной $\Delta p/\Delta p_0$ и критерия подобия $\Delta p_0/\varrho w_0^2$.

Общая процедура, применяемая при отсутствии параметрич. значения, сводится к замещению относительной переменной соответствующим критерием подобия, в к-рый, вместо параметра, вводится текущее значение переменной, причем сам критерий исключается из числа аргументов. В противоположном случае, когда условием определяется более чем одно параметрич. значение (напр., диаметр и высота сосуда, скорости двух сред и т. п.), получаются однотипные критерии подобия, различающиеся только по численным значениям параметра. Однако в ур-ние вводится лишь к.-л. один из этих критериев. Остальные путем попарного деления преобразуются в отношения заданных значений параметра (вида $\frac{l_2}{l_1}$, $\frac{t_2}{t_1}$ и т. п.). Эти отношения называются критериями параметрического типа (параметрическими критериями, или симплексами).

Результаты всякого количественного исследования должны быть представлены в форме зависимости, согласно к-рой относительная искомая переменная определяется как функция относительных независимых переменных при критериях подобия в качестве параметров. Этим достигаются существенные преимущества: уменьшается число аргументов и вместе с тем зависимости приобретают обобщенный характер; соотношения, полученные как частный результат исследования нек-рого единичного случая, автоматически распространяются на все другие случаи, ему подобные. Возможны нек-рые изменения основной формы ур-ния в связи с тем, что отдельные переменные приходится вводить в форме безразмерных комплексов, а одноименные параметры — в форме параметрич. критериев. Поэтому обобщенные ур-ния иногда представляют собой зависимости вида:

$$\pi=\Phi(\pi_1, \pi_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots)$$

где π — безразмерная форма искомой переменной; p_1, p_2,... — параметрич. критерии. Вид функций в обобщенных уравнениях строго определяется только как результат аналитич. решения. В случае численного решения или эксперимента обобщенные зависимости представляют собой более или менее удачные аппроксимации. Обычно для удобства расчета применяют степенные аппроксимации, например $\pi=A\pi_1^{n_1}$, $\pi_2^{n_2}\ldots p_1^{m_1}, p_2^{m_2}\ldots$.

П. т. позволяет качественно оценить — на основании анализа физич. обстановки процесса — влияние отдельных критериев. Более глубокий анализ показывает, что каждый критерий подобия является приближенной мерой относительной интенсивности попарно сопоставляемых эффектов, существенных для процессов. Если интенсивность одного из этих эффектов в данных конкретных условиях очень мала и, следовательно, его роль в развитии процесса незначительна, то критерий (к-рый при этом получает весьма большие или весьма малые численные значения) может быть только слабо влияющим аргументом. В предельном случае, когда эффект становится пренебрежимо малым, происходит вырождение критерия и он выпадает из числа аргументов или сливается с др. критериями.

Обобщенные зависимости оказываются очень полезными при исследовании самых различных проблем теоретич. и прикладного характера. Они с успехом применяются при изучении процессов тепло- и массообмена, при решении всевозможных задач механики жидкостей и газов, при анализе многочисленных вопросов, возникающих в электротехнике, теории упругости и др. областях знания. Методы П. т. широко привлекаются для исследования рабочих процессов химич. производств. Разрабатываются основы их применения к теоретич. задачам физич. химии.

Терминология и обозначения. Важнейшие безразмерные комплексы, получившие распространение в современных исследованиях, принято обозначать первыми буквами фамилии ученых, прославившихся своими работами в соответствующей области знания. При этом комплексы называют числами, напр. число Рейнольдса Re, число Прандтля Pr. Если комплекс целиком составлен из параметров (т. е. является критерием подобия), то наряду с термином «число» можно применять также термин «критерий» — критерий Рейнольдса.

Примеры наиболее распространенных обобщенных ур-ний. Температурное поле твердого тела: периодический процесс

$$\frac{\vartheta}{\vartheta_0}=f\left(\frac{t}{t_0}, \frac{x_1}{l}, \frac{x_2}{l}, \frac{x_3}{l}; Fo, Bi\right)$$

непериодический процесс

$$\frac{\vartheta}{\vartheta_0}=f\left(\frac{at}{l^2}, \frac{x_1}{l}, \frac{x_2}{l}, \frac{x_3}{l}, Bi\right)$$

Теплообмен:
при вынужденном движении

$$Nu=f(Re, Pr), \text{ или } St=f(Re, Pr)$$

при свободном движении $Nu=f(Gr, Pr)$.

Гидравлическое сопротивление:

$$Eu=f(Re), \text{ или } \zeta=f(Re)$$

где ϑ — избыточная темп-ра (отсчитываемая от произвольно выбранного нуля, напр. от темп-ры окружающей среды); t — время; x_1, x_2, x_3 — координаты; l — характерный размер; $Fo\equiv\frac{at_0}{l^2}$ — критерий Фурье, a — коэфф. температуропроводности; $Bi\equiv\frac{al}{\lambda_т}$ — критерий Био, α — коэфф. теплоотдачи (заданный по условию параметр), $\lambda_г$ — коэфф. теплопроводности твердого тела; $Nu\equiv\frac{\alpha l}{\lambda_ж}$ — число Нуссельта (безразмерная форма коэфф. теплоотдачи), $\lambda_ж$ — коэфф. теплопроводности жидкости; $Re\equiv\frac{w_0 l}{\nu}$ — критерий Рейнольдса, w_0 — скорость течения жидкости, ν — кинематич. коэффициент вязкости; $Pr\equiv\frac{\nu}{a}$ — критерий Прандтля; $St\equiv\frac{\alpha}{C_p\varrho w_0}$ — число Стантона, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, ϱ — плотность; $Gr\equiv\frac{gl^3}{\nu^2}\beta\Delta T$ — критерий Грасгофа, g — ускорение силы тяжести, β — коэфф. объемного расширения, ΔT — температурный напор (разность темп-р поверхности тела и жидкости); $Eu\equiv\frac{\Delta p}{\varrho w_0^2}$ — число Эйлера (безразмерная форма перепада давления), Δp — перепад давления; $\zeta=\frac{\Delta p}{\frac{1}{2}\varrho w_0^2}\frac{d}{l}$ — коэфф. гидравлич. сопротивления, d — диаметр трубопровода, l — длина трубопровода.

В теории массообмена широко применяются диффузионные аналоги чисел Pr, Bi, Nu и др., напр. $Pr\equiv\frac{\nu}{D}$ (D — коэфф. диффузии).

Одним из важнейших приложений П. т. является моделирование (метод модели) — метод экспериментального исследования, основанный на замещении конкретного объекта эксперимента (образца) другим, ему подобным (моделью). Моделирование применяется в случаях, когда прямое экспериментальное исследование процессов, развивающихся в системе с определенными геометрич. и физич. свойствами при заданных режимных условиях, трудно осуществимо из-за чрезмерно больших (или малых) размеров системы, слишком быстрого (медленного) хода процесса, очень высоких (низких) значений режимных параметров (давления, темп-ры, скорости и т. п.).

Метод модели сообщает всему эксперименту большую гибкость, т. к. условия в модели подчинены только таким ограничениям, к-рые вытекают из требования о подобии обоих явлений. Эти ограничения связывают параметры модели между собой, но не определяют их непосредственно, в то время как для образца условия жестко фиксированы. При постановке опыта по методу модели следует в первую очередь осуществить условия, необходимые и достаточные для того, чтобы воспроизводимое в качестве модели явление было подобно образцу. Эти условия включают в себя, помимо предпосылок, не выражающих количественных ограничений (подобие геометрич. формы и физич. структуры систем, подобие краевых распределений), также чисто количественное требование равенства критериев подобия:

$$\Pi_j''=\Pi_j' \quad (j=1, 2, \ldots, m)$$

где одним штрихом вверху отмечаются величины, относящиеся к образцу, двумя — величины, относящиеся к модели.

Отсюда следует, что из общего числа n параметров, подлежащих осуществлению в опыте, произвольно могут быть выбраны только $(n-m)$ параметров; остальные определяются на основании приведенной выше системы ур-ний. Разность $(n-m)$ есть число степеней свободы, к-рыми располагает экспериментатор. Очевидно, моделирование вообще возможно только при том условии, если $n-m\geqslant 1$. В случае сложных процессов обстановка часто складывается настолько неблагоприятно (большое число ограничительных ур-ний), что моделирование фактически становится невозможным, т. к. в одних случаях не выполняется основное требование $(n-m\geqslant 1)$, в других — попытка удовлетворить все связи одновременно приводит к практически нереализуемым значениям параметров модели. В этих условиях возможно только приближенное моделирование, в основе к-рого лежит идея о допустимости пренебрежения связями, выраженными в критериях, близких к вырождению. Практически во многих случаях пренебрежение отдельными ограничительными условиями не ухудшает заметно результатов эксперимента. Если искажение, обусловленное пренебрежением теми или иными ограничительными требованиями, не превосходит ошибки эксперимента, то приближенное моделирование равноценно точному.

Понятие модели можно существенно расширить, заменив метод модели методом физич. аналогии. Моделью в расширенном смысле может служить любое явление, связанное с образцом тождественностью ур-ний и условий единственности решения, представленных в безразмерной форме. Очень эффективны электрич. аналогии (электротепловая, электрогидродинамическая и др.). Электрич. модели легко компонуются. Требуемые режимные условия реализуются без затруднений. Измерения выполняются просто и с высокой степенью точности.

Лит.: Кирпичев М. В., Теория подобия, М., 1953; Дьяконов Г. К., Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов, М.—Л., 1956; Брайнес Я. М., Подобие и моделирование в химической и нефтехимической технологии, М., 1961; Гухман А. А., Введение в теорию подобия, М., 1963.

А. А. Гухман.

ПОДСМОЛЬНАЯ ВОДА — водный конденсат, образующийся при термич. переработке (газификации и *полукоксовании*) твердых топлив (каменных и бурых углей, горючих сланцев, торфа и древесины); плотность получаемых дегтей (смол) меньше 1. Выход П. в. и концентрация отдельных компонентов в ней зависят гл. обр. от влажности перерабатываемого топлива и выхода пирогенетич. воды, к-рый тем больше, чем выше содержание в исходном топливе кислорода. П. в. сильно различаются по химич. составу растворенных в них веществ (в зависимости от условий процесса термич. переработки, а также от вида и характеристики исходного топлива).

Наиболее сложным химич. составом обладают П. в. полукоксования и газификации битуминозных и особенно молодых топлив. В таблице приведен химич. состав П. в., полученных в различных условиях. В состав П. в. входят азотистые соединения, фенолы, органич. к-ты, сероводород, кетоны (гл. обр. ацетон), т. наз. плотный остаток, представляющий собой комплекс водорастворимых высокомолекулярных соединений. Из азотистых соединений в наибольшем количестве содержится аммиак как в свободном виде, так и в связанном состоянии (в виде солей с углекислым газом, сероводородом и органич. кислотами). Содержание в П. в. аммиака колеблется в широких пределах в зависимости от природы исходного сырья, темп-рных условий процесса и системы очистки газа.

Химический состав подсмольных вод

Топливо	Технологический процесс	Содержание водорастворимых соединений, г/л							pH
		аммиак	фенолы летучие	фенолы нелетучие	жирные к-ты в пересчете на CH_3COOH	сероводород	ацетон	плотный остаток (растворимая смола)	
Торф верховой	Полукоксование в шахтной печи	2,9	3,6	4,8	10,9	следы	0,2	15,0	7,5
Торф низинный (Урал)	Газификация в генераторе с верхней шахтой	13,6	4,5	9,4	32,7	следы	0,14	59,4	7,8
Бурый уголь (Сахалин)	Полукоксование в шахтной печи	0,6	1,9	0,5	0,7	0,1	нет	9,1	8,5
Подмосковный бурый уголь	Газификация под давлением	1,2	3,5	1,5	1,8	4,5	нет	13,2	8,9
Каменный уголь (уссурийский)	Полукоксование в шахтной печи	4,0	4,7	4,9	1,8	0,4	нет	9,0	8,5
Каменный уголь (черемховский)	Полукоксование в шахтной печи	7,0	6,0	8,0	3,0	6,5	нет	13,5	8,6
Прибалтийский сланец	Термич. переработка в туннельной печи	0,3	1,2	9,7	1,0	—	2,4	не опр.	3,5
Древесина (сосна)	Полукоксование	нет	16,1	15,6	51,0	нет	3,0	140,7	реакция кислая

От этих же факторов зависит содержание в П. в. фенолов и соотношение между двухатомными и одноатомными фенолами. При относительно более низких темп-рах разложения твердого топлива образуются по преимуществу двухатомные фенолы, а при высокотемп-рных процессах — одноатомные. В П. в. наряду с фенолами содержатся также органич. к-ты, гл. обр. уксусная и в меньших количествах муравьиная, пропионовая и масляная. Содержание органич. кислот особенно значительно в водах термич. переработки древесины и торфа. П. в. принадлежат к наиболее вредному виду промышленных сточных вод. Попадая в водоемы, они нарушают их кислородный режим, т. к. содержат значительное количество веществ, способных к окислению за счет растворенного в воде кислорода.

Обычно процессы обезвреживания П. в. совмещают с выделением содержащихся в них химич. веществ в виде товарных продуктов (фенолов, уксусной к-ты, аммиака, сернокислого аммония, уксуснокислого кальция и др.). Как правило, завершающим этапом обезвреживания П. в. является их биологич. доочистка в специальных сооружениях.

Лит.: Гойхрах И. М., Пинягин Н. Б., Химия и технология искусственного жидкого топлива, 2 изд., М., 1954; Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа, М.—Л., 1953 (Труды БНИГИ, вып. 5); Раковский В. Е., Общая химическая технология торфа, М.—Л., 1949; Дирихс А., Кубичка Р., Фенолы и основания из углей, пер. с чеш., М., 1958. *А. М. Кунин.*

ПОДСОЛНЕЧНОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

ПОЗИТИВ — фотографич. изображение на прозрачной (диапозитив) или непрозрачной (отпечаток) подложке, в к-ром соотношение яркостей подобно соотношению яркостей соответствующих участков в оригинале (объекте съемки). В большинстве случаев П. получают печатанием с *негативов*, иногда обращением негативного изображения в позитивное, специальным диффузионным процессом при одновременном проявлении негатива и П. в контактируемых слоях, а также путем съемки на специальных светочувствительных материалах, к-рые при проявлении сразу дают позитивное изображение.

Веществами, из к-рых могут состоять позитивные изображения, являются: серебро (в процессах на галогеносеребряных слоях); азокрасители (в *диазотипии*); различные пигменты (в процессах с солями железа и в слоях на хромированных коллоидах); красители — анилиновые (в гидротипии), азометиновые и индоанилиновые (в многослойных материалах с цветным проявлением); смолы и краски (в электрофотографии).

Лит.: Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958. *В. С. Чельцов.*

ПОЗИТИВНЫЙ ПРОЦЕСС — совокупность операций, в результате к-рых с негатива получают фотографич. (позитивное) изображение. П. п. состоит из печатания и фотографич. обработки материала (бумаги, диапозитивных пластинок и др.) или из непосредственной обработки специальных светочувствительных слоев после их экспонирования (прямой позитивный процесс).

При получении *позитивов* с предварительно изготовленных негативов П. п. включает: световую печать (контактную или проекционную), проявление, фиксирование и промывки (промежуточные и окончательную). Кроме этих обязательных стадий, так же как и для негативов, в случае необходимости могут быть проведены ослабление, усиление и тонирование (окрашивание, вирирование) позитивов. Печатание с негативов производят на позитивные фотографич. материалы — кинопленку, диапозитивные материалы, фотобумагу (с проявлением или видимым печатанием).

Для проведения П. п. применяют: различные галогеносеребряные фотографич. материалы (пленки и фотобумаги — черно-белые и цветные); фотобумаги с нанесенными на них слоями: солей окиси железа, коллоидов (желатина, клей, гуммиарабик), содержащих двухромовокислые соли, диазосоединений и соответствующих компонент для сочетания, красителей, неустойчивых к действию света.

К П. п. относится ферропруссиатный, или цианотипный (синепечатный), способ, широко используемый для получения чертежных «синек»: на бумагу наносят соль 3-валентного железа, к-рая в результате действия света восстанавливается. При проявлении р-ром ферроцианида калия на неосвещенных местах образуется позитивное синее изображение объекта печати. Прямое позитивное изображение получают также при диазотипных процессах, основанных на световой неустойчивости диазониевых соединений. Бумагу покрывают стабилизированной смесью диазосоединения и азокомпоненты, при взаимном сочетании к-рых образуются азокрасители различного цвета. Так как диазосоединение разлагается на освещенных местах, а краситель образуется на неосвещенных участках поверхности бумаги, то после обработки, к-рую про-

водят газообразным аммиаком, получают позитивное изображение объекта. К П. п. относят также нек-рые способы получения фотографич. изображений, в к-рых используется дубление коллоидов соединениями окиси хрома (см. *Дубление фотографическое*). Характер прямых П. п. имеют также нек-рые методы получения цветных фотографич. изображений, основанные на разрушении красителей серебром фотографич. изображения и на фотохимич. выцветании красителей при печатании с многоцветного объекта на слой, содержащий трехцветную смесь светочувствительных красителей. См. также *Диффузионные фотографические процессы* и *Диазотипия*.

Лит. см. при ст. *Позитив.* *В. С. Чельцов.*

ПОЗИТРОН — элементарная частица, античастица по отношению к электрону (положительный электрон). Обозначается символом e^+. Имеет массу и *спин* такие же, как у *электрона*, а заряд и магнитный момент, отличающиеся только по знаку. Аннигилирует с электроном, давая два кванта электромагнитного излучения: $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$. Впервые П. был экспериментально обнаружен в космич. лучах (1932) К. Андерсоном, а затем получен искусственно по реакции рождения пар, обратной аннигиляции. П. образуется часто при различных ядерных реакциях, а также при радиоактивном распаде многих ядер и нек-рых элементарных частиц. Открытие П. как первой из экспериментально обнаруженных *античастиц* явилось триумфом релятивистской квантово-механич. теории П. Дирака, предсказавшей (1929) их существование. Так же, как и электрон, П. стабилен, т. е. не подвергается самопроизвольному распаду, однако он не может долго существовать из-за аннигиляции с электронами, имеющимися в любом веществе. Атомы гипотетич. антивеществ, ядра к-рых образованы антипротонами и антинейтронами, должны иметь в своих оболочках П. Строение позитронных оболочек должно обусловливать химич. свойства антивеществ так же, как электроны обусловливают химич. свойства обычных веществ (см. *Элементарные частицы*).

С. Э. Вайсберг.

ПОЗИТРОНИЙ — легчайший водородоподобный атом, состоящий из одного позитрона и одного электрона. Обозначается символом Ps. Существует в двух формах — пара-П. (синглетное состояние $^1S_0$) с антипараллельными спинами e^+ и e^- и орто-П. (триплетное состояние $^3S_1$) с параллельными спинами e^+ и e^-. Время жизни пара-П. в вакууме $1{,}25 \cdot 10^{-10}$ *сек*, он погибает (вследствие аннигиляции e^+ и e^-) с испусканием двух γ-квантов; орто-П. живет в вакууме $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ *сек* и погибает с испусканием трех γ-квантов. Образование атомов П. наиболее вероятно в конце замедления позитронов, когда их энергия (несколько электроновольт) уже недостаточна для ионизации и возбуждения молекул среды, но еще превышает разность между потенциалом ионизации этих молекул и энергией связи e^+ и e^- в Ps (6,8 *эв*). Атомы П. могут подобно водородным атомам вступать в различные химич. реакции; таковы: 1) присоединение по ненасыщенным валентным связям, 2) замещение других атомов, 3) окисление: $Ps + Ox \rightarrow e^+ + Red$ (Ox — окислитель, Red — восстановитель). Кроме того, они могут испытывать аннигиляцию на 2 γ-кванта в момент соударения с какой-либо молекулой и конверсию (переход *орто*-П. в *пара*-П.) при столкновении со свободными атомами или радикалами. Все эти процессы наиболее характерны для *орто*-П., как обладающего большим собственным временем жизни. Поэтому участие П. во всевозможных химич. реакциях (химия П.) может изучаться по наблюдению гибели *орто*-П. с помощью различных радиотехнич. схем, регистрирующих уменьшение времени жизни П. или вероятности его уничтожения с испусканием трех γ-квантов. *В. И. Гольданский.*

ПОЛЗУЧЕСТЬ — медленное пластич. течение твердого тела при длительном действии таких напряжений, к-рые при кратковременном действии вызывают лишь упругую деформацию; весьма важная характеристика конструкционных материалов, используемых при высоких темп-рах и значительных напряжениях (детали газовых турбин и реактивных двигателей, клапаны моторов, котлы высокого давления и т. п.).

В зависимости от механизма возникновения пластич. деформации различают П. дислокационную, вызываемую движением дислокаций (в этом случае П. принципиально не отличается от обычной пластич. деформации твердого тела, см. *Пластичность*), и вакансионную, вызываемую движением вакансий (в этом случае П. аналогична вязкому течению, см. *Вязкость*). Наиболее общая картина П. наблюдается в той области темп-р, в к-рой тепловая подвижность атомов (молекул) твердого тела достаточно велика. При этом отчетливо обнаруживаются три стадии П.: 1) нестационарное течение с уменьшающейся скоростью; 2) стационарное течение с постоянной минимальной скоростью, достигнутой в первой стадии, и, наконец, 3) стадия, обнаруживаемая при очень длительном наблюдении, — нестационарное течение с возрастающей скоростью, приводящее к разрушению и связанное с образованием и развитием трещин.

П. металлов осуществляется гл. обр. механизмом перемещения дислокаций и только при очень высоких темп-рах (в непосредственной близости от темп-ры плавления) может развиваться механизмом вязкого течения. П. бетонов и затвердевших цементных р-ров осуществляется гл. образом механизмом вязкого течения, т. к. в этом случае имеет место прямая пропорциональность между действующим напряжением и скоростью деформации. П. полимерных материалов представляет собой медленное накопление высокоэластич. деформации. Эта деформация после разгрузки не снимается, оставаясь «замороженной» неограниченно долгое время и только при повышении темп-ры выше темп-ры стеклования она полностью снимается и полимер приобретает прежнюю форму (см. *Механические свойства полимеров*). Процесс П. наблюдается также в глубоких слоях горных пород, где высокое всестороннее давление и высокая темп-ра делают возможным пластич. деформирование минералов, весьма хрупких в обычных условиях.

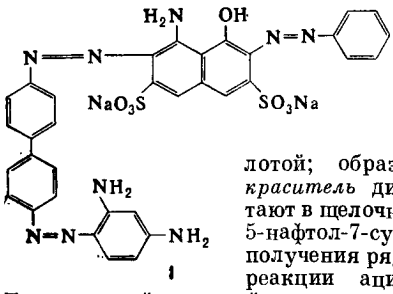
В связи с развитием высокотемпературной техники приобретает особенно большое значение П. металлов. Изыскание путей повышения сопротивляемости металлов П. при высоких темп-рах является одной из центральных задач современного металловедения. Экспериментально установлено, что добавки Mo, Cr и Ni к стали значительно повышают ее сопротивление П. Для Al такими добавками являются Cu и Ni. Кроме того, установлены нек-рые общие требования к сплавам, применяемым при высоких темп-рах: они должны быть по возможности крупнозернистыми, не содержать внутренних напряжений и гомогенными по составу (см. *Жаропрочность*).

Лит. см. при ст. *Механические свойства материалов* и *Жаропрочность*.

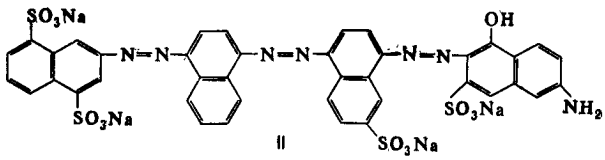
ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРОВ — см. *Релаксация механическая*.

ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛИ — азокрасители, содержащие более 2 азогрупп — N=N—, чаще всего 3—4. П. получают диазотированием и азосочетанием, к-рые повторяют в различной последовательности несколько раз. Так, для синтеза прямого черного 3(I) диазотируют *бензидин*; образовавшийся бис-диазоний сочетают в кислой среде с одной молекулой 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты [Аш-кислотой] (см. *Аминонафтолсульфокислоты*). Полученное промежу-

точное соединение сочетают в щелочной среде сначала с диазобензолом, а затем с *м*-фенилендиамином. Для получения прямого синего светопрочного (II) диазотируют 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоту, диазосоединение сочетают с α-нафтиламином; полученный моноазокраситель диазотируют и сочетают с 1-нафтиламин-7-сульфокислотой; образовавшийся *дисазокраситель* диазотируют и сочетают в щелочной среде с 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислотой. Для получения ряда П. применяются реакции ацилирования и др. Так, прямой зеленый светопрочный III получают, последовательно замещая хлор в хлористом цианурe

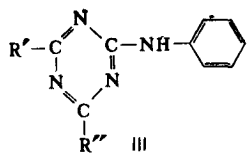


I



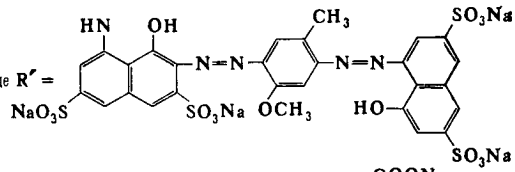
II

синим дисазокрасителем, желтым моноазокрасителем и анилином:

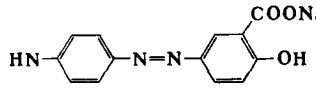


III

где R′ =



где R″ =



Накопление азогрупп в П. приводит к более или менее глубоким, но неярким оттенкам. Поэтому бо́льшая часть П.—синего, зеленого, коричневого, серого и черного цветов. Присутствие в молекуле П. группы —CH=CH— или группировок, разобщающих систему конъюгированных двойных связей без нарушения копланарности молекулы красителя, как-то: карбамидные группировки—NH—CO—, —NH—CO—NH—, позволяет получать П. более яркие и высоких цветов — красные, алые, оранжевые и даже желтые.

Наибольшее значение имеют прямые П. Они обычно прочнее прямых моно- и дисазокрасителей к стирке и другим мокрым обработкам, т. к. накопление азогрупп повышает сродство азокрасителей к целлюлозным волокнам. Кислотные и хромовые П. немногочисленны и не имеют большого практич. значения. Кроме окраски текстиля, П. находят применение для крашения кожи и меха.

Лит.: Цоллингер Г., Химия азокрасителей, пер. с нем., Л., 1960; Чекалин М. А., Еремин Ф. Ф., Производство азокрасителей, 2 изд., М.—Л., 1952; См. также лит. к ст. *Азокрасители.* *М. А. Чекалин.*

ПОЛИАЗЫ — собирательное наименование группы ферментов, катализирующих гидролитич. расщепление гликозидных связей в полисахаридах. По старой системе классификации ферментов П. входили в класс *карбогидраз.* По современной системе классификации (см. *Номенклатура и классификация ферментов*), эти ферменты носят общее название гидролазы гликозидов и входят в один подподкласс (шифр 3.2.1). К П. обычно относят: α- и β-амилазы, катализирующие гидролиз крахмала и гликогена; целлюлазу, гидролизующую β-1,4-глюкановые связи в целлюлозе; инулазу, катализирующую расщепление инулина по β-1,2-фруктановым связям; хитиназу, гидролизующую хитин, а также полигалактуроназу, расщепляющую пектиновые вещества, и нек-рые др. ферменты.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Фердман Д. Л., Биохимия, 2 изд., М., 1962, с. 178; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], 2 ed., v. 4, N. Y., 1960. *В. Б. Спиричев.*

ПОЛИАКРИЛАМИД — карбоцепной полимер; т. размягч. ~ 180°, мол. вес обычно 500 000 и выше. Соотношение между характеристич. вязкостью водных р-ров П. и его мол. весом выражается формулой: $|\eta|=6{,}8\cdot10^{-4}M^{0{,}66}$. Вязкость растворов в значительной степени зависит от присутствия в П. примесей, особенно продуктов омыления П.

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

П. растворим в воде и формамиде. Нагревание П. при темп-рах выше 100° приводит к выделению аммиака и образованию в макромолекуле имидных звеньев и трехмерных структур. В водных р-рах П. постепенно гидролизуется до аммониевой соли *полиакриловой кислоты.* На этой реакции основаны способы аналитич. определения содержания амидных групп. При сульфометилировании (см. *Гофмана реакция* и *Маннниха реакция*) образуются различные производные П.

П. получают полимеризацией *акриламида* по радикальному механизму. При полимеризации расплавленного акриламида в блоке образуется нерастворимый трехмерный полимер. В водной среде процесс ведут при 50—60° (при более высоких темп-рах полимеризация сопровождается гидролизом) в присутствии органич. перекисей или персульфатов. Полимеризация акриламида под действием металлич. натрия протекает по миграционному механизму с переносом протона и образованием поли-β-аланина (найлона 3):

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{CH}}CNH_2 \xrightarrow{Na} [-CH_2-CH_2-CO-NH-]_n$$

П. находит широкое применение в качестве высокоэффективного коагулянта (напр., на обогатительных фабриках цветной металлургии). Его используют также для структурообразования почвы и др.

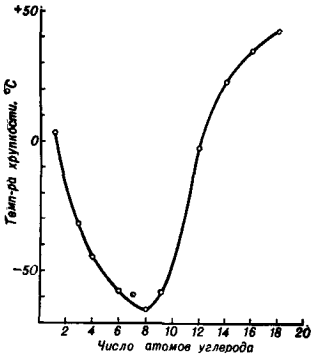
Лит.: Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 6), с. 586—89; Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963, с. 113. *Е. Н. Ростовский*

ПОЛИАКРИЛАТЫ — полимеры сложных эфиров акриловой кислоты общей формулы

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOR}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

где R — алкильный или арильный радикал. П.— бесцветные прозрачные полимеры, от вязких жидкостей до твердых, хрупких продуктов (в зависимости от степени полимеризации и природы радикала). На рисунке приведена зависимость темп-ры хрупкости П. от длины *н*-алкильного радикала. Твердость П. в зависимости от природы R возрастает в ряду «нормальный — вторичный — третичный радикал» и падает с увеличением длины радикала от CH_3 до C_9H_{19}; при дальнейшем увеличении длины твердость П. возрастает, что обусловлено их частичной кристаллизацией. П. растворимы в хлорированных углеводоро-

дах, сложных эфирах, кетонах; устойчивы к действию воды, разбавленных р-ров едкого натра и уксусной к-ты, 40%-ных р-ров серной к-ты, алифатич. углеводородов; нестойки к действию конц. уксусной к-ты, фенола и т. п. П. с алкильным радикалом от C_1 до C_6 растворимы в ацетоне и этилацетате, а от C_1 до C_{14} — в толуоле. Увеличение длины спиртового остатка приводит к возрастанию водостойкости и морозостойкости, но при этом снижаются бензо- и маслостойкость.



Зависимость темп-ры хрупкости П. от числа атомов углерода в н-алкильном спиртовом остатке.

П. получают полимеризацией соответствующих мономеров в эмульсии, суспензии и р-ре, а также блочным методом. Широкое промышленное использование нашел эмульсионный метод.

Наибольшее распространение из П. получили полиметилакрилат, полиэтилакрилат и поли-*н*-бутилакрилат, свойства к-рых приведены в таблице.

Полимер	Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	Удлинение при разрыве, %	Темп-ра, °С	
			стеклования	хрупкости
Полиметилакрилат	70,7	750	+9	+4
Полиэтилакрилат	2,3	1800	−22	−20
Поли-*н*-бутилакрилат	0,2	2000	−40	−45

Полиметилакрилат — эластичный полимер, характеризующийся следующими показателями:

Плотн., *г/см³*	1,22
Показатель преломления n_D^{20}	1,47
Уд. теплоемкость, *ккал/кг·град*	0,47—0,48
Влагопоглощение за 24 *час*, %	до 1,5
Диэлектрич. проницаемость	5—6
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$(4—5)\cdot 10^{12}$
Электрич. прочность, *кв/мм*	28—34

П. применяют для производства пленок и листов, приготовления клеев (напр., при изготовлении стекла «триплекс»), при изготовлении искусственной кожи, в качестве пластификаторов для жестких виниловых полимеров и т. д.

Лит.: Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Riddle E. H., Monomeric acrylic esters, N. Y., 1954; Thinius K., Hochpolymere, Lpz., 1952.
Ю. М. Сивергин.

ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — полимер *акриловой кислоты*. Взаимное расположение звеньев в макромолекуле П. к.

$$\left[-CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-\right]_n$$

окончательно не выяснено. Наиболее вероятным представляется строение «голова к голове».

$$\ldots-\underset{\underset{HOOC}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{HOOC}{|}}{CH}-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-CH_2-\ldots$$

П. к.— твердый продукт белого цвета, нерастворимый в мономере, бензоле, кумоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне; растворяется в воде, формамиде; с трудом растворяется в низших спиртах. Водный р-р П. к. является типичным полиэлектролитом. Выше 230—240° начинается деструкция полимера без перехода в высокоэластич. состояние. Под действием УФ-лучей П. к. флуоресцирует ярко-голубым светом с красноватым оттенком.

По химич. свойствам П. к. можно отнести к многоосновным насыщенным органич. к-там, имеющим низкую степень диссоциации. Соли П. к. образуются при действии на ее водные р-ры оснований или солей более сильных к-т. П. к. легко этерифицируется диазометаном с образованием полиметилакрилата. При обработке полимера большим избытком гидразингидрата образуется полиакрилгидразид. П. к. не реагирует с $KMnO_4$, конц. HNO_3. Водные р-ры П. к. под действием рентгеновских лучей структурируются. В кислых и слабощелочных р-рах в присутствии металлич. железа и его солей, а также солей тяжелых металлов П. к. деструктируется. Характерной реакцией на П. к. является взаимодействие с фениллитием. Образующийся поливинилдифенилкарбинол в р-ре конц. серной к-ты дегидратируется, вследствие чего р-р приобретает темно-синюю окраску.

П. к. может быть получена полимеризацией акриловой к-ты (теплота полимеризации 18,5 *ккал/моль*) в присутствии инициаторов радикального типа, под действием света в присутствии 2,7-дихлордифенилсульфона, а также под действием γ-излучения. Для облегчения отвода тепла процесс целесообразно проводить в р-рах с концентрацией не выше 25%. В водных р-рах полимеризация инициируется перекисью водорода, персульфатами, гидроперекисью кумола. В реакцию могут вступать только недиссоциированные молекулы акриловой к-ты. В водных р-рах при pH>6 полимеризация не идет. В органич. растворителях (бензол, ксилол, толуол и др.) полимеризация акриловой к-ты инициируется органич. перекисями, динитрилом азодиизомасляной к-ты. Ингибиторами могут служить гидрохинон, безводные производные мышьяка, аммония, олова, растворимые в мономере соли металлов, порошкообразная медь и другие соединения. В присутствии регуляторов — метилового, этилового и аллилового спиртов, а также тиогликолевой к-ты образуется полимер с меньшим мол. весом. Акриловая к-та не полимеризуется даже при длительном нагревании в атмосфере азота при 180°, а также при действии инициаторов ионного типа.

П. к. используют в качестве эмульгатора; ее водорастворимые производные (напр., соли) применяют как аппретуры при обработке кожи, как добавки, повышающие вязкость р-ров и суспензий, для шлихтовки искусственных волокон. Наибольший интерес П. к. представляет как полупродукт для синтеза многих полимеров, к-рые нельзя получить полимеризацией соответствующих мономеров.

Лит.: Kern W., Schulz R. C., Angew. Chemie, 1957, 69, 153; Kern W. [u. a.], Makromolek. Chem., 1957, 22, H. 1/2, 31; Бреслер С. Е., Усп. химии и технол. полимеров, 1957, Сб. 2, 110.
Е. И. Калинина.

ПОЛИАКРИЛОВЫЕ ВОЛОКНА — синтетические волокна из полимеров, получаемых на основе *акрилонитрила*.

Исходным полимером при произ-ве П. в. может быть гомополимер акрилонитрила (*полиакрилонитрил*) или сополимер, содержащий более 85% акрилонитрила. В качестве компонентов в сополимере применяют (один или несколько): метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат, метакриламид, 2-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, винилпирролидон, итаконовую к-ту и др. Эти компоненты вводят для придания волокну специальных свойств: накрашиваемости разными классами красителей, повышенных эластичности и удлинения при разрыве, способности усаживаться в кипящей воде или на воздухе при 130°.

Прочность при разрыве штапельного ПАН-волокна 22—30 *ркм*, разрывное удлинение 25—40%, модуль

упругости 500—900 *кг/мм*², плотн. 1,15—1,17 *г/см*³, рабочая темп-ра до 150°, темп-ра размягчения 220—230°, морозоустойчивость до —50°. Волокно гидрофобно (поглощает от 0,5 до 1,5% воды при относительной влажности воздуха 65%), отличается свето- и погодоустойчивостью, устойчиво к действию обычных растворителей (ацетон, бензин, бензол, четыреххлористый углерод, этиловый спирт и этиловый эфир), разб. и среднеконцентрированных р-ров к-т и разб. р-ров щелочей; при длительном нагревании выше 200° постепенно приобретает коричневую окраску и теряет растворимость. Свойства П. в. из сополимеров незначительно отличаются от свойств волокна из гомополимера (несколько ниже темп-ра размягчения и больше влагопоглощение).

Прядильные растворы в произ-ве П. в. готовят растворением твердого полимера или полимеризацией мономера в растворителе (N-диметилацетамид, N-диметилформамид, конц. р-р роданистого натрия, 62—68%-ная азотная к-та, этиленкарбонат).

П. в. формуют из растворов по сухому и мокрому способам. Сухой способ заключается в том, что прядильный раствор с концентрацией полимера 25—35% при 120—130° продавливается через фильеру в шахту с воздухом, нагретым до 180—250°. Такой способ пригоден только в случае использования растворителей, способных полностью испаряться (N-диметилформамид). Сухой метод применяют гл. обр. для выпуска волокна в виде филаментной нити.

Мокрый метод формования более распространен и состоит в том, что прядильные р-ры с концентрацией полимера 10—20% продавливают через фильеры с большим числом отверстий (от 3 до 40 тыс.) в осадительную ванну, состоящую из смеси растворителя с водой, гексатриолом, керосином, алифатич. спиртами. Темп-ра ванны при использовании воды составляет 0—15°, при использовании высококипящих органич. жидкостей 80—120°.

Образующиеся нити в виде жгута вытягивают в 5—11 раз при 90—130° в разб. р-рах коагуляционной ванны и затем промывают водой. Полученные волокна подвергают ряду последовательных отделочных операций: стабилизации горячим воздухом при 130—140° или паром при 120—130°; обработке смягчающими и антистатич. препаратами; гофрировке в жгуте при 150—200° (для придания устойчивой извитости) и последующей резке (П. в. может выпускаться также в виде жгута). Иногда П. в. подвергают дополнительной вытяжке при 110—150° на 30—50%. Такое волокно обладает способностью усаживаться при термич. обработке.

Растворители, применяемые для произ-ва П. в., обычно регенерируют. Для этого избыток осадительной ванны смешивают с водой, поступающей из отделения промывки волокна. Бинарные смеси разделяют удалением воды в выпарных аппаратах или в ректификационных колонках. Тройные смеси разделяют в две стадии: сначала выделяют один компонент (обычно декантацией), а затем оставшуюся бинарную смесь разделяют ректификацией или выпаркой. При произ-ве волокна по сухому способу растворитель регенерируют из газовоздушной смеси абсорбцией водой или конденсацией. Расход растворителя составляет 0,04—0,2 *кг* на 1 *кг* волокна.

Крашение П. в.— см. *Крашение текстильных материалов* (т. 2, с. 782).

Получаемую различными способами пряжу из П. в. применяют для изготовления трикотажных изделий, костюмных, обивочных, декоративных и технич. тканей.

П. в. выпускаются во многих странах под названиями: нитрон (СССР); орлон, акрилан, креслан (США); крилор (Франция), вольпрюла (ГДР); редон, долан, ПАН (ФРГ); куртель (Англия); кашмилон (Япония); такрил (Швеция) и т. д.

Лит.: Пакшвер А. Б., Геллер Б. Э., Химия и технология производства волокна нитрон, М., 1960.

Э. А. Пакшвер.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ (поливинилцианид) — карбоцепной линейный полимер аморфной структуры; белый твердый продукт; мол. вес 40 000—70 000; плотн. 1,14—1,15; темп-ра стеклования 90°. Цианогруппы в макромолекуле П. находятся преимущественно в положениях 1,3. Высокая отрицательная полярность и малые размеры нитрильной группы, а также наличие водородного атома, способного образовывать водородную связь, являются причинами прочности, плохой растворимости и высокой темп-ры размягчения (220—230°) П. Подобно большинству других карбоцепных полимеров, П. в обычных условиях не плавится. При нагревании до 120° из него выделяются летучие продукты. Дальнейшее длительное нагревание приводит к потемнению П.; одновременно полимер делается нерастворимым.

$$\left[-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\right]_n$$

П. обладает плохой растворимостью. Растворителями его служат N-диметилцианамид, N-диметилформамид, тетраметиленсульфон, нитрил янтарной кислоты, конц. р-ры бромистого лития, хлористого цинка, роданистого натрия. Наименьшей вязкостью обладают р-ры в диметилформамиде (9—10%-ный раствор еще сохраняет способность к течению). П. устойчив в широком диапазоне темп-р к действию различных спиртов, органич. к-т (за исключением муравьиной), углеводородов, кетонов, эфиров и др. Едкий натр оказывает на П. сильное разрушающее действие.

П. содержит очень реакционноспособную нитрильную группу и поэтому склонен к разнообразным химическим реакциям, однако при этом редко удается достигнуть высокой степени превращения. При нагревании П. в р-ре серной к-ты (до 50% H_2SO_4) нитрильные группы превращаются в карбоксильные; полимер утрачивает способность растворяться в диметилформамиде и становится растворимым в воде. Омыление П. в спиртовой среде приводит к образованию полимера, содержащего эфирные группы (80—85%) наряду с карбоксильными и амидными:

$$\ldots-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{\overset{CO}{|}}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{OR}{|}}{\overset{\overset{CO}{|}}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{OR}{|}}{\overset{\overset{CO}{|}}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-\ldots$$

При дальнейшем омылении этого полимера разбавленной серной к-той получается *полиакриловая кислота* почти с теоретич. содержанием карбоксильных групп, но реакция сопровождается значительной деструкцией полимера.

П. получают полимеризацией *акрилонитрила* под действием свободнорадикальных инициаторов. Акрилонитрил не полимеризуется по катионному механизму, напр. с трехфтористым бором. Наоборот, его полимеризацию вызывают такие анионные катализаторы, как натрий и амиды. В присутствии кислорода воздуха, являющегося ингибитором радикальной полимеризации акрилонитрила, полимеризации предшествует индукционный период, в течение к-рого полимер не образуется. Полимер с наиболее высоким мол. весом образуется при 30—60°. Наиболее распространенным промышленным методом получения П. является водно-эмульсионная полимеризация акрилонитрила с использованием водорастворимых инициаторов, напр. с персульфатами. В водной среде облегчается отвод тепла, что позволяет легко регулировать процесс. Для сокращения индукционного пе-

риода и повышения скорости инициирования в реакционную смесь вводят небольшое количество азотнокислого серебра или применяют другие окислительно-восстановительные инициирующие системы (см. *Полимеризация*).

Акрилонитрил может быть заполимеризован в органич. растворителях, причем из большей части растворителей полимер выпадает по мере образования. Только в нек-рых конц. водных р-рах солей, в диметилформамиде и нескольких других растворителях полимер остается в р-ре.

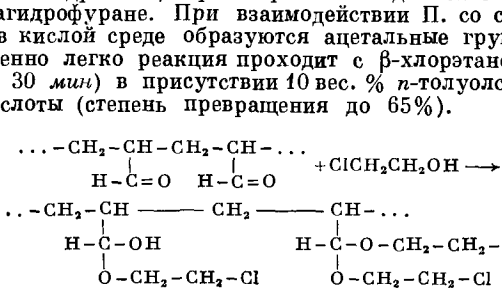
Как уже отмечалось, гомополимер акрилонитрила размягчается лишь при высокой темп-ре с одновременным разложением. Поэтому формование изделий из него связано со значительными трудностями. Для модификации свойств П. используют сополимеризацию акрилонитрила с другими мономерами — винилацетатом, бутадиеном и др. Основное количество П. используют для получения прочных термостойких волокон (см. *Полиакриловые волокна*).

Лит.: Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, [пер. с англ.], М., 1963; Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; Пакшвер А. Б., Геллер Б. Э., Химия и технология производства волокна нитрон, М., 1960. *Ю. А. Пуринсон.*

ПОЛИАКРОЛЕИНЫ — полимеры *акролеина*. В отличие от большинства мономеров, акролеин способен полимеризоваться по радикальному, анионному и катионному механизмам. Чрезвычайно высокая реакционная способность акролеина, обусловленная наличием в его молекуле сопряженной двойной связи и карбонильной группы, является причиной того, что при полимеризации, в зависимости от условий реакции, образуется смесь качественно различных гомополимеров (таблица).

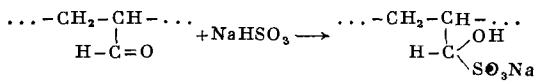
Наибольший интерес представляют П., получаемые по радикальному механизму в блоке или в эмульсии. Лучшие результаты получены при полимеризации акролеина эмульсионным методом с окислительно-восстановительными инициаторами (напр., с эквимолекулярной смесью персульфата калия и азотнокислого серебра) при низкой темп-ре, что предотвращает саморазогревание реакционной смеси и многообразные побочные процессы.

П., как правило, имеют низкий мол. вес, что объясняется, очевидно, наличием в молекуле акролеина альдегидной группы, являющейся хорошим переносчиком цепи. Характерной реакцией П., подтверждающей наличие свободных карбонильных групп в макромолекуле полимера, является оксимирование (20—50°, 24—48 час.) водным р-ром хлоргидрата гидроксиламина, содержащего избыток щелочи (степень превращения до 93%). Образующийся полиакролеиноксим может служить исходным продуктом для получения различных полимеров методом полимераналогичных превращений (напр., в результате дегидратации образуется *полиакрилонитрил*). П. способны реагировать с гидразином и его производными. С фенилгидразином они образуют полиакролеинфенилгидразоны, растворимые в диоксане или тетрагидрофуране. При взаимодействии П. со спиртом в кислой среде образуются ацетальные группы. Особенно легко реакция проходит с β-хлорэтанолом (70°, 30 *мин*) в присутствии 10 вес. % *п*-толуолсульфокислоты (степень превращения до 65%).



При действии кислот полиакролеинацетали разлагаются с образованием нерастворимых полимеров.

При взаимодействии с разб. водными р-рами бисульфита натрия при повышенной темп-ре П. полностью переходят в р-р



Бисульфитные производные П. представляют наибольший интерес вследствие способности к многочисленным полимераналогичным превращениям, а также легкости получения и доступности водных бисульфитных р-ров.

Лит.: Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, М., 1964; Химия и технология полимеров, 1957, № 5, 60. *Л. К. Яралов.*

Условия полимеризации				Степень превращения в полимер, %	Характеристика полимеров		
катализатор	темп-ра, °С	среда	продолжительность		темп-ра размягчения, °С	растворители	количество групп >С=О, %
Эфират BF_3 (2,65 мол., %)	20	Без разбавителя	200 мин.	24	200–240 (с разл.)	Ацетон, пиридин, диоксан, диметилформамид	15
H_2O_2 + Fe^{2+} (по 2,2 мол., %)	20	Вода	35 мин.	23	При 180–200 разлагается не плавясь	Пиридин, диметилформамид	67
$K_2S_2O_8$ + $AgNO_3$	20	То же	45 мин.	69	–	Пиридин, диоксан, ацетон, диметилформамид	75,8
Динитрил азодиизомасляной кислоты (0,4 мол., %)	50	Бензол	24 час.	10	200	Нерастворим	0
Без катализатора	20	Без разбавителя	55 суток	10	200	То же	63

ПОЛИАМИДНЫЕ ВОЛОКНА — синтетические волокна из *полиамидов*. Обычно для производства П. в. используют линейные полиамиды, мол. в. к-рых превышает 10 000. П. в. отличаются высокой упругостью, низким начальным модулем упругости при растяжении, высоким сопротивлением истиранию. П. в. устойчивы к действию многих химич. реагентов, хорошо противостоят биохимич. воздействиям; окрашиваются многими красителями. Эти волокна растворяются в конц. минеральных к-тах (особенно при нагревании), в феноле, крезоле и нек-рых других реагентах. П. в. малогигроскопичны, что является причиной их повышенной электризуемости. Они малоустойчивы к термоокислительным воздействиям и действию света, особенно ультрафиолетовых лучей; для повышения этих показателей в полиамид вводят различные микродобавки (соли различных металлов, ароматич. амины и др.).

П. в. выпускают в виде непрерывных нитей и штапельного волокна. Их широко используют для производства авиа- и автокорда, транспортерных лент,

фильтровальных тканей, рыболовных сетей, щетины, трикотажных изделий. В смеси с шерстью, хлопком и др. волокнами П. в. применяют для изготовления тканей. Свойства основных П. в. приведены в табл.

Показатели	Полигексаметиленадипамид	Поли-ε-капроамид	Поли-ω-энантоамид	Поли-ω-ундеканамид
Прочность при разрыве, *ркм*				
обычного волокна	40—50	40—46	43—48	45
высокопрочного волокна	70—80	65—75	70—75	—
Потеря прочности во влажном состоянии, %	10—16	11—18	7,0	—
Удлинение при разрыве, %				
обычного волокна	26—32	22—30	22—26	25
высокопрочного волокна	19—24	16—20	12—15	—
Влагопоглощение при 20° и относит. влажности воздуха 60%, %	3,5	4,5	2,4	1,0
Влагопоглощение при насыщении, %	10,0	10,9	—	1,6
Теплопроводность, *ккал/м·час·град*	0,22—0,29	0,18—0,29	—	—

Волокно из полигексаметиленадипамида $[-HN(CH_2)_6NHOC(CH_2)_4CO-]_n$ — анид (СССР), найлон 66 (США), перлон Т, тернамид А (ФРГ), маранил, лурон (Англия). Исходным сырьем для получения полигексаметиленадипамида служат гексаметилендиамин и адипиновая к-та; обычно в производстве используют продукт их взаимодействия — гексаметилендиаммонийадипинат (соль АГ). Волокно получают экструзией расплавленного полимера через отверстия фильеры при 280—285°. На охлажденное в специальных шахтах волокно наносят замасливающий состав, после чего его наматывают на приемные шпули. Полученное волокно подвергают 3—5-кратной вытяжке и крутке на текстильных машинах.

Волокно из поли-ε-капроамида $[-HN(CH_2)_5CO-]$ — капрон (СССР), найлон 6, капролан (США), перлон (ФРГ), силон (Чехословакия), амилан (Япония), акулон (Голландия), грилон (Швейцария). В качестве исходного мономера при получении поли-ε-капроамида применяют лактам ε-аминокапроновой к-ты — капролактам. Обычный капрон (т. е. волокно, не подвергнутое специальным обработкам) имеет меньший, чем у анида, модуль эластичности, более низкую темп-ру размягчения и плавления. Кроме этого, капрон несколько уступает аниду по усталостной и ударной прочности. Применение различных модификаторов (напр., N,N′-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамина) позволяет значительно повысить эксплуатационные свойства капрона. Волокно формуют при 270—275° экструзией расплавленного полимера через отверстия фильеры. На участке от фильеры до шпули волокно охлаждается и на него наносят замасливающий состав. После вытяжки и крутки на текстильных машинах волокно направляют на промывку для удаления низкомолекулярной фракции, образовавшейся при плавлении полиамида на прядильной машине. Промытое волокно сушат, перематывают и сортируют. См. также *Поли-ε-капроамид*.

Волокно из поли-ω-энантоамида $[-HN(CH_2)_6CO-]_n$ — энант (СССР), найлон 7 (США). Получают поли-ω-энантоамид поликонденсацией ω-аминоэнантовой к-ты. Промышленное производство этого полимера стало возможным после открытия простого способа получения аминоэнантовой к-ты из этилена и четыреххлористого углерода по реакции *теломеризации*.

Волокно из поли-ω-ундеканамида $[-HN(CH_2)_{10}CO-]_n$ — ундекан (СССР), найлон 11 (США), ролсин (Англия), рильсан (Франция, Италия). Исходным сырьем для получения является ω-аминоундекановая к-та, к-рая вырабатывается из касторового масла или по реакции теломеризации этилена и четыреххлористого углерода. Волокно ундекан обладает большей эластичностью, чем энант. Относительно большое количество метиленовых групп в цепи макромолекул оказывает влияние на свойства волокна. Этот полимер плавится при более низкой темп-ре и характеризуется очень низким водопоглощением. Поэтому, помимо обычных для П. в. областей применения, ундекан нашел большое распространение при изготовлении плащевых тканей.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, под ред. А. В. Пакшвера [и др.], М., 1957; Монкрифф Р.-У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1961; Пиллер Б., Травничек З., Синтетические волокна и особенности их переработки в текстильной промышленности, пер. с чеш., М., 1960. *В. М. Харитонов.*

ПОЛИАМИДЫ гетероцепные — высокомолекулярные соединения, содержащие повторяющиеся амидные группы — CONH — в основной цепи макромолекулы. Реакции, приводящие к образованию П., наз. реакциями полиамидирования. П. получают:

1) гомополиконденсацией аминокарбоновых к-т или их эфиров (I), а также гетерополиконденсацией дикарбоновых к-т или их эфиров с диаминами (II) в расплаве исходных реагентов или в р-ре с использованием высококипящего растворителя, инертного по отношению к исходным соединениям и образующемуся П.:

$$nNH_2QCOOH \rightleftarrows [-NHQCO-]_n + nH_2O \quad (I)$$

$$nNH_2QNH_2 + nHOOCQ'COOH \rightleftarrows [-NHQNHCOQ'CO-]_n + (2n-1)\,H_2O \quad (II)$$

где Q и Q' — двухвалентные радикалы. Такая поликонденсация — равновесный обратимый процесс; поэтому синтез достаточно высокомолекулярного П. возможен при удалении из сферы реакции воды или других низкомолекулярных веществ, выделяющихся при реакции (см. *Поликонденсация*). Реакционную массу нагревают (при постепенном подъеме темп-ры) в атмосфере инертного газа. Часто на последних стадиях процесса, с целью получения П. высокого мол. веса, нагревание проводят в вакууме. В реакции используют обычные кислые и дегидратирующие катализаторы. Мол. вес П. в значительной степени зависит от соотношения исходных реагентов (обычно он составляет 10 000—30 000). П. с наибольшим мол. весом получаются при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов, к-рое достигается при использовании вместо диамина и дикарбоновой к-ты продуктов их взаимодействия (напр., соли АГ или соли СГ — продуктов взаимодействия соответственно адипиновой или себациновой к-ты с гексаметилендиамином).

2) Гидролитич. и каталитич. (анионной или катионной) полимеризацией лактамов ω-аминокислот (см. *Полимеризация*, *Поли-ε-капроамид*).

3) Поликонденсацией дигалогенангидридов дикарбоновых к-т с диаминами:

$$nNH_2QNH_2 + nClOCQ'COCl \longrightarrow [-NHQNHOCQ'CO-]_n + (2n-1)\,HCl$$

Полиамидирование в этом случае, как правило, осуществляется на границе раздела двух жидких фаз: водно-щелочного р-ра диамина и р-ра дигалогенангидрида в органич. растворителе, несмешивающемся с

водой («межфазная» поликонденсация). При сливании исходных р-ров на границе раздела фаз мгновенно образуется тонкий слой П., к-рый можно выводить из реакционной смеси в виде пленки или жгута. Реакция в этом случае необратимая и неравновесная. Поликонденсация на границе раздела фаз проводится при комнатной темп-ре, атмосферном давлении, в ряде случаев при интенсивном перемешивании исходных реагентов. Этот метод поликонденсации часто используется как лабораторный способ получения П.

Своеобразную группу П. представляют *полимочевины*, получаемые ступенчатой миграционной сополимеризацией диизоцианатов с диаминами или гликолями.

Химич. состав П. иногда характеризуют цифрами, к-рые ставят после названия полимера. Если полимер получен гомополиконденсацией аминокислоты или ее лактама (однородные П., или гомополиамиды), то ставится одна цифра, соответствующая количеству углеродных атомов в мономере. Если же П. получен гетерополиконденсацией диамина с дикарбоновой к-той или ее производными (смешанные П., или гетерополиамиды), то ставится двух- или трехзначное число, первая цифра в к-ром указывает количество углеродных атомов в диамине, а последующие — в дикарбоновой к-те или ее производных.

Однородные П. хорошо растворяются лишь в сильно полярных растворителях, таких, как концентрированные к-ты (серная, соляная, азотная, муравьиная и нек-рые др.), фенолы (фенол, крезол, ксиленол), амиды (формамид, диметилформамид). Однородные П. не растворяются в воде, бензоле и других ароматич. углеводородах, низших спиртах. Смешанные П. отличаются значительно лучшей растворимостью, чем соответствующие однородные П. Так, смешанный П.— анид Г-669, получаемый поликонденсацией ε-капролактама с гексаметилендиамином, адипиновой и азелаиновой к-тами, растворяется в низших спиртах — метаноле, этаноле. Универсальным растворителем для П. являются трифторэтиловый спирт и 2,2,3,3-тетрафторпропанол.

П. в большинстве случаев—легкокристаллизующиеся вещества, поэтому они имеют четкие темп-ры плавления. П., полученные из четночленных дикарбоновых к-т и диаминов, обладают более высокими темп-рами плавления, чем П., получаемые из соседних дикарбоновых к-т и диаминов с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Уменьшение количества метиленовых групп в цепи макромолекулы приводит к увеличению темп-ры плавления. Такое изменение темп-р плавления связано с увеличением концентрации водородных связей между отдельными цепями макромолекул. Водородные связи образуются за счет присутствия в макромолекулах амидных групп. Темп-ры плавления различных П., полученных из алифатич. исходных реагентов, можно найти из эмпирич. ф-лы: $y = 7x + 110$, где y — температура плавления (в °С), x — отношение числа амидных групп к числу метиленовых (в %).

Замещение атома водорода в амидной группе приводит к понижению темп-ры плавления и увеличению растворимости полимера. П., полученные из ароматич. компонентов, имеют темп-ру плавления выше, а растворимость — ниже, чем П., получаемые из алифатич. компонентов. П., получаемые из изомерных ароматич. компонентов, имеют различные темп-ры плавления. При этом темп-ры плавления выше, а растворимость ниже у П., получаемого из ароматич. компонента с функциональными группами в *пара*-положении.

П. обладают способностью к холодной вытяжке, протекающей с образованием «шейки» и уменьшением диаметра образца полимера (см. *Механические свойства полимеров*). В результате длина волокна (или пленки) увеличивается на 400—600%. Ориентированные волокна или пленки П. имеют предел прочности при разрыве 3000—4000 *кг/см²*. Свойства нек-рых П. приведены в таблице.

Полярный характер амидной связи обусловливает чувствительность П. к различным полярным соединениям (к-там, щелочам, аминам, воде и т. п.), под воздействием к-рых могут протекать деструктивные реакции (гидролиз, ацидолиз, аминолиз и др.). На холоду П. устойчивы к действию гидролизующих агентов. Так, при комнатной темп-ре вода совершенно не гидролизует П.; в конц. к-тах (напр., серной, муравьиной) они растворяются без заметной деструкции. При повышении темп-ры скорость гидролиза резко возрастает. Водород амидной группы в П. способен замещаться алкильными и другими радикалами. Это свойство используется, в частности, для получения N-метилольных замещенных П., к-рые образуются при действии на П. формальдегида. Метилолполиамиды отличаются хорошей растворимостью и более высокой эластичностью, чем исходные П. Метилолполиамиды — термореактивные полимеры; нагреванием их можно перевести в нерастворимое и неплавкое состояние.

При нагревании П. на воздухе происходит окислительная деструкция, резко увеличивающаяся под влиянием ультрафиолетового и солнечного света. При интенсивном рентгеновском облучении одновременно протекают образование поперечных связей между макромолекулами П. и деструкция. Образование сшивок при облучении П. используют иногда для уменьшения растворимости и увеличения темп-ры плавления. С увеличением числа метиленовых групп в исходных молекулах термостабильность П. возрастает. Среди П., получаемых из аминокислот, наименее термически устойчивы П. из α-аминокислот.

Концевыми группами П., как правило, являются аминные и карбоксильные группы. П., содержащие свободные COOH-группы, способны образовывать соли металлов, а П., содержащие концевые NH_2-группы,— аммонийные соли, что обусловливает спо-

Свойства некоторых полиамидов

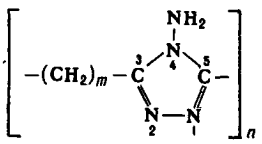
Свойства	Полигексаметиленадипинамид	Полигексаметиленсебацинамид	Поли-ω-энантоамид	Поли-ω-ундеканамид
Плотность, *г/см³*	1,14	1,09—1,11	1,13	1,10
Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	800	450—600	—	600—800
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	—	*100—120*	125—150	—
Удлинение при разрыве, %	80—100	100—150	100—200	90—120
Температура, °С:				
размягчения	250	160	—	175
плавления	264	220	223	185
хрупкости	от —25 до —30	—	—	—70
Теплостойкость, °С:				
по Мартенсу	55—60	60	—	—
по Вика	220—230	195—205	200	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$4 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 0,10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
Диэлектрич. проницаемость при 60 *цикл/сек* (25°)	4,6	3,8—4,2	4,4	3,2
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 60 *цикл/сек*	0,04	0,03	0,02	0,02—0,03

собность П. абсорбировать из раствора к-ты, щелочи, красители, дубители и т. п. С падением pH среды увеличивается абсорбция соляной к-ты, достигающая максимума при pH 2,2—2,6. Это соответствует моменту нейтрализации аминных групп П.

К наиболее распространенным П., получаемым в промышленном масштабе, относятся: полигексаметиленадипамид; полигексаметиленсебацинамид, *поли-ε-капроамид*. П. применяют в различных отраслях пром-сти и, в первую очередь, в производстве синтетич. волокон (см. *Полиамидные волокна*). Их применяют для изготовления пленок различных назначений (упаковочный материал, кинопленки, искусственная кожа и др.), для покрытий, производства клеев (в композиции с другими полимерами, напр. с феноло-формальдегидными, эпоксидными смолами др.). Возможность переработки П. различными методами (литьем под давлением, шприцеванием, прессованием, спеканием и т. д.) делает П. доступным материалом для изготовления различных деталей в машиностроении.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, М.—Л., 1951; Хопф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, пер. с нем., М., 1958; Флойд Д. Е., Полиамиды, М., 1960; Кларе Г., Химия и технология полиамидных волокон, пер. с нем., М., 1956. *В. В. Курашев.*

ПОЛИАМИНОТРИАЗОЛЫ (полиметелен-4-амино-1,2, 4-триазолы) — азотсодержащие гетероцепные полимеры общей ф-лы



где m =2—20. Мол. вес полиоктаметиленаминотриазола, определенный методом светорассеяния, равен 7 100; т. пл. 210—300° (в зависимости от длины метиленовой цепи). Полимеры хорошо растворимы в к-тах и их ангидридах, гликолях, циан- и хлоргидринах, крезоле. Растворимость в воде и смеси метанола с хлороформом повышается с уменьшением количества метиленовых групп в звене полимера. Сравнительные данные по свойствам волокон из полиоктаметиленаминотриазола, найлона-66 и терилена представлены в таблице. П. на

Показатели	Терилен	Полиоктаметиленаминотриазол	Найлон 66
Плотность, *г/см³*	1,38	1,12	1,14
Прочность при разрыве в сухом состоянии, *ркм*	45	37,8	45,0
Удлинение при разрыве, %	20	20	23
Потеря прочности во влажном состоянии, %	0	19	15
Влагопоглощение, %	0,4	3,9	4,2
Модуль эластичности, *г/денье*	90	63	27
Усадка в кипящей воде, %	7	8	7
Темп-ра плавления, °С	260	256	256
Темп-ра стеклования, °С	67	88	42

холоду устойчивы к действию минеральных к-т, при нагревании с к-тами образуют соли. Органич. к-ты на холоду с полимером не реагируют; при нагревании уксусная и муравьиная к-ты дают с П. N-ацильные производные. Дикарбоновые к-ты и формальдегид легко взаимодействуют с П., образуя поперечные связи. Действием азотистой кислоты П. превращаются в соответствующие полиметилен-1,2, 4-триазолы

$$\left[-(CH_2)_m-C\begin{matrix}NH\\N-N\end{matrix}C-\right]_n$$

П. устойчивы к действию кипящих конц. р-ров щелочей; обладают сродством к различным красителям.

П. получают нагреванием (230—280°) под давлением в токе азота в течение нескольких часов дикарбоновых к-т или их производных (диэфиров, динитрилов, имидоэфиров) с гидратом гидразина, взятом в реакцию в количестве более 2 молей на один моль второго компонента реакции. При совместной конденсации дигидразидов дикарбоновых к-т, гидрата гидразина и формальдегида образуется полимер трехмерной структуры. Используют П. в качестве добавок (5—20%) к ацетилцеллюлозе, позволяющих окрашивать ее кислотными красителями. Сополимеры П. с *полиамидами* окрашиваются красителями для хлопка лучше, чем хлопок.

Лит.: Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып 1, кн. 2, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки. 3); Коршак В. В., Челнокова Г. Н., Школина М. А., «Высокомолек. соединения», 1959, 1, № 12, 1772; Fischer J. W., J. Appl Chem., 1954, 212. *М. А. Школина.*

ПОЛИАНГИДРИДЫ — высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы группы — СООСО —. Получают П. взаимодействием индивидуальных дикарбоновых к-т или их смесей с уксусным ангидридом:

$$HOOCQCOOH + 2\,(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_3CCOOOCQCOOOCCH_3 + 2\,CH_3COOH;$$

$$nH_3CCOOOCQCOOOCCH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_3CCO-(-OOCQCO-)_n-OOCCH_3 + (n-1)\,(CH_3CO)_2O$$

где Q — двухвалентный радикал.

П. алифатич. дикарбоновых к-т отличаются высокой степенью кристалличности. Их темп-ры плавления в зависимости от строения составляют 50—100°. Волокна таких П. в свежеспряденном состоянии обладают хорошей прочностью и эластичностью, к-рую они затем теряют, становясь хрупким из-за гидролиза ангидридной связи. П. ароматич. дикарбоновых к-т свойственны более высокие темп-ры плавления и хорошая стойкость к гидролизу. Многие из них обладают высокой степенью кристалличности, способны к волокно- и пленкообразованию, к холодной вытяжке.

Типичные представители П. ароматич. дикарбоновых к-т — П. терефталевой к-ты (т. пл. ~400°) и П. изофталевой к-ты (т. пл. 290—300°). Последний лучше растворим в 40%-ном КОН и хорошо прессуется. Введение в цепь П. ароматич. дикарбоновых к-т метиленовых групп приводит к снижению темп-ры плавления полимера. Замена в основной цепи П. групп — $(CH_2)_n$ — группами — $O(CH_2)_nO$ — в ряде случаев также сопровождается уменьшением темп-ры плавления П. и увеличением эластичности волокон и пленок на его основе. Темп-ры плавления П. уменьшаются также при замене группы — CH_2 — на —О—, при включении метиленовой группы между бензольным ядром и карбоксильной группой. Так, П. строения $[-OCH_4C_6OC_nH_4COO-]_n$ имеет т. пл. 290°, а П. строения $[-OCCH_2C_6H_4CH_2COO-]_n$ плавится при 158°. Уменьшается температура плавления П. и при замене группы $-CH_2-$ между ароматическими звеньями группой — $C(CH_3)_2$ — (т. пл. П. строения $[-OCH_4C_6C(CH_3)_2C_6H_4COO-]_n$ составляет 238°). Водопоглощение пленок П. ароматич. дикарбоновых к-т составляет 0,5% после 24 *час* пребывания пленки в воде.

Лит.: Conix A., Makromolek. Chem., 1957, 24, № 1, 76; его же, J. Polymer Sci., 1958, 29, № 120, 343; Ioda N., Makromolek. Chem., 1959, 32, № 1; Андрианов К. А.

[и др.], Высокомолек. соединения, 1960, 2, № 5, 793; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки. 7 — Гетероцепные соединения). *С. В. Виноградова.*

ПОЛИАРИЛАТЫ — гетероцепные сложные полиэфиры двухатомных фенолов общей формулы $[-OCQCOOQ'O-]_n$, где Q — остаток дикарбоновой к-ты, Q′ — остаток двухатомного фенола. Частным случаем П. являются *поликарбонаты*. Наибольший практич. интерес представляют П. ароматич. дикарбоновых к-т. Такие П. имеют высокую термостойкость, сохраняют хорошие диэлектрич. показатели в широком интервале темп-р, стойки к действию многих химич. агентов. Так, полигидрохинонтерефталат не плавится до 500°, темп-ры размягчения полиарилатов ТД (продукт взаимодействия терефталевой к-ты с *дифенилолпропаном*), ТФ (терефталевая к-та, фенолфталеин) и ИФ (изофталевая к-та, фенолфталеин) равны соответственно 350, 320 и 265°. Потеря в весе полимеров ТД и ИД (изофталевая к-та, дифенилолпропан) *при 350° за 1 час составляет всего лишь* 5%. Пленки смешанного полиарилата дифенилолпропана с изофталевой и терефталевой к-тами не теряют своей механич. прочности после 1000 час. нагревания при 200°; пленки полиарилата ТФ при 180° сохраняют св. 50% прочности. Тангенс угла диэлектрич. потерь полиарилатов ИФ и ТФ в интервале темп-р от —60° до +250° при частоте 10^3 *гц* не превышает $(5—8)\cdot10^{-3}$; их уд. объемное электрическое сопротивление при 200° составляет $10^{-13}—10^{-14}$ *ом·см*. Т. обр., по диэлектрич. свойствам П. превосходят полиэтилентерефталат и поликарбонат на основе дифенилолпропана. П. гидрохинона и резорцина практически нерастворимы в органич. растворителях, П. дифенилолпропана растворимы в фенолах и тетрахлорэтане, П. фенолфталеина свойственна хорошая растворимость во многих органич. растворителях (в циклогексаноне, тетрагидрофуране, хлороформе и др.). Свойства П. зависят не только от строения исходных веществ, но и от их соотношения, если это смешанные П. Так, темп-ра размягчения смешанных П. дифенилолпропана, адипиновой и терефталевой к-т по мере увеличения в П. терефталевой к-ты повышается от ~60° до ~350°. В ряду смешанных П. резорцина, дифенилолпропана и терефталевой к-ты наибольшей эластичностью (удлинение при разрыве ~60%) обладает полимер, содержащий в своем составе 60 мол.% резорцина. П., содержащие в цепи макромолекулы реакционноспособные группы (напр., гидроксильную, двойную связь и др.), обладают термореактивными свойствами.

П. можно получить взаимодействием: 1) диацетатов двухатомных фенолов с дикарбоновыми к-тами:

$$nH_3CCOOQ'OOCCH_3 + nHOOCQCOOH \longrightarrow (-OCQCOOQ'O-)_n + 2n\,CH_3COOH$$

2) эфира дикарбоновой к-ты с двухатомным фенолом:

$$nROOCQCOOR + nHOQ'OH \longrightarrow [-OCQCOOQ'O-]_n + 2n\,ROH$$

3) хлорангидрида дикарбоновой к-ты с двухатомным фенолом:

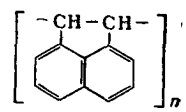
$$nClOCQCOCl + nHOQ'OH \longrightarrow (-OCQCOOQ'O-)_n + 2nHCl$$

П. ароматич. дикарбоновых к-т целесообразно получать по третьему способу: процесс осуществляют при повышенной темп-ре (100—220°) в токе азота и в высококипящем растворителе (динил, дитолилметан, совол) или так же, как межфазную полиэтерификацию (*см. Полиэфиры сложные гетероцепные*).

На основе П. ароматич. дикарбоновых к-т можно изготовлять диэлектрики, пенопласты, пленки и др. изделия, обладающие высокой теплостойкостью.

Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Полиарилаты, М., 1964; Коршак В. В., Виноградова С. В., Усп. химии, 1961, 30, вып. 4, 421; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 7 — Гетероцепные соединения); Conix A., Ind. Chimique Belge, 1957, 22, № 12, 1457; Industr. and Engng Chem., 1959, 51, № 2, 147. *С. В. Виноградова.*

ПОЛИАЦЕНАФТИЛЕН — карбоцепной полимер линейного строения; мол. в. в пределах 100 000—150 000. Зависимость между характеристич. вязкостью раствора П. в тетрагидрофуране и мол. в. выражается соотношением: $[\eta]=9{,}66\cdot10^4\cdot M^{0{,}87}$. П.— твердый белый продукт с температурой размягчения ок. 200°; растворим в бензоле, толуоле, ксилолах, хлороформе, четыреххлористом углероде; нерастворим в диэтиловом эфире, ацетоне и спиртах. При нагревании до 280° структура П. не изменяется; с ростом мол. в. увеличивается количество боковых ответвлений.

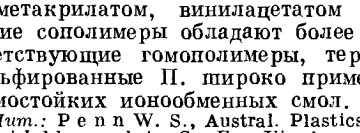


П. получают полимеризацией аценафтилена по радикальному или катионному механизму. Радикальную полимеризацию проводят в р-ре или эмульсии в присутствии перекиси бензоила (при 80°) или перекиси лаурила (130°), катионную полимеризацию — в среде углеводородов с низкой диэлектрич. проницаемостью в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса типа BF_3 (при 0°) или эфирата трехфтористого бора (20—50°).

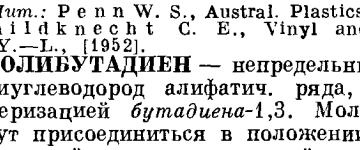
Основное применение П. находит в виде сополимеров аценафтилена с винилкарбазолом, стиролом, метилметакрилатом, винилацетатом и изобутиленом. Такие сополимеры обладают более высокой, чем соответствующие гомополимеры, термич. стойкостью. Сульфированные П. широко применяют в качестве термостойких ионообменных смол.

Лит.: Penn W. S., Austral. Plastics, 1952, № 8, 30—33; Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., [1952]. *Л. К. Яралов.*

ПОЛИБУТАДИЕН — непредельный карбоцепной полиуглеводород алифатич. ряда, получаемый полимеризацией *бутадиена*-1,3. Молекулы бутадиена могут присоединиться в положении 1,4 с образованием линейного полимера с двойными связями в основной цепи (I) или в положении 1,2 с образованием полимера с боковыми группами, содержащими двойную



$$\ldots -\overset{1}{CH_2}-CH=CH-\overset{4}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}-CH=CH-\overset{2}{CH_2}-\ldots \quad (I)$$



$$\ldots -CH_2-\underset{\underset{4\,CH_2}{\|}}{\overset{\overset{3\,CH}{|}}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{4\,CH_2}{\|}}{\overset{\overset{3\,CH}{|}}{CH}}-\ldots \quad (II)$$

связь (II). Свойства изомерных полимеров П. приведены в таблице.

Изомер П.	Темп-ра плавления, °С	Период идентичности, Å	Плотность, *г/см*³
Цис-1,4	154	—	1,01
Транс-1,4	135—140	4,9	1,02
Изотактический-1,2 . . .	120—125	6,5	0,96
Синдиотактический-1,2 . .	154—155	5,14	0,96

В зависимости от способа полимеризации и конкретных условий реакции (типа применяемого инициатора или катализатора, темп-ры реакции и т. д.) П. различаются по своим свойствам, однако все они являются каучуками общего назначения. П. хорошо смешиваются с порошкообразными и жидкими ингредиентами и сочетаются с другими синтетич. каучуками и натуральным каучуком; растворяются в бензоле, галоген- и алкилпроизводных бензола, в галогенопроизводных алифатич. углеводородов; хорошо выдерживают многократные деформации. Средний мол. вес полибутадиеновых каучуков от 80 000 до 250 000.

Способность бутадиена полимеризоваться с образованием каучукоподобного полимера установил С. В. Лебедев (1909). В настоящее время известны различные способы получения П. Так наз. *натрий-бутадиеновый каучук* (СКБ) получают под действием металлич. натрия. Этим способом в 1932 в СССР было начато получение в промышленных масштабах синтетич. каучука на основе бутадиена-1,3.

Бутадиен можно также полимеризовать в эмульсии под влиянием радикальных инициаторов (перекиси водорода и бензоила, персульфаты аммония и калия, гидроперекись кумола, диазоаминобензол, азо-бис-изобутиронитрил и др.). Для ускорения образования из инициаторов радикалов и снижения темп-ры полимеризации вводят соли металлов переменной валентности, чаще всего соли двухвалентного железа, а также другие легко окисляющиеся и восстанавливающиеся соединения. В качестве эмульгаторов применяют натриевые и калиевые соли нафтеновых, жирных или смоляных к-т или их смесей, а также алкиларилсульфонаты. Регуляторами длины цепей служат меркаптаны. Для прекращения полимеризации в реакционную смесь вводят «стоппер» — сульфиды или нитросоединения органич. или неорганич. соединений. Условия эмульсионной полимеризации бутадиена-1,3 такие же, как при получении *бутадиен-стирольного каучука*. Бутадиен-1,3 полимеризуют также в р-ре как под влиянием радикалов, так и при действии каталитич. количеств веществ кислотного и основного характера (напр., $SnCl_4$, BF_3, $TiCl_4$, $NaNH_2$), а также нек-рых металлоорганич. соединений (напр., бутиллития и комплекса натрия с нафталином).

Наибольший интерес представляет полимер бутадиена, получаемый с катализатором Циглера — $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$. В этом случае, как показал Натта, получается поли-*цис*-1,4-бутадиен весьма однородного строения. Этот полимер отличается высокоэластич. свойствами, превосходит в нек-рых отношениях (напр., по сопротивлению истиранию) даже *каучук натуральный*. Исследование свойств образцов с содержанием *цис*-структуры более 97% показало, что полимер имеет малую дисперсность, легко кристаллизуется и хорошо пластицируется.

Одним из методов получения П. является полимеризация бутадиена с применением «а л ф и н о в ы х» к а т а л и з а т о р о в, представляющих собой металлоорганич. системы, состоящие из смеси алкилметалла, галогеналкила и алкоголята металла. Для произ-ва типичного алфинового катализатора из хлористого амила и натрия получают амилнатрий. К последнему добавляют изопропиловый спирт и в образовавшуюся смесь пропускают пропилен, к-рый реагирует с амилнатрием с образованием аллилнатрия:

$$C_5H_{11}Cl + 2Na \longrightarrow C_5H_{11}Na + NaCl$$
$$C_5H_{11}Na + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2CHONa + C_5H_{12}$$
$$C_5H_{11}Na + CH_2{=}CHCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2Na + C_5H_{12}$$

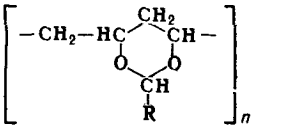
Полимеризацию под действием альфинового катализатора проводят в реакторе с высокоскоростной мешалкой в среде безводного пентана. Реакция идет очень быстро (несколько минут); ее продолжают в течение ~2 час. лишь для того, чтобы быть уверенным в завершении процесса. Мол. вес получаемого таким методом П. достигает 1 500 000—2 000 000, содержание в полимере звеньев, соединенных в положении 1,4, св. 70%. По прочностным показателям этот П. превосходит эмульсионный, по морозостойкости он занимает среднее положение между эмульсионным и натриевым П., в отношении эластичности близок к бутадиен-стирольному каучуку, но уступает ему по динамич. свойствам. К недостаткам П., получаемого на алфиновом катализаторе, относится его плохая обрабатываемость.

Бутадиен-1,3 полимеризуют также под действием γ-лучей при низких темп-рах (от —20° до —196°). При этом вес полимера и скорость полимеризации повышаются с понижением темп-ры. Все полученные этим способом полимеры имеют примерно одинаковый стереоизомерный состав (67% *транс*-1,4-изомера, 32% 1,2-изомера). Предполагают, что полимеризация протекает по ионному механизму. Полибутадиеновый каучук применяют для изготовления автомобильных шин, резиновой обуви и др. резиновых изделий, а также эбонита.

Лит.: Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, М., 1959; Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С., Общая технология резины, 2 изд., 1958; Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, пер. с англ., М., 1958; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки. 3); Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 6 — Карбоцепные соединения); Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963.

Т. А. Макарова.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ — карбоцепные полимеры общей формулы



П. получают обычно действием на водный р-р *поливинилового спирта* альдегидов (д в у х в а н н ы й с п о с о б) или совмещают омыление *поливинилацетата* с ацеталированием образующегося поливинилового спирта (о д н о в а н н ы й с п о с о б). В качестве катализаторов ацеталирования используют к-ты (серную, соляную, фосфорную и др.).

Обычно ацеталирование протекает не полностью и П. содержат свободные гидроксильные (15—20 мол.%) и ацетильные (1,5—2 мол.%) группы. По теоретич. подсчетам, максимальная степень замещения гидроксильных групп при ацеталировании составляет 86,5%, но на практике иногда удается добиться и большего замещения.

Физич. свойства П. (при одинаковой степени замещения) зависят от альдегида, использованного для ацеталирования. С увеличением мол. веса альдегида возрастают водостойкость, морозостойкость и эластичность П., но снижаются темп-ра размягчения, твердость и прочность. Свойства П. изменяются в зависимости от степени замещения гидроксильных групп. С повышением ее уменьшается твердость и темп-ра размягчения, возрастают водостойкость, эластичность и улучшаются диэлектрич. свойства. П. с низкой степенью замещения растворимы только в спиртах, при средней степени замещения — в смесях спирта с неполярными растворителями ароматич. характера. Высокозамещенные П. растворимы в ароматич. растворителях. Плохую растворимость имеет только поливинилформаль. Все П. низших альдегидов отличаются высокой адгезией к различным материалам, обладают хорошей химич. стойкостью, прозрачностью и светостойкостью. Основные физич. свойства П. приведены в таблице (см. ст. 135).

Химич. свойства П. определяются наличием в их макромолекулах ацетильных и гидроксильных групп. П. можно подвергать этерификации, оксиэтилированию, получая продукты с ценными свойствами. При обработке П. многоосновными к-тами, глиоксалем, диизоцианатами и феноло-формальдегидными смолами получают сшитые полимеры. Наибольшее значение приобрели три П.: поливинилбутираль, поливинилформаль, поливинилэтилаль.

П о л и в и н и л б у т и р а л ь (б у т в а р) содержит 55—75 мол. % бутиральных групп; т. стекл. ~55°. Обычно используют поливинилбутираль, содержащий 15—35 вес. % пластификатора (дибутилсебацинат, диоктилфталат и др.). В основном поливинилбутираль применяют в качестве адгезионного

Показатели	Поливинилбутираль	Поливинилформаль	Поливинилэтилаль
Плотн. d_4^{20}, *г/см³*	1,10	1,25	1,35
Показатель преломления n_D^{20}	1,46	1,50	1,46
Теплостойкость, °С			
по Мартенсу	48—55	92	100
по Вика	71—75	120	120
Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	450—550	600—700	600—700
Относительное удлинение, %	15—25	5—10	5—10
Предел прочности при статич. изгибе, *кг/см²*	800—1400	1300	1300
Твердость по Вринеллю, *кг/мм²*	11—12	16—17	17
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	60—100	15—30	10—30
Диэлектрич. проницаемость, при 10^3 *гц*	3,4	4,5	3,1
Электрич. прочность, *кв/мм²*	33,4	26	27—35
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$3\cdot10^{16}$	$3\cdot10^{16}$	$8\cdot10^{16}$
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^3 *гц*	0,007	0,031	0,006

слоя при изготовлении безосколочного стекла (триплекс); кроме того, из него можно получать методом экструзии (см. *Пластических масс переработка*) шланги, прутки и др. В композиции с фенольными смолами поливинилбутираль используют для приготовления универсальных клеев (напр., клей «БФ»).

Поливинилформаль (формвар), степень ацеталирования 75—85 мол. %. Отличается высокой термостойкостью и стойкостью к истиранию. Этот полимер в основном используют в композиции с фенольными смолами для электроизоляционных покрытий; платифицированный поливинилформаль — для произ-ва электротехнич. изделий методом литья под давлением и прессованием.

Поливинилэтилаль (альвар) используется для произ-ва лаков и политур (заменитель шеллака); пластифицированный полимер можно перерабатывать методом литья под давлением.

Лит.: Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., 1961; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, М., 1964; Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960.

С. П. Круковский.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ — карбоцепной полимер аморфной структуры; прозрачный бесцветный продукт; мол. вес обычно в пределах 10 000—500 000. Соотношение между характеристич. вязкостью в ацетоне и мол. весом выражается ф-лой:

$$\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad OCOCH_3\end{array}\right]_n$$

$$|\eta| = 1{,}58\cdot10^{-4}M^{0{,}69}$$

П. растворим во многих органич. растворителях; немного набухает в воде; нерастворим в бензине, керосине, терпеновых углеводородах. Нек-рые физич. свойства П. приведены ниже.

Плотность d_4^{20}, *г/см³*	1,19
Показатель преломления n_D^{20}	1,467
Темп-ра стеклования, °С	24—34
Коэфф. линейного термич. расширения (на 1°)	$8,6\cdot10^{-5}$
Водопоглощение за 48 час, %	2
Теплопроводность, *кал/сек·см·град*	$38\cdot10^{-5}$
Диэлектрич. проницаемость при 20° (1 *кгц*)	3,06
Электрич. прочность при 30°, *кв/мм*	1

Вследствие невысокой темп-ры стеклования П. обладает заметной деформируемостью при комнатной темп-ре (хладотекучестью). Для изотропных пленок П. предел прочности при разрыве при изменении мол. веса от 150 000 до 450 000 сохраняется постоянный — около 400 *кг/см²* (при 10°). Прочность же ориентированных пленок П. зависит от мол. веса и может достигать значительной величины (4000 *кг/см²*).

П. омыляется к-тами и щелочами с образованием *поливинилового спирта*. При пиролизе П. выделяется лишь незначительное количество мономера; главными продуктами являются уксусная к-та и нерастворимые полимеры.

Получают П. радикальной полимеризацией *винилацетата* в растворителе, эмульсии или в блоке (см. *Полимеризация*). При этом легко происходит передача цепи через мономер, приводящая к снижению мол. веса П., и через полимер, приводящая к образованию разветвленных макромолекул. Имеются данные о полимеризации винилацетата в присутствии катализаторов Циглера, триэтилбора, тетраэтилсвинца, однако механизм этих процессов мало изучен. В больших количествах П. производится в виде водных дисперсий с величиной частиц от 0,05 до 2 *мк* и содержанием твердой фазы 50—55%.

П. обладает высокой адгезией к силикатному стеклу, коже, тканям и поэтому его р-ры применяют для приготовления клеев и лаков. Водные дисперсии П. используют в качестве лакокрасочного материала, не требующего олифы или органич. растворителя. П. используют также при изготовлении покрытий для полов (в смеси с наполнителем и краской), в композициях с бетоном, для получения различных пропиток, аппретур, придания несминаемости и жесткости тканям. Из сополимеров винилацетата с винилхлоридом изготовляют плитки для полов и патефонные пластинки. П. служит исходным продуктом для получения поливинилового спирта.

В различных странах П. известен под названиями джелва (США), мовилит (ФРГ), новил (Франция) и др.

Лит.: Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960; Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954.

Е. Н. Ростовский.

ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ — см. *Поливинилацетали.*

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД — линейный карбоцепной кристаллизующийся $[-CH_2-CCl_2-]_n$ полимер; d_4^{30} 1,875; n_D^{20} 1,63; т. размягч. 185—200°; т. разл. 210—225°. Для практич. целей обычно используют П. с. мол. в. 10—100 тыс.

Высокомолекулярный П. очень плохо растворим. Единственный известный растворитель П., к-рый дает р-ры, не превращающиеся в гели при охлаждении до комнатной темп-ры,— три(диметиламидо)фосфат. П. ограниченно растворим в горячих о-дихлорбензоле, диметилформамиде и циклогексаноне; при охлаждении р-ров полимер выпадает в осадок. Диоксан и тетрагидрофуран являются растворителями для низкомолекулярных полимеров. Выше ~180° начинается дегидрохлорирование П., сопровождающееся окрашиванием материала в красновато-коричневый цвет (из-за образования полиеновых структур).

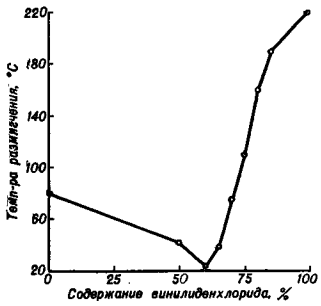
П. получают радикальной полимеризацией *винилиденхлорида* в эмульсии. Недостаточная термич. устойчивость затрудняет переработку П., к-рая возможна лишь в присутствии стабилизаторов. П. трудно пластифицировать, т. к. с ним совмещаются лишь очень немногие высококипящие жидкости. К наиболее совместимым относятся высокохлорированные ароматич. углеводороды. Из П. можно получить прочные, устойчивые к действию растворителей и к-т нити, пленки, литые и прессованные изделия. Однако из-за трудности переработки и стабилизации он имеет ограниченное практич. значение. Широкое распространение приобрели сополимеры винилиденхлорида, в частности с *винилхлоридом.*

Сополимеры с винилхлоридом. Совместная полимеризация легко протекает в водной

эмульсии с применением растворимых в воде инициаторов (персульфаты, перекись водорода) или в суспензии с растворимыми в мономерах инициаторами (перекиси, азосоединения). В первом случае для выделения сополимеров латекс (если он не применяется самостоятельно) коагулируют электролитами; выпавший полимер фильтруют, промывают, сушат. В суспензионном процессе (он пригоден не для всех соотношений мономеров) сополимер получается в виде хорошо фильтрующегося порошка или мелких гранул.

При сополимеризации винилиденхлорида с винилхлоридом из-за различной реакционной способности этих мономеров содержание звеньев винилиденхлорида в первоначально образующемся сополимере выше, чем содержание винилиденхлорида в исходной смеси мономеров. Поэтому в тех случаях, когда необходимо получить однородные по составу сополимеры, винилиденхлорид при сополимеризации постепенно добавляют в реакционную смесь для поддержания постоянного соотношения реагирующих мономеров.

Для аморфных сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом характерна лучшая, чем у П., растворимость в циклогексаноне и сложных эфирах, а также более низкая темп-ра размягчения. Последняя при одинаковой степени полимеризации существенно зависит от состава сополимеров (см. рис.). С возрастанием содержания винилиденхлорида от 0 до 60% темп-ра размягчения (по Вика) снижается с 80° до 23°, резко возрастая затем в области кристаллич. продуктов, отличающихся повышенным содержанием винилиденхлорида. Сополимеры с более низкой темп-рой размягчения лучше растворяются в органич. растворителях.



Зависимость темп-ры размягчения (по Вика) сополимера от содержания в нем винилиденхлорида.

Сополимеры с высоким содержанием винилиденхлорида (более 75%) применяют для производства труб, различной арматуры (например, вентилей), моноволокна (саран В — США, вестан — ФРГ), химически стойкой и мало гигроскопичной тары, пленок с исключительно низкой паропроницаемостью. Сополимеры с относительно небольшими количествами винилиденхлорида могут служить заменителями шеллака при изготовлении граммофонных пластинок. В лакокрасочной пром-сти используют сополимер, содержащий 40% винилиденхлорида и 60% винилхлорида. Стабильные водные дисперсии этого сополимера применяют для получения пленок и покрытий, а также при пропитке, склеивании и аппретировании пористых и волокнистых материалов.

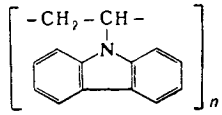
Прочие сополимеры. Сополимеры с акрилонитрилом (20—40% последнего) обладают хорошей растворимостью в ацетоне и других кетонах. Их легко перерабатывают прядением из р-ров в волокна, отличающиеся достаточно высокой светостойкостью. Покрытия и пленки из р-ров или водных дисперсий таких полимеров масло- и бензостойки и представляют большой практич. интерес.

Из р-ров или водных дисперсий сополимеров П. с эфирами акриловой к-ты (в том числе тройных сополимеров винилиденхлорид — винилхлорид — акрилат) получают высокоэластич. пленки без применения пластификаторов.

Сополимеры винилиденхлорида с бутадиеном представляют собой каучукоподобные материалы. Вулканизаты обладают повышенной устойчивостью к действию растворителей, химич. стойкостью, пониженной горючестью. Применяют также водные дисперсии сополимера винилиденхлорида с бутадиеном.

Лит.: Гордон Г. Я., Хлористый винилиден и его сополимеры, М., 1957; Janda J., Vinylové monoméry, Bratislava, 1958; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, [пер. с англ.], М., 1963. *Г. Я. Гордон.*

ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ — азотсодержащий карбоцепной линейный полимер аморфной структуры; прозрачный стекловидный продукт.



П. устойчив к действию к-т и щелочей; обладает высокой теплостойкостью, гидрофобностью и высокими диэлектрич. свойствами, не изменяющимися заметно в широком интервале частоты тока и темп-р. По своим диэлектрич. свойствам этот полимер близок к *полистиролу*.

П. растворим в кетонах, эфирах, ароматич. и хлорированных углеводородах; набухает в диметилформамиде. В интервале 200—260° П. можно подвергать ориентации. Полимер после ориентации теряет прозрачность, заметно увеличивается его прочность. Недостатком П. является малая механич. прочность. Ниже приведены нек-рые физич. свойства П.

Плотность, *г/см³*	1,19—1,20
Предел прочности при изгибе, *кг/см²*	700—1000
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	5—15
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²*	14
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150—170
Темп-ра стеклования, °С	150
Уд. теплоемкость, *кал/г·град*	0,30
Коэфф. линейного термич. расширения (на 1°)	$4\cdot10^{-5}$
Водопоглощение, %	0,1
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц*	2,8—3,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^6 *гц*	$6\cdot10^{-4}$
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{17}
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	10^{13}
Электрич. прочность, *кв/мм*	25—30

Получают П. полимеризацией *N*-винилкарбазола в присутствии перекисных инициаторов. П. перерабатывается в изделия преим. методом литья под давлением (см. *Пластических масс переработка*) при темп-ре 250—290° и уд. давлении 1500—2000 *кг/см²*. Из-за хрупкости П. часто используют в смеси с наполнителями (кварцевая мука, асбест, слюда и т. д.).

Применяют П. для изготовления изделий высокочастотной электротехники, требующих по условиям эксплуатации повышенной теплостойкости, а также для изготовления деталей химич. аппаратуры, стойких при темп-рах до 110° к действию щелочей и кислот.

Лит.: Барг Э. И., Технология синтетических и пластических масс, Л., 1954; Plastics, 1962, 27, № 301, 132—134; Saechtling-Zebrowski, Kunststoff-Taschenbuch, München, 1961, S. 158—59. *К. А. Сивоградова.*

ПОЛИВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ — эфиры *поливинилового спирта*; делятся на простые и сложные П. э.

Простые П. э.— карбоцепные полимеры, содержащие простые эфирные связи. Простые П. э.— прозрачные, светостойкие, химически инертные и термически стабильные (до 200°) продукты. Поливинилметиловый эфир — высоковязкая жидкость, хорошо растворимая в холодной воде и выпадающая из р-ра при темп-ре выше +35°. Остальные простые П. э. в воде нерастворимы, но легко растворяются в углеводородах, сложных эфирах, хлорпроизводных углеводородов. Все полимеры простых виниловых эфиров обладают хорошими адгезионными свойствами, что послужило основанием для использования их в качестве компонентов клеевых композиций. В кислых и щелочных р-рах полимеры не омыляются. П. э., в

частности поливинилфениловый эфир,— прозрачные стекловидные полимеры розового цвета, хорошо растворимые в обычных органич. растворителях, за исключением спирта и ацетона. Свойства нек-рых бальзамоподобных П. э., имеющих константу Фикенчера $K = 50—60$ (см. *Поливинилхлорид*), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Полимер	d_4^{20}	n_D^{20}	Диэлектрич. проницаемость при 50 *цикл/сек*
Поливинилметиловый эфир	1,045	1,467	3,5
Поливинилэтиловый эфир	0,96	1,454	3,0
Поливинилизобутиловый эфир	0,91	1,452	2,2

Качественной реакцией для простых П. э. служит ярко-синее (до зеленого) окрашивание, к-рое появляется при действии на полимер уксусного ангидрида в присутствии конц. серной к-ты.

Простые П. э. синтезируют полимеризацией алкил- и арилвиниловых эфиров по катионному механизму под действием катализаторов Фриделя — Крафтса, образующих комплексы с водой, эфиром или спиртом, обычно присутствующими в системе. Наиболее интенсивно процесс идет в присутствии трехфтористого бора. Высокомолекулярные полимеры образуются в присутствии небольших количеств катализатора (доли процента) при —40° и ниже.

Образование П. э. замещением гидроксильных групп поливинилового спирта протекает в сравнительно жестких условиях и потому сопровождается значительной деструкцией полимера и другими побочными реакциями. Даже при многократном повторении процесса степень замещения гидроксильных групп поливинилового спирта эфирными группами невелика. Поэтому синтез П. э. из поливинилового спирта представляет лишь теоретич. интерес.

В результате полимеризации винилалкиловых эфиров в присутствии каталитич. комплекса, растворимого в мономере, образуются аморфные полимеры. Если каталитич. комплекс нерастворим в мономере, может образоваться полимер частично изотактической структуры (см. *Изотактические полимеры*). Для получения изотактического полимера винилалкиловые эфиры полимеризуют в среде жидкого пропана при темп-ре от —60° до —80°. В смесь постепенно вводят комплекс трехфтористого бора с диэтиловым эфиром в количестве до 1% от веса мономера. По истечении 2 час. полученный полимер растворяют в смеси толуола и метилвинилкетона и осаждают этиловым спиртом. Таким методом получены стереорегулярные полимеры винилизопропилового, винилизобутилового, винилбутилового и др. эфиров.

Кристаллич. полимеры простых виниловых эфиров значительно отличаются по свойствам от соответствующих аморфных полимеров. Аморфный поливинилметиловый эфир прозрачен, имеет бальзамоподобную консистенцию, обладает хорошей клейкостью. Кристаллич. полимер, несмотря на более низкую степень полимеризации, тверд при обычной темп-ре, непрозрачен, плавление его кристаллитов начинается при 140°. Аморфный поливинилизобутиловый эфир начинает размягчаться при 65—70°, темп-ра плавления кристаллич. полимера ок. 130°. Полимер сохраняет кристаллич. структуру и после многократного переосаждения.

Поливинилметиловый эфир пригоден в качестве неионного термосенсибилизирующего агента для природных и синтетич. латексов, для повышения адгезионных свойств клеев и замазок, как пластификатор для нитроцеллюлозы и хлорированного каучука и т. д. Поливинилизобутиловый и поливинил-н-бутиловые эфиры используют для склеивания целлофана и фольги, для приклеивания различных материалов к стеклу и металлам, для обивки сидений в автомобилях.

Ю. А. Пуринсон.

Сложные П. э.— карбоценные полимеры виниловых эфиров карбоновых или минеральных к-т. Мол. веса полимеров зависят от способа и условий их получения, а также от чистоты мономера и могут быть в пределах от 10 000 до 200 000 и выше. На рисунке представлена зависимость темп-ры стеклования (T_c) сложных П. э. карбоновых к-т нормального строения от длины кислотного остатка. Минимум на кривой объясняется наложением двух факторов при увеличении длины ацильного радикала: 1) постепенным понижением T_c аморфного полимера, 2) кристаллизацией боковых заместителей в случае сложных П. э. высших жирных к-т. Более высокие значения T_c, по сравнению с *поливинилацетатом*, имеют производные ароматич. к-т. У полимерных эфиров с разветвленными ацильными группами T_c выше, чем у изомерных эфиров к-т нормального строения, благодаря повышенной плотности упаковки макромолекул.

Зависимость темп-ры стеклования полимерных виниловых эфиров карбоновых к-т нормального строения от длины ацильного радикала.

По отношению к растворителям поливинилпропионат и поливинилбутират ведут себя аналогично *поливинилацетату*. У полимерных эфиров с более длинными ацильными группами увеличивается растворимость в углеводородах, уменьшается растворимость в ацетоне и низших спиртах, возрастает стойкость к омылению.

Анализ и идентификацию сложных П. э. проводят обычно по образованию *поливинилового спирта* при омылении.

Получают сложные П.э. двумя способами: полимеризацией соответствующих мономеров или этерификацией поливинилового спирта. Сложные виниловые эфиры полимеризуют под действием радикальных инициаторов (перекисей, динитрила азодиизомасляной к-ты) или света в р-ре, эмульсии, блочным или микроблочным (суспензионным) методом. Для тех виниловых эфиров, к-рые очень легко омыляются (напр., для винилформиата), полимеризация в водной среде практически неприменима.

По мере увеличения ацильного радикала в гомологическом ряду сложных виниловых эфиров скорость полимеризации, как правило, уменьшается. При полимеризации различных сложных виниловых эфиров образуются разветвления вследствие реакций передачи цепи. Развитие этих реакций вызывает в нек-рых случаях при большой глубине полимеризации появление сшитых структур. Виниловые эфиры с ненасыщенными ацильными группами полимеризуются медленнее, чем эфиры предельных к-т. Это объясняется появлением в процессе полимеризации малоактивных радикалов аллильного типа.

Поливинилформиат $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ OCO \\ | \\ H \end{array} \right]_n$ растворим в ацетоне, хлороформе, диоксане и нек-рых других растворителях; в отличие от поливинилацетата, не растворяется в спирте и бензоле; d_4^{20} в пределах 1,344—1,350. Темп-ра стеклования полимера возрастает с понижением темп-ры полимеризации. Зави-

симость между характеристич. вязкостью р-ров поливинилформиата в ацетоне при 30° и мол. весом выражается ф-лой: $[\eta]=2{,}93\cdot10^{-2}\,M^{0{,}63}$. Поливинилформиат гидролизуется во много раз легче, чем поливинилацетат, и может быть омылен нагреванием с водой. Выделяющаяся при этом муравьиная к-та катализирует процесс. Получают поливинилформиат полимеризацией винилформиата в массе или р-ре по радикальному механизму. Скорость полимеризации винилформиата выше, чем у винилацетата. Поливинилформиат может быть получен в стереорегулярной (синдиотактической) форме. Образующийся из такого полимера поливиниловый спирт имеет меньшее количество 1,2-гликолевой структуры и более водостоек, чем полученный из поливинилацетата.

Поливинилпропионат $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ |\\ OCO\\ |\\ C_2H_5\end{array}\right]_n$ и поливинилбутират $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ |\\ OCO\\ |\\ C_3H_7\end{array}\right]_n$ получают радикальной полимеризацией соответствующих мономеров. В табл. 2 приведены нек-рые свойства этих полимеров.

Таблица 2

Показатели	Поливинилпропионат	Поливинилбутират
Плотн. d_4^{20}, *г/см³*	1,15	1,06
Диэлектрич. проницаемость (частота 1 *кгц*, темп-ра 20°)	3,12	3,89
Тангенс угла диэлектрич. потерь (1 *кгц*, 20°)	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$20\cdot10^{-2}$
Эффективные дипольные моменты	2,0	1,9

Сополимеры винилпропионата и винилбутирата имеют преимущества перед поливинилацетатом при приготовлении лаков и латексов вследствие их большей устойчивости к воде и свету, а также из-за лучшей пластичности.

Поливинилбензоат $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ |\\ OCO\\ |\\ C_6H_5\end{array}\right]_n$ (т. стекл. 50°, n_D^{20} 1,5775) находит применение для приготовления лаков.

Полимеры виниловых эфиров непредельных к-т могут так же, как и высыхающие масла, постепенно превращаться в твердые нерастворимые трехмерные соединения. Поливинилкоричный эфир образует пространственную структуру при ультрафиолетовом освещении и применяется в качестве фоточувствительного полимера.

Кислый сернокислый эфир поливинилового спирта $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ |\\ OSO_3H\end{array}\right]_n$ образуется при действии серной или хлорсульфоновой к-ты на поливиниловый спирт. Водные р-ры этого полимера можно использовать в качестве эмульгаторов. Примесь сернокислого эфира в поливиниловом спирте, полученном кислотным гидролизом, уменьшает стабильность полимера.

Поливиниловые эфиры титановой кислоты обладают высокой водостойкостью и химич. устойчивостью. Их получают взаимодействием поливинилового спирта с эфирами (переэтерификация) или солями титановой к-ты.

Поливинилфосфорнокислые эфиры (напр., образующиеся при действии хлорокиси фосфора на поливиниловый спирт) применяют для придания огнестойкости полимерным пленкам и волокнам.

Сложные П. э. находят промышленное применение для получения поливинилового спирта, приготовления лаковых композиций, светочувствительных материалов и др. *Е. Н. Ростовский.*

Лит.: Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960; Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, М., 1964; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — карбоцепной полимер; белый, твёрдый при комн. темп-ре продукт; плотн. d_4^{20} 1,293; показатель преломления n_D^{25} 1,51. Гидроксильные группы $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ |\\ OH\end{array}\right]_n$ в П. с. находятся преимущественно в положении 1,3 и лишь незначительное количество (1—2%) в положении 1,2. Непластифицированный П. с. при нагревании не плавится, а размягчается при темп-ре 200° с разложением. Несмешивающиеся с водой сложноэфирные *пластификаторы* не совмещаются с П. с.; полимер чаще всего пластифицируют глицерином и гликолями. П. с. хорошо растворяется в воде, в разбавленных водных р-рах солей, гликолях и глицерине и в то же время обладает высокой стойкостью к действию большинства универсальных органич. растворителей, в том числе к маслам, бензину и керосину. Пленки и изделия из П. с. отличаются высокой поверхностной твердостью и низкой хладотекучестью. Пленки из П. с. обладают высокой газонепроницаемостью — в 15—20 раз (в зависимости от количества пластификатора) большей, чем пленки резины из натурального каучука. Это объясняется наличием водородных связей между звеньями соседних макромолекул

$$\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ |\\ OH\ldots\ldots OH\\ |\\ -CH_2-CH-\end{array}$$

Водородные связи затрудняют диффузию газов в пленки П. с. и препятствуют его размягчению.

Вытягиванием полимера в 5—6 раз от его первоначальной длины можно вызвать ориентацию макромолекул и этим улучшить его прочностные характеристики (предел прочности при растяжении ориентированной непластифицированной пленки из П. с. 4000—4500 *кг/см²*, неориентированной — 600—1100 *кг/см²*).

Для П. с. характерны все реакции спиртов. Так, при действии на него металлич. натрия в жидком аммиаке при —25° образуется поливинилалкоголят натрия, действием галоидалкилов превращаемый в поливиниловые простые эфиры (см. *Поливиниловые эфиры*)

$$\ldots-CH_2-\underset{OH}{CH}-\ldots \xrightarrow{Na} \ldots-CH_2-\underset{ONa}{CH}-\ldots \xrightarrow{RHal} \ldots-CH_2-\underset{OR}{CH}-\ldots$$

При нагревании П. с. выше 100° его мол. вес увеличивается, уменьшается эластичность и растворимость. Это является, по-видимому, результатом внутри- и межмолекулярной дегидратации П. с.:

$$\ldots-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-\ldots \xrightarrow{-H_2O}$$

$$-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\overset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-\ldots$$

$$\ldots-CH_2-\underset{\underset{\diagup\!\!\!

В присутствии к-т или щелочей дегидратация ускоряется, одновременно протекает и альдольная конденсация. С акрилонитрилом П. с. образует цианэтиловые эфиры:

$$\ldots-CH_2-\underset{\underset{OCH_2CH_2CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OCH_2CH_2CN}{|}}{CH}-\ldots$$

имеющие повышенную водостойкость и другие ценные технич. свойства.

При этерификации П. с. ангидридами в присутствии безводного уксуснокислого натрия или пиридина образуются сложные эфиры П. с. (см. *Поливиниловые эфиры*). Этим методом получены ацетаты, формиаты, пропионаты, бутираты, фторацетаты, сульфаты, бензоаты и др. В промышленности применяют только сложные эфиры П. с., образованные двухосновными кислотами (щавелевой, малеиновой) и имеющие, следовательно, сетчатую структуру.

При конденсации П. с. с различными алифатич. и ароматич. альдегидами в присутствии к-т (в качестве катализаторов) образуются *поливинилацетали*. Эту реакцию используют для придания пленкам и волокнам из П. с. нерастворимости в воде и повышенных влаго- и термостойкости. Полимер теряет растворимость при ацеталировании гидроксильных групп на 30—40%. Подобно крахмалу, П. с. дает синее окрашивание с иодом.

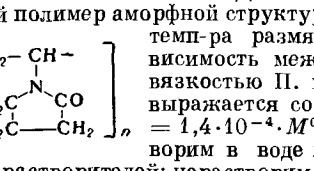
Получить П. с. непосредственной полимеризацией не представляется возможным, т. к. мономер — виниловый спирт — в момент образования изомеризуется в ацетальдегид. Поэтому П. с. получают *полимераналогичными превращениями* его производных—щелочным или кислотным гидролизом сложных поливиниловых эфиров. Чаще всего в качестве исходного соединения используют *поливинилацетат*. Применение в качестве катализаторов минеральных к-т требует очень тщательной последующей промывки образующегося полимера, так как присутствие даже небольших количеств к-ты снижает термич. стойкость и растворимость П. с., ускоряет его деструкцию. Гидролиз поливиниловых эфиров незначительным количеством щелочи в присутствии спирта лишен недостатков кислотного гидролиза. Технич. П. с., полученный из поливинилацетата, обычно содержит 1,5—2 мол. % ацетильных групп.

Предложено получать П. с. из поливинилформиата, к-рый легко гидролизуется при нагревании с водой даже в отсутствие специально вводимого катализатора. Муравьиная к-та, выделяющаяся при гидролизе поливинилформиата, является достаточно активным катализатором.

П. с. находит широкое применение. Из него получают синтетич. волокно (см. *Поливинилспиртовые волокна*), жесткие, лишенные запаха и не проницаемые для большинства газов пленки. Растворы П. с. используют для шлихтования нитей основы в текстильном производстве. П. с. применяют также в качестве клея, эффективных эмульгаторов, стабилизаторов при эмульсионной полимеризации, для производства эластичных труб, устойчивых к маслам и бензолу.

Лит.: Ушаков С. Н., Поливинилловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960; Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952. *Ю. А. Пуринсон.*

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН — карбоцепной линейный полимер аморфной структуры; белый порошок; темп-ра размягчения ~ 150°. Зависимость между характеристич. вязкостью П. в воде и мол. весом выражается соотношением: $[\eta] = 1{,}4\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}7}$. П. хорошо растворим в воде и большинстве органич. растворителей; нерастворим в диэтиловом эфире и алифатич. углеводородах.



П. получают полимеризацией N-винилпирролидона по радикальному или ионному механизму. При полимеризации в присутствии перекиси водорода или динитрила азодиизомасляной к-ты получаются продукты с мол. в. до 200 000. В присутствии таких катализаторов, как серная или азотная к-та, образуются олигомеры с мол. весом 300—400.

В пром-сти П. получают полимеризацией N-винилпирролидона под действием H_2O_2 в блоке или в р-ре. Продукт блочной полимеризации имеет невысокий мол. вес, содержит ок. 10% мономера, окрашен и обладает неприятным запахом. Больший интерес представляет полимеризация в водном р-ре; в случае активации аммиаком скорость реакции достаточно высока даже при невысоких темп-рах (50—60°). Качественное и количественное определение П. основано на его способности образовывать окрашенный комплекс с иодом.

П. применяют в медицине для приготовления кровезаменяющих р-ров, пролонгации действия нек-рых лекарств, напр. новокаина, пенициллина, и для дезинтоксикации организма. Лекарственные препараты на основе П.— перистон (ФРГ), субтозон (Франция), компенсан (Австрия), гемовинил, гемодез (СССР). П. применяется также в текстильной пром-сти для снятия краски с плохо окрашенной ткани, усиления накрашиваемости синтетич. волокон, повышения эффективности моющих веществ; в косметике П. используют как загущающий агент при приготовлении кремов, зубных паст, губных помад и др.

Лит.: Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Вестн. АН СССР, 1957, № 7, 45; Шостаковский М. Ф. [и др.], Сообщение Всес. хим. об-ва, 1955, № 3, 5; Reppe W., Polyvinylpyrrolidon, Weinheim, 1954.

Ф. П. Сидельковская.

ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ВОЛОКНА — волокна из *поливинилового спирта*; известны под названиями винол (СССР), винилон, куралон, мьюлон (Япония), виналон (КНДР), винал (США) и др. П. в. устойчивы к действию света, к-т, щелочей, морской воды, органич. растворителей и нефтепродуктов, микроорганизмов и др. П. в. могут быть окрашены в массе или подвергнуты матированию двуокисью титана; для крашения используют те же красители, что и для целлюлозных волокон, однако в случае П. в. вследствие более плотной структуры получается менее яркая окраска. Поливиниловый спирт, используемый для произ-ва волокна винол, должен иметь степень полимеризации 1200—1700, минимальное содержание ацетатных групп, гидроксильных групп в положении 1—2, разветвлений, а также посторонних примесей. Перед получением прядильного р-ра поливиниловый спирт промывается водой от низкомолекулярных фракций и примесей, содержание к-рых строго регламентируется.

В том случае, если поливиниловый спирт содержит кислые или щелочные примеси, его нейтрализуют.

При формовании волокна по мокрому методу (винол М) прядильные р-ры концентрацией 14—16% приготовляют растворением в воде порошкообразного полимера (набухшего после промывки) при непрерывном перемешивании. После 2—3-кратной фильтрации прядильный раствор подвергают деаэрации (выстаивание при атмосферном давлении) и подают на прядение. Все эти процессы осуществляют при 80—95°. Формование волокна ведут при 40—45° в солевую ванну, содержащую в 1 *л* 400—420 *г* сульфата натрия. С целью повышения прочности и уменьшения растворимости в воде волокно подвергают мокрой 2—4-кратной вытяжке в солевой ванне. После этого его сушат и при повышенной темп-ре вытягивают в 2—5 раз. Для создания нужной структуры волокно подвергают термообработке (210—225°) в течение 5—10 мин. Для придания полной нерастворимости в кипящей воде

волокно в течение 20—40 мин. при 60—80° ацеталируют в р-ре, содержащем 15—20% серной к-ты, 20% сульфата натрия и 4% формальдегида. Вместо формальдегида можно использовать бензальдегид; в этом случае получается более эластичное волокно. После промывки водой волокно подвергают авиважной обработке и сушат.

Формование волокон по сухому методу (винол С) производится из полимера, пластифицированного водой. Поливиниловый спирт, набухший после промывки, пластифицируют и гранулируют на шнековых или других машинах, используемых в промышленности пластмасс. Полученная прядильная масса содержит 35—50% полимера и имеет темп-ру плавления (размягчения) 70—120°. Гранулированный полимер после охлаждения и ряда промежуточных операций поступает в шнековый расплавитель прядильной машины. Формование ведется в шахте с испарением воды. Волокно после прядильной машины поступает на дополнительную многоступенчатую вытяжку (в 3—15 раз) при повышенной темп-ре, а иногда и на дополнительную термообработку. Для получения волокна по сухому методу требуется поливиниловый спирт повышенной регулярности, т. к. в этом случае водостойкость волокну придается только за счет более плотной структуры и увеличения межмолекулярного взаимодействия. Иногда и при сухом формовании волокно обрабатывают сшивающими реагентами или ацеталируют с целью придания ему повышенной водостойкости.

Штапельное волокно винол, полученное по мокрому методу, обладает следующими свойствами:

Плотность, *г/см³*	1,26—1,30
Элементарный номер	3000—6000
Прочность при разрыве в сухом состоянии, *ркм*	26—40
Потеря прочности в мокром состоянии, %	15—20
Удлинение при разрыве в сухом состоянии, %	20—26
Начальный модуль упругости, *кг/мм²*	300—600
Устойчивость к двойным изгибам, тысячи циклов	100—700
Температурные пределы эксплуатации, °С от	—60 до +170

Благодаря высокой гигроскопичности штапельное волокно можно использовать для выработки тканей широкого применения (как в чистом виде, так и в смесях с хлопком и вискозным штапельным волокном), для произ-ва фильтровальных материалов и др.

Высокопрочное жгутовое штапельное волокно, полученное по мокрому методу, имеет прочность при разрыве 55—75 *ркм*, удлинение при разрыве 14—18% и модуль упругости 600—1500 *кг/мм²*; его применяют для выработки канатов, рыболовных снастей, как кордное для резинотехнич. изделий, для изготовления брезентов, парусины, армированных пластиков.

Филаментное волокно имеет прочность при разрыве до 70—90 *ркм*, удлинение при разрыве 9—16% и модуль упругости 800—2000 *кг/мм²*. Остальные его показатели почти не отличаются от приведенных выше. Филаментное волокно находит применение в основном в произ-ве резинотехнич. изделий (транспортерных лент, шлангов, приводных ремней и др.). Филаментное волокно для целей широкого потребления (шелк) общего номера 30—80 имеет примерно те же показатели, что и штапельное волокно; оно находит применение для изготовления трикотажных изделий и тонких тканей.

Изделия из волокна винол отличаются высокой износоустойчивостью, сохраняют форму и размер при термообработке во влажном состоянии, быстро высыхают. При использовании смесей водорастворимого волокна с водонерастворимым можно получать сверхтонкие ткани и изделия со специальными эффектами. Водорастворимое П. в. успешно применяется в качестве связующего при производстве нетканых материалов и др. Волокно винол благодаря наличию большого количества гидроксильных групп легко поддается модификации с получением ионообменных, бактерицидных и других видов волокон.

Лит.: Перепелкин К. Е., Хим. волокна, 1962, № 1, с. 39; Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, М.—Л., 1960. *К. Е. Перепелкин.*

ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬ — см. *Поливинилацетали.*

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — карбоцепной линейный полимер аморфной структуры $[-CH_2-CHCl-]_n$, белый, твердый при обычной темп-ре продукт; мол. в. до 300—400 тыс., т. стекл. 75—80°. П. растворяется в дихлорэтане, хлорбензоле, нитробензоле, тетрагидрофуране, циклогексаноне; устойчив к действию влаги, к-т, щелочей, р-ров солей, углеводородов нефти.

П. хорошо совмещается со многими *пластификаторами*, напр. с дибутилфталатом, диоктилфталатом, диоктилсебацинатом, трикрезилфосфатом, эпоксидированными растительными маслами, хлорированными парафинами. П. пластифицируют также нек-рыми полимерами, напр. *бутадиен-нитрильным каучуком.*

Выше 140° П. заметно разлагается с выделением HCl; разложение ускоряется солями железа, цинка и в меньшей степени солями меди. В результате дегидрохлорирования образуются темноокрашенные продукты, содержащие сопряженные двойные связи. Добавлением к П. веществ (стабилизаторов), способных связывать выделяющийся хлористый водород, а также ингибировать цепные реакции окисления и деструкции, можно существенно повысить термостабильность полимера. В качестве стабилизаторов используют соединения свинца (свинцовые белила, ортосиликат и стеарат свинца и др.), окиси, гидроокиси, алкоголяты, карбонаты и жирнокислотные соли щелочных и щелочноземельных металлов, оловоорганические соединения, производные мочевины, эпоксисоединения, алкилфенолы, алкиларилфосфаты и др.

Для защиты П. от действия света предложены фенилсалицилат, 2,2′-диоксибензофенон, 5-хлор-2-оксибензофенон, резорциндибензоат, а также пигменты, уменьшающие проникновение УФ-лучей в толщу материала (сажа, двуокись титана и др.). Термостабильность и светостойкость П. сильно зависят от степени чистоты исходного мономера.

П. получают суспензионной или эмульсионной полимеризацией *винилхлорида* (см. *Полимеризация*). В качестве дисперсионной среды используют воду. Механизм процесса — радикальный. Низкотемпературной (от —10 до —20°) радикальной полимеризацией или полимеризацией с использованием в качестве растворителей альдегидов (40—60°) можно получить стереорегулярный синдиотактический П., обладающий повышенной темп-рой размягчения.

Суспензионный способ. Растворимые в мономере инициаторы (перекиси, азосоединения) применяют в количестве 0,1—0,5%. Мономер интенсивно перемешивают в реакторе под давлением 6—8 *ат* при 40—50° в присутствии водного р-ра желатины, поливинилового спирта или других растворимых в воде высокомолекулярных веществ, обладающих способностью эмульгировать мономер и стабилизировать суспензию образующегося П.

Полимеризация протекает в каплях мономера и сопровождается выделением тепла (более 20 *ккал/моль*), вследствие чего реакционный аппарат необходимо охлаждать. Заполимеризовавшийся продукт отфильтровывают, промывают, сушат, а затем просеивают. П., приготовленный по суспензионному

способу, содержит минимальное количество водорастворимых и гидрофильных примесей; на его основе получают электроизоляционные материалы (напр., кабельные пластикаты) хорошего качества. Перерабатывается суспензионный П. несколько труднее, чем эмульсионный, из-за большего размера частиц и более высокого мол. веса.

Эмульсионный способ. В качестве инициаторов применяют растворимые в воде соединения — перекись водорода, персульфаты, иногда в присутствии восстановительно действующих активаторов, напр. солей двухвалентного железа, сульфитов щелочных металлов и др. Эмульгаторами обычно служат анионные поверхностно-активные вещества, напр. натриевые соли сульфокислот жирного или ароматич. ряда (напр., алкилмоносульфонаты с 10—18 углеродными атомами). Мономер растворяется в мицеллах эмульгатора, где и начинается П. В результате мицеллы превращаются в сферич. взвешенные в воде частицы полимера диаметром 0,05—0,2 *мк*, т. е. образуется латекс. Благодаря защитной оболочке адсорбированного слоя эмульгатора и электрич. заряду (обычно отрицательному) частицы полимера сообщают дисперсии свойства стабилизированных гидрофобных коллоидов. Их коагулируют добавлением электролитов, замораживанием или механич. воздействием. Обычно полимер выделяют из латекса (концентрация 30—50%) высушиванием последнего в распылительной сушилке или коагуляцией при добавлении р-ров солей [$Al_2(SO_4)_3$, NaCl и др.].

Эмульсионная полимеризация винилхлорида, в отличие от суспензионного процесса, легко осуществляется непрерывным способом при 40—55°. Мономер и водный р-р эмульгатора с инициатором непрерывно поступают в верхнюю часть эмалированного реактора, снабженного сравнительно медленно вращающейся мешалкой, погруженной лишь на часть высоты аппарата. Содержимое реактора в нижней части не перемешивается. Здесь завершается полимеризация, начавшаяся в верхней зоне. Образовавшуюся водную дисперсию полимера непрерывно отбирают из нижней части аппарата. Непрореагировавший винилхлорид (15—20%) выделяют из латекса испарением и возвращают в процесс. Водная дисперсия для удаления влаги поступает в распылительную сушилку (150—170°). Порошкообразный полимер собирают в нижней части камеры. При коагуляции латекса р-рами электролитов может быть осажден хорошо фильтрующийся полимер с уменьшенным содержанием растворимых в воде примесей.

Марки суспензионного и эмульсионного П. различают по среднему мол. весу, фракционному и гранулометрич. составу, форме частиц и структуре их поверхности. На практике степень полимеризации П. часто характеризуют по константе Фикенчера *K*, к-рая практически постоянна для различных концентраций; она находится из таблиц, составленных исходя из уравнения:

$$\lg Z = \left(\frac{75\,k^2}{1+1{,}5\,kC}\right) C$$

где *Z* — относительная вязкость р-ра в циклогексаноне или дихлорэтане; $k = K \cdot 10^{-3}$; *C* — концентрация р-ра, *г* на 100 *мл*. Величина *K* для суспензионного П. составляет 60—80, для латексного 44—75.

В зависимости от количества введенного пластификатора и характера переработки из П. можно получить материалы с самыми разнообразными свойствами. В таблице приведены свойства непластифицированного П. (винипласт) и полимера, содержащего 40% пластификатора (пластикат).

П. перерабатывают почти всеми современными методами переработки пластмасс (см. *Пластических масс переработка*). Из пластифицированного П. изготовляют гибкие листы, пленки, фасонные изделия. Поливинилхлоридные пасты (дисперсии поливинилхлоридного порошка в пластификаторе, содержащие не менее 30 вес. ч. последнего) используют для получения искусственной кожи, покрытий для полов, гибких труб и др. Методом «макания» (погружение металлич., стеклянной или фарфоровой формы в поливинилхлоридную пасту) изготовляют ботинки, сапоги, защитные перчатки. Из жесткого П. получают коррозионностойкие трубы, листы, пленки. Растворы П. в органич. растворителях используют для получения покрытий, волокон (см. *Поливинилхлоридные волокна*).

Показатели	Винипласт	Пластикат
Плотность, *г/см³*	1,38—1,43	1,24—1,26
Предел прочности, *кг/см²*:		
при растяжении	450—700	100—250
при сжатии	700—900	—
при статич. изгибе	800—1200	—
Модуль упругости при растяжении, *кг/см²*	27 000—30 000	70—80
Относительное удлинение при разрыве, %	10—60	100—400
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65—80	—
Водопоглощение за 24 часа, %:		
в отсутствии эмульгатора	<0,1	0,2—0,3
при наличии эмульгатора	до 0,5	3—5
Коэфф. теплопроводности, *ккал/м·час·град*	0,15	0,1
Уд. теплоемкость, *ккал/кг·град*	0,25	0,35
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{13}—10^{15}	10^{7}—10^{14}
Тангенс угла диэлектрич. потерь:		
при 50 *гц*	0,01—0,02	0,1
при 10^6 *гц*	0,04—0,1	—
Диэлектрич. проницаемость при 50 *гц*	3,2	4,2—4,5
Электрич. прочность, *кв/мм*	25—50	26—28

Лит.: Шуцкий С. В., Пуркин В. С., Винипласт, М.—Л., 1953; Юнгникель Х., Виппенхон Х., Поливинилхлорид в промышленности, 3 изд., М., 1961; Kainer F., Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, B., 1951; Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; Вардеянбург А. К., Пластические массы в электротехнической промышленности, 2 изд., М.—Л., 1957; Penn W. S., PVC Technology, L., 1962; Kunststoff—Handbuch, Bd 2, Polyvinilchlorid, Münch., 1963. *Г. Я. Гордон.*

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ВОЛОКНА — синтетич. волокна, получаемые из *поливинилхлорида* (содержание хлора 56,8%), из хлорированного поливинилхлорида (перхлорвиниловая смола с содержанием хлора 64%) или из сополимеров, содержащих не менее 85% *винилхлорида*.

Для производства П. в. обычно применяют полученные суспензионным или блочным способами полимеры со степенью полимеризации не менее 1000 и низким содержанием примесей (особенно нежелательны примеси соединений железа). П. в. производят в виде штапельного волокна с различной усадкой и в виде филаментной нити. Свойства штапельных П. в. приведены в таблице.

П. в. обладают высокой химич. стойкостью (особенно волокна из поливинилхлорида), негорючи, стойки к действию микроорганизмов, моли и гниению. П. в. с трудом окрашиваются при повышенных темп-рах ацетатными, нафтоловыми и астразоновыми красителями в светлые тона. Для получения глубоких темных окрасок применяют крашение в массе.

П. в. чаще всего формируют из конц. р-ров по сухому или мокрому способу. В качестве растворителей для сухого прядения гомополимера применяют смеси ацетон — сероуглерод и ацетон — бензол с соотношением компонентов 1:1. Концентрация полимера в прядильном р-ре составляет 30—32%. Для мокрого формования применяют диметилформамид (концентрация р-ра 26—28%) и тетрагидрофуран

Показатели	Волокно из поливинилхлорида	Волокно из перхлорвиниловой смолы	Волокно из сополимера винилхлорида с винилацетатом (88:12)
Элементарный номер	2500—6000	3000—5000	3000—5000
Плотность, *г/см³*	1,39	1,49	1,37
Прочность при разрыве, *ркм*	25—40	14—18	25—35
Разрывное удлинение, %	30—60	30—50	15—30
Прочность в петле, %	80—85	65—70	65—70
Влагопоглощаемость, % при влажности:			
65 отн. %	0	0	0,1
98 отн. %	0,1	0,1	0,5
Темп-ра начала усадки петермофиксированного волокна, °С	78—80	80	65—70
Светостойкость	высокая	низкая	удовл.

(концентрация р-ра 12—16%). Особенностью прядильных р-ров поливинилхлора является их гелеобразное состояние при нормальных темп-рах; поэтому для транспортировки, фильтрации и продавливания прядильных р-ров через фильеру требуются повышенные темп-ры и давления. Так, для р-ров в смеси ацетона и сероуглерода (бензола) применяют давление до 40—80 *ат* (при 50—90°), для р-ров в диметилформамиде — 5—10 *ат* (при 60—90°). Для получения волокон из перхлорвиниловой смолы и из сополимеров в качестве растворителя применяется обычно ацетон. Вязкость растворов при 20° составляет 100—600 *пуаз*.

Формование П. в. по сухому способу проводят аналогично прядению *ацетатного волокна*; прядение по мокрому способу проводится в осадительные ванны, содержащие смесь растворителя с водой. Свежесформованное волокно, содержащее остатки растворителя, подвергают вытяжке в 2—8 раз. Для получения волокна повышенной прочности применяют вторую вытяжку в 1,2—2 раза при темп-рах выше 90°. В этом случае перед вытяжкой необходимо полностью удалять растворитель. Если П. в. не подвергают термофиксации, оно отличается высокой усадкой в кипящей воде — до 55% от первоначальной длины. Применение термофиксации в свободном или натянутом состоянии позволяет значительно уменьшить усадку. П. в. обязательно обрабатывают антистатич. препаратами, а также подвергают обработке, облегчающей текстильную переработку (гофрировка, крутка).

П. в. — одни из самых дешевых синтетич. волокон. В чистом виде их применяют для производства фильтровальных тканей, рыболовных сетей, негорючих драпировочных тканей, технич. войлока, медицинского белья и верхнего трикотажа. В смесях с другими волокнами П. в. используют гл. обр., если требуется создание эффекта усадочности. При этом получают ткани повышенной плотности, рельефные ткани и ковры, искусственную замшу, пушистые трикотажные изделия и др. Волокна из поливинилхлорида выпускаются под названиями тевирон (Япония), ровиль, фибровиль (Франция), мовиль (Италия), волокна из перхлорвиниловой смолы — под названием хлорин (СССР) и пеце (ГДР), волокна из сополимеров — под названием виньон (США) и др.

Лит.: Геллер Б. Э., Химия и технология хлринового волокна, М., 1958; Зеленцов И. Г., Зубов Л. Н., Фихман В. Д., Хим. волокна, 1961, № 6, 9; Монкрифф Р. У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1961.

В. Д. Фихман.

ПОЛИГАЛАКТУРОНАЗЫ — см. *Пектиновые ферменты*.

ПОЛИГЛЮКИН (синкол, макродекс) — одна из разновидностей *декстрана*, применяемая с лечебными целями. П. — прозрачная бесцветная жидкость с слабо-желтой окраской, без запаха; $[\alpha]_D^{20}=+199°$ (вода). Получают П. ферментацией сахарозы при помощи бактерий Leuconostoc mesenteroides с последующим гидролизом HCl до получения среднего мол. веса 60000—80000. П. — ценный заменитель крови; применяется в виде 6%-ного р-ра на физиологич. р-ре (0,9% NaCl); pH р-ра 5,7—7,0, относительная вязкость 2,5—3,5; n_D^{20} 1,3445—1,3455.

Лит.: Полушина Т. В., Черняк В. Я., Розенберг Г. Я., Мед. пром-сть СССР, 1962, № 2; Grönwall A., Dextran and its use in collodial infusion solution, Stockh., 1957.

ПОЛИИЗОБУТИЛЕН — карбоцепной полимер. Низкомолекулярные полимеры (мол. в. ниже 50000) — вязкие жидкости; высокомолекулярный П. — каучукоподобный продукт. В зависимости от условий реакции получаются полимеры со степенью полимеризации от 2 до 80000. П. обладает высокими диэлектрич. свойствами; он устойчив к действию влаги, слабых к-т и щелочей; растворим в углеводородах, их галогенопроизводных, сероуглероде; нерастворим в низших спиртах, сложных эфирах, кетонах. П. нестоек к действию солнечного света и ультрафиолетового облучения в присутствии кислорода. Введение активных наполнителей (напр., сажи, графита) в количестве до 150 вес.% увеличивает его устойчивость к указанным воздействиям. Полимер обладает значительной хладотекучестью.

$$\left[-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\right]_n$$

П. получают полимеризацией изобутилена по ионному механизму (см. *Полимеризация*); реакция может быть инициирована также радикалами. Тепловой эффект реакции составляет ~13 *ккал/моль*.

Катализаторы ионной полимеризации изобутилена — серная и фосфорная к-ты, а также катализаторы Фриделя — Крафтса — $SnCl_4$, $TiCl_4$, BCl_3, $AlCl_3$, BF_3. К-ты, хлорид цинка, природные глины, силикаты при темп-рах от 0 до +200° способствуют образованию лишь ди-, три- и тетрамеров изобутилена. В присутствии трехфтористого бора, хлористого алюминия, четыреххлористого титана при низких темп-рах (от 0 до —164°) образуются П. с высоким мол. весом. Полимер, полученный с выше указанными катализаторами, имеет аморфную структуру. Изобутилен полимеризуется также под действием *катализаторов Циглера-Натта* с образованием полимеров упорядоченной структуры.

В промышленности П. высокого мол. в. получают гл. обр. по непрерывному методу с катализатором BF_3 при темп-рах от —80 до —100° в присутствии жидкого этилена, являющегося хладогентом и растворителем мономера. В этих условиях из изобутилена высокой степени чистоты получают каучукоподобные полимеры с мол. весом 150 000—250 000 и плотностью 0,91—0,93 *г/см³*.

П. при горячем вальцевании смешивается с полиэтиленом, полистиролом, натуральным каучуком. Продукты совмещения применяют для электроизоляции и др. целей. Ди-, три- и тетрамеры изобутилена, т. наз. полимер-бензин, используют в качестве высокоактанового компонента моторного топлива, а полимеры с мол. в. 10000—20000 — в качестве присадок к смазочным маслам, загустителей в производстве консистентных смазок и т. п.

Лит.: Гютербок Г., Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, пер. с нем., Л., 1962; Решетова А. Н., Макарова Е. И., Полиизобутилены и применение их в технике, Л.—М., 1952; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки, 3, вып. 1).

А. П. Григорьев.

ПОЛИИЗОПРЕН — см. *Изопреновый каучук*.

ПОЛИ-ε-КАПРОАМИД (поликапролактам) $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ — гетероцепной *полиамид*; мол. вес обычно в пределах 15 000—25000. Зависимость мол. веса П. от характеристич. вязкости его р-ра

в крезоле выражается соотношением: $[\eta]=0{,}29\cdot10^{-6}M^{1,3}$. П.— твердый белый полупрозрачный продукт. Если исходные продукты для получения П. содержат примеси, цвет полимера меняется от белого до желто-коричневого. Ниже приведены важнейшие физические свойства П., полученного гидролитич. полимеризацией:

Плотность, d_4^{20}	1,13—1,16
Показатель преломления n_D^{20}	1,530
Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	600—800
Удлинение при разрыве, %	25—320
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*:	
без надреза	150—170
с надрезом	5,45—19,6
Темп-ра, °С:	
плавления	225
хрупкости	от —25 до —30
Теплостойкость, °С:	
по Мартенсу	40—50
по Вика	160—180
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²*	13—15
Диэлектрич. проницаемость (60 *гц*)	5,0—14,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь (60 *гц*)	0,06—0,10
Электрич. прочность, *кв/мм*	22
Уд. объемное электрическое сопротивление, *ом·см*	10^{13}—10^{14}
Водопоглощение за 24 часа, %	1,9—3,3

П. устойчив к действию большинства растворителей. При обычной темп-ре он растворяется лишь в сильно полярных растворителях, таких как конц. серная к-та, фенол, крезол, хлораль, диметилформамид и др. При обычной темп-ре П. устойчив к действию щелочей любой концентрации и разб. к-т, не обладающих окислительными свойствами. При повышенных темп-рах разб. к-ты вызывают гидролиз полимера. Под влиянием кислорода при повышенной темп-ре полимер деструктируется; деструкцию можно существенно уменьшить добавлением в П. стабилизаторов. Ионизирующие излучения снижают кристалличность П. и вызывают сшивание макромолекул. П. можно окрашивать в массе пигментами и термостойкими красителями, а в виде готовых изделий — водными р-рами кислотных красителей и др.

П. получают гидролитич. или каталитич. полимеризацией ε-капролактама. В пром-сти гидролитич. полимеризацию ε-капролактама проводят периодич. или непрерывным методом. Периодич. процесс осуществляют в присутствии 0,5—4% воды и 0,08—0,35% регулятора мол. веса (уксусная или адипиновая к-та) при 240—270° и давлении 15—20 *атм*. Длительность полимеризации 8—12 час. После завершения реакции П. выдавливают из аппарата в виде ленты, охлаждают и дробят. Содержание в П. низкомолекулярной водорастворимой фракции (капролактам и его *олигомеры*) достигает 9—11%. Эти продукты удаляют из крошки П. многократной экстракцией горячей водой, после чего П. сушат под вакуумом и направляют на дальнейшую переработку. Непрерывную гидролитич. полимеризацию проводят в колонных аппаратах при 250—260°.

Разработан метод полимеризации ε-капролактама в присутствии каталитич. системы натриевая соль ε-капролактама — N-ацетилкапролактам в две стадии: при 135—140° образуется форполимер, к-рый заливают в формы и затем окончательно полимеризуют при 175—180°. Длительность процесса 0,5—1 час. Этим методом удается получить отливки из П. весом в несколько сот килограммов. Содержание мономера в П. не превышает 1,5—2,5%, вследствие чего нет необходимости в его удалении. П., полученный при каталитич. полимеризации, обладает более высокими физико-механич. показателями, чем полимер, полученный гидролитич. полимеризацией.

Основное количество П. идет на изготовление волокна (см. *Полиамидные волокна*); из него получают также пленки и различные детали методом литья под давлением. Для получения пленки расплавленный П. выдавливают в виде ленты со скоростью 3—4 *м/мин* при 275° и давлении 30—40 *кг/см²*. Ленту быстро охлаждают до темп-ры ниже 30° и затем растягивают в продольном и поперечном направлениях (на 100—300%). П. можно перерабатывать прессованием и шприцеванием, а также наносить на металлич. поверхности методом газопламенного напыления (см. *Пластических масс переработка*).

Пленки из П. применяют в качестве упаковочного материала, в произ-ве искусственной кожи, в качестве заменителей стекол при строительстве парников и т. д. П. широко применяют в машиностроении для изготовления шестерен, подшипников, втулок и др. деталей. Изделия из П. используют в электро- и радиотехнике, в медицинской аппаратуре, в автомобиле- и самолетостроении и других отраслях народного хозяйства.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Флойд Д. Е., Полиамиды, пер. с англ., М., 1960; Хопф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, пер. с нем., М., 1958; Пластические массы в машиностроении. Сб. трудов, М., 1955; Modern Plastics Encyclopedia, N. Y., 1962, v. 40, № 1a. *С. Л. Кружевский.*

ПОЛИКАПРОЛАКТАМ — см. *Поли-ε-капроамид.*

ПОЛИКАРБОНАТЫ — гетероцепные сложные полиэфиры угольной к-ты. Наибольший интерес представляют П. двухатомных фенолов общей ф-лы $(-OQOCO-)_n$, где Q — остаток двухатомного фенола. П.— твердые продукты, растворимые в хлорированных углеводородах, тетрагидрофуране, крезоле и др. В зависимости от свойств исходного двухатомного фенола темп-ра плавления П. колеблется от 180 до 300° (большинство П. не имеет строго определенной темп-ры плавления; интервал их перехода из твердого в расплавленное состояние составляет ~10—20°). Наиболее высокими темп-рами плавления обладают П. на основе двухатомных фенолов, содержащих между ароматич. ядрами неразветвленную метиленовую цепочку. П. устойчивы к действию воды, водных р-ров нейтральных солей, минеральных и органич. к-т, р-ров слабых щелочей; ограниченно устойчивы в сильных щелочах; неустойчивы к действию аммиака и аминов.

Основные методы получения П.:

1) Взаимодействие эфира угольной к-ты с двухатомными фенолами в расплаве (при 150—300°) в атмосфере, свободной от кислорода:

$$n\,(C_6H_5O)_2CO+n\,HOQOH \longrightarrow (-OQOCO-)_n+2n\,C_6H_5OH$$

Иногда для ускорения поликонденсации реакционную смесь прогревают в вакууме. В качестве катализаторов могут быть использованы окислы цинка и свинца, щелочные и щелочноземельные металлы, их гидроокиси и др. Мол. вес П., получаемых этим способом, обычно не превышает 50000.

2) Из фосгена и двухатомных фенолов:

$$n\,COCl_2+n\,HOQOH(NaOQONa) \longrightarrow (-OQOCO-)_n+2n\,HCl(NaCl)$$

Фосген пропускают в систему, к-рая может состоять: а) из водно-щелочного р-ра двухатомного фенола и органич. растворителя (метиленхлорид, бензол и др.); б) из р-ра двухатомного фенола в пиридине или в смеси пиридина и органич. растворителя. Катализаторами служат четвертичные аммониевые основания. Этим способом можно получить П. с мол. весом свыше 500000.

Многие П. (в частности, П. *дифенилолпропана*) после расплавления и охлаждения дают бесцветные прозрачные продукты. Литые изделия из П. отличаются значительной прочностью. Так, напр., изделия из П. дифенилолпропана, отлитые под давлением, имеют предел прочности при изгибе 800—1000 *кг/см²*, модуль эластичности 22000 *кг/см²*, твердость

по Бринеллю 930 *кг/см²*. Из расплавов П. легко получить пленки; растворы П. образуют лаковые покрытия. Предел прочности при разрыве неориентированных пленок П. различного состава колеблется от 700 до 1100 *кг/см²*, удлинение при разрыве ~10—180%; ориентация пленок может увеличить их прочность в несколько раз. П. хорошие диэлектрики. Так, для П. дифенилолпропана при частоте 800 *гц* и 20° диэлектрич. проницаемость равна 2,6, а тангенс угла диэлектрич. потерь $1 \cdot 10^{-4}$ (при увеличении темп-ры до 150° эти параметры изменяются незначительно).

Практич. применение пока нашел только П. дифенилолпропана, известный под названиями лексан (США) и макролон (ФРГ). Он применяется для изготовления корпусов счетных машин, труб, пленок и др. Перспективно изготовление из таких П. линз, смотровых стекол, а также приготовление клеевых композиций.

Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958; их же, Усп. химии, 1961, 30, вып. 4, 421; Schnell H., Angew. Chem., 1956, 68, № 20, 633; Christopher W. F., Fok D. W., Polycarbonates, N. Y., 1962. *С. В. Виноградова.*

ПОЛИКИСЛОТЫ — неорганические кислородные к-ты, молекулы к-рых содержат более одного кислотного остатка. П.— комплексные соединения, их можно рассматривать как продукты присоединения к кислородной к-те ангидрида той же или другой к-ты, а также как продукты частичного или полного замещения кислорода в кислородной к-те кислотными остатками. П., содержащие остатки одной и той же кислоты, напр. тетрахромовая $H_2[CrO_4(CrO_3)_3]$, наз. изополикислотами (см. *Изополисоединения*). П. различных кислот, например фосфорновольфрамовая $H_7[P(W_2O_7)_6]$, носят название гетерополикислот (см. *Гетерополисоединения*). Многие П. хорошо кристаллизуются, растворимы в воде, спирте и эфире. Сила П. повышается по мере усложнения их состава. Нек-рые П. (напр., полихромовые к-ты) в свободном состоянии не выделены, но их соли, как и вообще соли многочисленных П.— довольно прочные соединения (поливольфраматы, пиросульфаты, полихроматы, кремнемолибдаты и др.), хорошо растворимые в воде. Многие П. и в особенности их соли применяются в самых различных отраслях пром-сти и в аналитич. химии. В природе встречаются минералы, состоящие из солей П.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ. Содержание:

Введение 153
Механизм поликонденсации 157
Побочные реакции при поликонденсации 159
Способы поликонденсации 160

Введение. Поликонденсация — реакция образования макромолекул из би- или полифункциональных соединений, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, спирта, хлористого водорода и т. д.); для осуществления П. используется большое число реакций замещения или обмена между функциональными группами исходных веществ. В результате взаимодействия между монофункциональными соединениями или между монофункциональными и бифункциональными соединениями образуются лишь димеры или тримеры. П., в к-рой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных макромолекул. Такую П. обычно называют линейной.

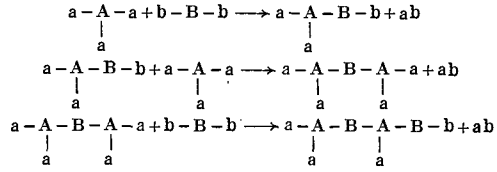
$$a-A-b+a-A-b \longrightarrow a-AA-b+ab$$
$$a-AA-b+a-A-b \longrightarrow a-AAA-b+ab$$
. . . . . .
$$a-(A)_x-b+a-A-b \longrightarrow a-(A)_{x+1}-b+ab$$
$$a-(A)_x-b+a-(A)_y-b \longrightarrow a-(A)_{x+y}-b+ab$$

или

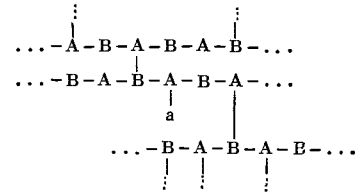
$$a-A-a+b-B-b \longrightarrow a-AB-b+ab$$
$$a-AB-b+a-A-a \longrightarrow a-ABA-a+ab$$
. . . . . .
$$a-(AB)_x-b+a-A-a \longrightarrow a-(AB)_x-A-a+ab$$
$$a-(AB)_x-b+a-(AB)_y-b \longrightarrow a-(AB)_x-(AB)_y-b+ab$$

где a и b — атомы или группы атомов, отщепляющиеся при П.

П., в к-рой участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или, в конечном счете, трехмерных (сетчатых) структур. Такую П. часто наз. разветвленной, или трехмерной.



и т. д., вплоть до образования трехмерной сетки



При П. полимер образуется как в результате взаимодействия макромолекул с молекулами исходных соединений, так и в результате реакций между уже образовавшимися макромолекулами, имеющими реакционноспособные функциональные группы. Поэтому теоретически П. не может считаться завершенной, пока из всего вещества не образуется одна гигантская макромолекула.

П., в к-рой участвует только один мономер, наз. гомополиконденсацией:

$$xHO-(CH_2)_6-COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (x-1)H_2O+H-[-O-(CH_2)_6-CO-]_x-OH$$

П. с участием по крайней мере двух разных типов мономеров, каждый из к-рых содержит функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого, наз. гетерополиконденсацией.

$$xNH_2-(CH_2)_6-NH_2+xHOOC-(CH_2)_4-COOH \longrightarrow$$
$$\rightarrow (x-1)H_2O+H-[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_x-OH$$

П. с участием двух или более однотипных мономеров наз. совместной П.

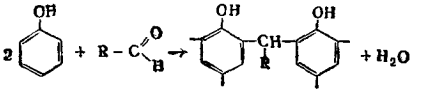
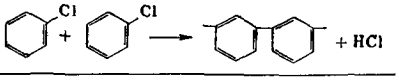
При П. наряду с линейными макромолекулами в качестве побочных продуктов часто образуются циклич. низкомолекулярные соединения.

Основные типы реакций, используемых для П., представлены в табл. 1. Следует заметить, что все типы полимеров, приведенных в таблице, в принципе могут быть также получены полимеризацией соответствующих мономеров. Так, напр., сложные полиэфиры образуются при полимеризации лактонов с раскрытием цикла, при полимеризации дикетена, сополимеризации диметилкетена с альдегидами и т. д.

Для П., в отличие от *полимеризации*, характерно несовпадение элементарных составов продуктов П. и исходных соединений. При П. на всех стадиях роста макромолекул промежуточные соединения вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде. В этом состоит отличие П. от цепной полимеризации и ее сходство со ступенчатой полимеризацией.

В термодинамике П. рассматривают два типа равновесий: 1) между линейными продуктами конденсации и низкомолекулярным веществом, выделяющимся при П., и 2) между линейными и циклич. продуктами П. Как будет показано ниже, константы равновесия элементарных реакций при П. таковы, что при установлении равновесия между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями в закрытых системах возможно лишь образование

Таблица 1

Тип	Реакция получения
Сложный полиэфир	$-C(=O)X + HO- \longrightarrow -C(=O)-O- + HX$ где X=OH, OR, Cl
Полиангидрид	$-C(=O)OH + HOC(=O)- \longrightarrow -C(=O)-O-C(=O)- + H_2O$
Простой полиэфир	$-OH + HO- \longrightarrow -O- + H_2O$
Полиамид	$-NH_2 + C(=O)X \longrightarrow -NH-C(=O)- + HX$ где X=OH, Cl
Полисульфид	$2-Cl + Na_2S_4 \longrightarrow -S(=S)-S- + NaCl$
Полиуретан	$-O-C(=O)-Cl + NH_2- \longrightarrow -OC(=O)-NH- + HCl$
Полимочевина	$-NHC(=O)-OR + NH_2- \longrightarrow -NH-C(=O)-NH- + ROH$
Феноло-альдегидный полимер	
Мочевино-альдегидный и меламино-альдегидный полимер	$2-NH_2 + R-C(=O)H \longrightarrow -NH-C(=R)H-NH-$
Полисилоксаны	$-Si-OH + HO-Si- \longrightarrow -Si-O-Si- + H_2O$
Углеводород	а) $-CH_2-Cl + Cl-CH_2- \xrightarrow{Na} -CH_2-CH_2- + NaCl$ 
Полиацеталь	$-OH + (RO)_2CHR' \longrightarrow -O-CH(R')-O- + ROH$

низкомолекулярных продуктов. Практически П. всегда проводят в открытых системах, когда равновесие реакции

$$a-(AB)_x-b + a-(AB)_y-b \overset{K}{\rightleftarrows} a-(AB)_{x+y}-b + ab$$

сдвигается вправо вследствие удаления (напр., путем отгонки) низкомолекулярного соединения из зоны реакции. Поэтому константа равновесия поликонденсации K обычно оказывает малое влияние на глубину реакции и сказывается только на молекулярном весе продуктов П.

Вопрос о направлении реакции в сторону образования линейных высокомолекулярных или низкомолекулярных циклич. продуктов непосредственно связан с термодинамикой полимеризации циклов (см. *Полимеризация*). Соотношение линейных и циклич. продуктов П. определяется константой равновесия K' реакции

$$\text{цикл} \rightleftarrows \text{цепь}$$

Величина K' зависит от разности термодинамич. потенциалов линейных и циклич. продуктов

$$\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K' \quad (1)$$

где ΔZ°, ΔH° и ΔS° — разности стандартных величин термодинамич. потенциала, энтальпии и энтропии (в расчете на основной моль); R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

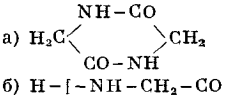
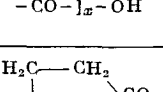
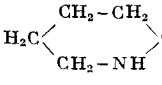
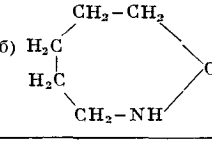
Для образования каждого из возможных циклич. продуктов (M_i) характерна своя константа равновесия K'_i, приближенно выражаемая соотношением:

$$K'_i = \frac{1}{[M_i]} \quad (2)$$

В этом приближении равновесная концентрация каждого из циклич. продуктов не зависит от суммарной концентрации продуктов П. Поэтому при разбавлении системы относительное содержание циклич. соединений возрастает, и при достаточно малых концентрациях основным продуктом П. должны быть циклы. Такой же результат был получен при кинетич. рассмотрении вопроса, а также эмпирически (правило разбавления Циглера).

Как известно, наименьшей напряженностью (ΔH° раскрытия цикла максимальна) обладают 5- и 6-членные циклы, а также циклы с числом атомов более 20. Для большинства систем ΔS° отрицательна и возрастает с увеличением числа атомов в цикле. Поэтому при повышении темп-ры П. выход циклич. продуктов, как правило, возрастает. Наибольшей термодинамич. устойчивостью (ΔZ° раскрытия максимальна и положительна) обладают 5- и 6-членные циклы. Поэтому, если при П. возможно их образование, они являются главными продуктами реакции (напр., при конденсации γ- и δ-амино- и δ-оксикислот, α-амино- и α-оксикислот). ΔZ° раскрытия других циклов отрицательна, поэтому основным продуктом П. для прочих бифункциональных соединений является линейный полимер. Направление П. для мономеров с различными расстояниями между функциональными группами на примере ω-аминокислот иллюстрируется табл. 2. Аналогичные результаты получаются при П. других бифункциональных соединений.

Таблица 2

Кислота	Продукты реакции
α-Аминоуксусная * NH_2-CH_2-COOH	а)  б) $H-[-NH-CH_2-CO-]_x-OH$
β-Аминопропивалиновая $NH_2-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$	$H-[-NH-CH_2-C(CH_3)_2-CO-]_x-OH$
γ-Аминомасляная $NH_2-(CH_2)_3-COOH$	
δ-Аминовалериановая $NH_2-(CH_2)_4-COOH$	
ε-Аминокапроновая ** $NH_2-(CH_2)_5-COOH$	а) $H-[-NH-(CH_2)_5-CO-]_x-OH$ б) 
ζ-Аминоэнантовая $NH_2-(CH_2)_6-COOH$	$H-[-NH-(CH_2)_6-CO-]_x-OH$

* Основным продуктом реакции является циклический димер.

** Основной продукт реакции — линейный полимер.

Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется статистич. вероятностями соударений концевых функциональных групп одной молекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным молекулам.

Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла.

Механизм поликонденсации. При рассмотрении механизма П. принимают, что реакционная способность функциональных групп не зависит: 1) от размера молекулы и 2) от вязкости реакционной среды, к-рая сильно возрастает при П. Эти допущения были проверены экспериментально, они также непосредственно вытекают из теории абсолютных скоростей в предположении, что скорость П. определяется числом и эффективностью соударений молекул. Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и заменять концентрации всех молекул концентрациями функциональных групп. Наиболее подробно изучена линейная П.

Линейная поликонденсация. Скорость линейной П. измеряется скоростью изменения концентрации одной из функциональных групп (C_a или C_b):

$$-\frac{dC_a}{dt}=-\frac{dC_b}{dt}=k_1C_{\text{кат.}}C_aC_b=kC_aC_b \qquad (3)$$

где $C_{\text{кат.}}$ — концентрация катализатора. Принимая, что $C_a \cong C_b = C$, получим:

$$-\frac{dC}{dt}=kC^2 \qquad (4)$$

Катализаторами П. служат те же соединения, к-рые катализируют аналогичные реакции монофункциональных веществ. Напр., в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные к-ты, сульфокислоты, кислые соли и т. д. Средняя степень поликонденсации образующегося полимера $\overline{X}_n$ выражается в виде:

$$\overline{X}_n=C_0/C=1+kC_0t \qquad (5)$$

где C_0 — начальная концентрация функциональных групп. Как видно из ур-ния (5), $\overline{X}_n$ линейно возрастает во времени.

В соответствии с уравнением (5) при линейной П. предельное значение степени поликонденсации теоретически бесконечно велико. Однако практически достичь степени поликонденсации большей, чем несколько сотен ($\overline{X} \sim 10^3$) очень трудно. Одна из причин этого — неравенство концентраций функциональных групп в исходной смеси. В этом случае предельное значение степени поликонденсации выражается:

$$\overline{X}_n=\frac{1+r}{1-r} \qquad (6)$$

где $r = C_{a_0}/C_{b_0}$ отношение исходных концентраций функциональных групп. Зависимость предельного значения степени П. от r представлена на рис. 1. Как видно из рис., для получения продуктов высокого мол. веса состав смеси должен быть весьма близок к стехиометрическому, напр. для $r = 0{,}91$ $\overline{X}_n=10$, для $r=0{,}99$ $\overline{X}_n = 100$. Только при $r=0{,}999$ $\overline{X}_n=1000$.

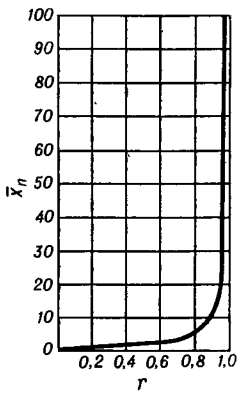


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации от коэффициента эквивалентности.

Причиной низкой степени поликонденсации может быть присутствие монофункциональных веществ, присоединение к-рых к концу растущей цепи приводит к образованию нереакционноспособного соединения. Монофункциональные соединения могут образовываться в реакционной системе в результате побочных реакций. Часто небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярного веса полимеров. В этом случае их наз. стабилизаторами. Предельная степень П. в присутствии монофункциональных соединений также выражается ур-нием (5).

Другими причинами ограничения мол. веса при линейной П. являются равновесный характер реакции и деструкция образовавшихся макромолекул под действием выделяющихся при реакции низкомолекулярных веществ. Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации низкомолекулярного соединения и от константы равновесия выражается уравнением поликонденсационного равновесия:

$$\overline{X}_n=\sqrt{\frac{K}{n_a}} \qquad (7)$$

где K — константа поликонденсационного равновесия

$$K=\frac{n_2\cdot n_a}{n_1\cdot n_1}=\frac{n_3\cdot n_a}{n_2\cdot n_1}=\ldots=\frac{n_n\cdot n_a}{n_{n-1}\cdot n_1} \qquad (8)$$

где n_1, n_2, ..., n_n и n_a — соответственно молярные доли мономера, димера, ..., n-мера и низкомолекулярного соединения в реакционной смеси. Зависимости степени поликонденсации от константы равновесия K и от содержания низкомолекулярного вещества приведены на рис. 2.

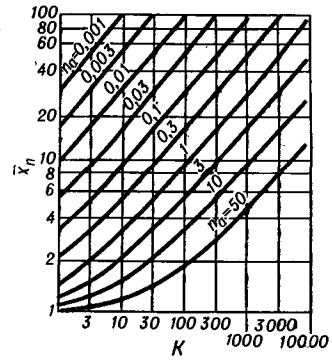


Рис. 2. Зависимость степени поликонденсации от константы равновесия при различном содержании отщепляющегося низкомолекулярного соединения (в логарифмических координатах).

Как следует из ур-ния (7) и из рис. 2, для достижения достаточно высоких значений молекулярного веса необходимо тщательное удаление низкомолекулярного вещества. Так, для получения сложных полиэфиров с $\overline{X}_n \geqslant 100$ ($K = 4{,}9$ при 280°) содержание воды не должно превышать тысячных долей процента.

П. приводит к получению неоднородных по мол. весу продуктов. Статистич. вывод функции распределения основан на двух допущениях: 1) реакционные способности функциональных групп не зависят от длины молекул, 2) при изменении фракционного состава меняется только энтропия смешения макромолекул, к-рая в состоянии равновесия максимальна. Возможность межцепных реакций обмена не учитывается. Принятие этих допущений приводит к «наиболее вероятному распределению», выражаемому формулой:

$$w_x=Xp^{x-1}(1-p)^2 \qquad (9)$$

где w_x — весовая доля фракции со степенью поликонденсации X, p — степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу.

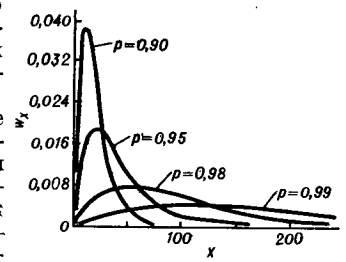


Рис. 3. Кривые распределения по молекулярным весам для различных степеней завершения П.

Теоретич. кривые функций распределения по мол. весам для разных значений p приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, поликонденсационные полимеры должны характеризоваться распределением по мол. весам, расширяющимся по мере роста p. В случае учета обменных реакций ф-ция распределения выражается формулой Пуассона и характеризуется значительно более резким максимумом, чем кривые, соответствующие ур-нию (9) для p, близких к 1. Образо-

вание в результате П. разветвленных макромолекул также должно приводить к сужению молекулярно-весового распределения.

Совместная поликонденсация. Состав поликонденсационных сополимеров и внутримолекулярное распределение звеньев на начальной стадии реакции определяются составом реакционной смеси и относительными реакционными способностями мономеров, т. е. так же, как и при сополимеризации (см. *Полимеризация*). Для получения продуктов достаточно высокого молекулярного веса П. ведут до полного исчерпания мономеров. Поэтому валовой состав сополимера всегда соответствует составу исходной смеси.

Реакции обмена между находящимися в реакционной системе молекулами приводят в конце концов к усреднению внутримолекулярного распределения звеньев. Т. о. совместная П. обычно приводит к образованию сополимеров со случайным внутримолекулярным распределением звеньев.

Сополимеры образуются также при выдерживании смеси расплавов разных гомополимеров.

Совместную П. обычно применяют для модификации свойств поликонденсационных полимеров, напр. для получения полиамидов с повышенной термостойкостью (совместная П. гексаметилендиамина, адиминовой и терефталевой к-т), лучшей растворимостью (совместная П. гексаметилендиамина и адипиновой к-ты с ε-аминокапроновой к-той) и т. д., чем у соответствующих гомополимеров.

Трехмерная поликонденсация. Характерной чертой трехмерной П. является резкий переход системы в гель. Для того чтобы количество разветвлений при П. бифункциональных соединений с соединениями, функциональность к-рых f больше 2, возрастало, необходимо выполнение критич. условия

$$\alpha \geqslant \frac{1}{f-1} \qquad (10)$$

где α — вероятность развития разветвления через функциональные группы полифункционального соединения, находящегося на конце растущей молекулы. Если концентрации функциональных групп эквивалентны и $f = 3$, $\alpha = p^2$. Опыт дает, как правило, завышенные, по сравнению с предсказываемыми ур-нием (11), значения p, т. к. образуются внутримолекулярные сшивки. Напр., при П. глицерина с двухосновными к-тами гелеобразование наступает при $p = 0{,}765$, что дает $\alpha = 0{,}58$, а по ур-нию (10) $\alpha = 0{,}50$. Среднечисловой мол. вес к моменту гелеобразования, хотя система и потеряла текучесть, невелик, и $\overline{X}$ составляет величину порядка $10^1 - 10^2$. При трехмерной П. степень завершенности реакции по окончании процесса, как правило, не достигает единицы вследствие потери подвижности молекул в системе, и требование соблюдения равенства концентрации функциональных групп и удаления низкомолекулярных продуктов П. не является таким жестким, как при линейной П.

Побочные реакции при поликонденсации. При П. возможны побочные реакции, напр. окислительная и термич. деструкция исходных соединений и полимера, т. к. П. обычно проводится при повышенных темп-рах. При термич. деструкции исходных соединений разрушаются в основном функциональные группы и образуются нереакционноспособные или монофункциональные соединения, что в конечном счете приводит к падению мол. веса продуктов П. Так, при П. с участием дикарбоновых к-т возможно их частичное или полное декарбоксилирование, превращение в циклич. кетоны и т. д. Побочные реакции могут быть также причиной образования разветвленных макромолекул.

Наряду с этим при П. обычно протекают различные обменные реакции между исходными веществами и макромолекулами, а также между самими макромолекулами, приводящие к деструкции образовавшихся макромолекул. Напр., при полиамидировании возможны следующие реакции:

ацидолиз

$$-NH-CO-Q'-CO-\vdots-NH-Q''-CO-+RCOOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -NH-CO-Q'-COOH+R-CO-NH-Q''-$$

аминолиз

$$-NH-Q'-NH-\vdots-CO-Q''-CO-+RNH_2 \rightarrow -NH-Q'-NH_2+$$
$$+R-NH-CO-Q''-CO-$$

межцепной обмен

$$NH-Q'-NH-CO-Q''-CO-+$$
$$+-NH-CO-Q''-CO-NH-Q'-NH- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \begin{matrix} -NH-Q'-NH \\ | \\ -NH-CO-Q''-CO \end{matrix} + \begin{matrix} CO-Q''-CO- \\ | \\ NH-Q'-NH- \end{matrix}$$

где Q' и Q'' — двухвалентные радикалы.

Способы поликонденсации. Линейную П. проводят в расплаве, в р-ре, на границе раздела фаз (межфазная П.), а также в твердом состоянии. П. в расплаве обычно проводят при 200—280° в атмосфере инертного газа. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся при реакции низкомолекулярных соединений. П. в расплаве — основной промышленный метод линейной П. Достоинствами его является возможность получения высокомолекулярного полимера с достаточно высокой скоростью и в отсутствие растворителя; недостатком — необходимость получения расплава полимера, что затруднительно или невозможно для высокоплавких полимеров. П. в расплаве применяют для получения полиамидов, полиэфиров и др.

При П. в р-ре отпадает необходимость получать расплав полимера. Однако меньшие скорости реакций, бóльшая вероятность образования циклич. продуктов и трудность удаления низкомолекулярных продуктов реакции ограничивают применение этого метода. П. в р-ре в промышленности не используют.

При межфазной П. полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз: 1) водного р-ра гликоля или диамина и 2) р-ра хлорангидрида двухосновных к-т в органич. растворителях. Взаимодействие мономеров происходит быстро при низких темп-рах и практически необратимо; кроме того, выделяющийся хлористый водород сразу же поглощается водной фазой. Т. к. подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, отпадает необходимость соблюдения стехиометрич. соотношения исходных компонентов. При П. на границе раздела фаз образуются полимеры высокого молекулярного веса. Другим преимуществом метода является возможность получения высокоплавких полимеров. Этим методом получены полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины и др. Применяя межфазную П., можно совместить получение полимера и производство из него изделий, волокон, пленок. К числу недостатков метода относится невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров.

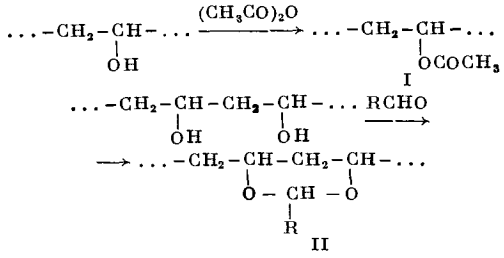
Трехмерная П. Методы П. в этом случае определяются тем, что конечный продукт реакции не поддается никакой переработке, кроме механической. Трехмерную П. обычно проводят в 2 этапа. Первый — получение плавких и растворимых олигомеров, второй — дальнейшая П. олигомеров с получением трехмерных полимеров. Вторую стадию обычно совмещают с изготовлением изделий или покрытий.

Лит.: Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, М., 1953; Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., 1961; Flory P. J., Principles of polymer chemistry, [N. Y.], 1953; Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957; Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958. *В. П. Зубов.*

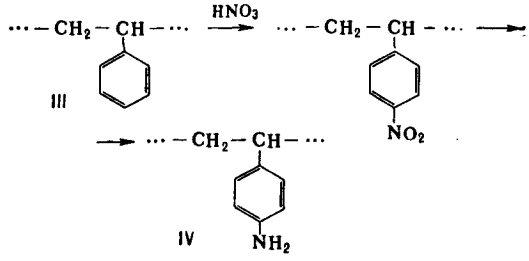
ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ — реакции звеньев полимерной цепи, приводящие к изменению химич. состава полимера без изменения формы и длины цепи макромолекул. Исходное и образующееся в результате П. п. соединения наз. полимераналогами. Понятие «П. п.» было введено в химию полимеров Г. Штаудингером, к-рый использовал реакции такого типа для доказательства макромолекулярного строения полимеров. П. п. широко используют при исследовании строения, а также при переработке таких природных высокомолекулярных соединений, как *целлюлоза* и крахмал. Примером П. п. может служить нитрование целлюлозы, приводящее к образованию ее азотнокислых эфиров:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \longrightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

П. п., однако, характерны не только для природных, но и для синтетич. полимеров. Так, к П. п. относится превращение *поливинилового спирта* в сложные *поливиниловые эфиры* (I) или *поливинилацетали* (II)



П. п. позволяют создавать многочисленные новые классы высокомолекулярных соединений и в широком диапазоне изменять свойства готовых полимеров. Наряду с широким применением этого типа реакций в области переработки целлюлозы они используются также для синтеза полимеров. Так, напр., получение анионообменных смол основано на превращении *полистирола* (III) в полиаминостирол (IV)



Методом П. п. можно получить ценные полимеры, к-рые не удается синтезировать из низкомолекулярных соединений вследствие неустойчивости этих мономеров. Так, поливиниловый спирт не может быть синтезирован из мономера. Его получают омылением готового полимера — *поливинилацетата*.

Лит.: Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., 1961; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, М., 1964. *В. В. Коршак.*

ПОЛИМЕРГОМОЛОГИ — полимеры, макромолекулы к-рых построены из одинаковых повторяющихся звеньев и различаются только степенью полимеризации. Все синтетич. полимеры представляют собой смеси П. Понятие о П. тесно связано с понятием о полимолекулярности (полидисперсности) полимеров (см. *Молекулярный вес высокомолекулярных соединений*).

ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИНИЦИАТОРЫ — вещества, к-рые в средах, содержащих мономеры, образуют активные частицы, способные начать рост цепи. Обычно П. и. называют вещества, образующие радикалы и вызывающие радикальную полимеризацию. Каждый свободный радикал может дать начало одной реакционной цепи. После присоединения первой молекулы мономера он остается на неактивном конце цепи и не участвует в последующих актах роста. Подробнее см. *Полимеризация.* *В. А. Кабанов.*

ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАТАЛИЗАТОРЫ — вещества, к-рые в средах, содержащих мономеры, образуют активные частицы, способные начать рост цепи. Обычно П. к. называют вещества, образующие ионные пáры или сильно поляризованные комплексы, к-рые вызывают ионную или координационно-ионную полимеризацию. Каталитич. комплекс, в отличие от свободного радикала, участвует в каждом элементарном акте роста полимерной цепи. Подробнее см. *Полимеризация.* *В. А. Кабанов.*

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. Содержание:

Введение 162
Радикальные полимеризация и сополимеризация . . 164
Ионные полимеризация и сополимеризация 173
Стереоспецифическая полимеризация 177
Способы полимеризации 180

Введение. Полимеризация — реакция соединения молекул мономера, приводящая к образованию макромолекул:

$$nM \longrightarrow M_n \qquad (1)$$

где М — молекула мономера, M_n — *макромолекула*, состоящая из n мономерных звеньев, n — степень полимеризации. Молекулы мономера, включенные в состав макромолекул, становятся ее мономерными звеньями. Элементарный состав макромолекул (без учета концевых групп) не отличается от состава мономера. В этом состоит одно из существенных отличий П. от *поликонденсации* (см.). Обязательными стадиями П. являются инициирование и рост макромолекул. При инициировании в системе возникают активные частицы (А), способные начать реакцию роста, с последовательным присоединением молекул мономера к активной (инициирующей) частице:

$$\begin{array}{l} A + M \longrightarrow AM;\ \ AM + M \longrightarrow AM_2 \ldots \\ AM_{n-1} + M \longrightarrow AM_n \ \text{ и т. д.} \end{array} \qquad (2)$$

Ур-ния (2) показывают, что для продолжения роста макромолекулы необходимо, чтобы каждый элементарный акт роста приводил к образованию частицы, способной присоединить следующую молекулу мономера. Это условие ограничивает круг низкомолекулярных веществ, способных вступать в П. Оно может выполняться в том случае, если молекулы низкомолекулярного соединения содержат кратные связи или циклы, раскрывающиеся при реакции. Основные типы атомных групп, способных участвовать в П., и примеры соответствующих соединений представлены в табл. 1.

Термодинамич. возможность П. определяется изменением изобарно-изотермического потенциала системы (ΔZ):

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S = \Delta Z^\circ + RT \ln K \qquad (3)$$

где ΔH — изменение теплосодержания системы (тепловой эффект реакции с обратным знаком), ΔS — изменение энтропии, T — абс. темп-ра, R — газовая постоянная, K — константа равновесия: мономер ⇆ полимер, ΔZ° — стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала при П., отнесенное к чистому жидкому мономеру и к полимерным цепям в разб. р-ре в мономере. Если $\Delta Z < 0$, то осуществляется П. В равновесии $\Delta Z = 0$, поэтому $RT \ln K = -\Delta Z^\circ$.

Легко показать, что при достаточно большом мол. весе образующегося полимера равновесие в системе определяется константой равновесия K_1 элементарной реакции роста цепи:

$$AM_n^* + M \rightleftarrows AM_{n+1}^*$$

Таблица 1

Тип группы	Наименование группы	Примеры полимеризующихся соединений
$>C=C<$	Двойная связь углерод-углерод	Различные винильные соединения типа $CH_2=CHX$ и $CH_2=CXY$
$>C=C-C=C<$	Диеновая группа	Дивинил и другие диолефины
$>C=C=C<$	Алленовая группа	Аллен и его производные
$-C\equiv C-$	Тройная связь	Ацетилен и его производные
$>C=O$	Карбонильная группа	Формальдегид и др. альдегиды, ацетон
$>C=C=O$	Кетеновая группа	Кетен и его производные
$-N=C<$	Оксимная группа	Ангидроформальдегидианилин $C_6H_5-N=CH_2$, а также оксимы и гидразины альдегидов и кетонов
$-C-C-$ (O)	Оксидная группа	Окись этилена и ее производные
$-C-C-$ (NH)	Циклоиминная группа	Этиленимин H_2C-CH_2 (NH) и его производные
$O-[-C-]_x-CO$	Лактонная группа	ε-Капролактон и др. напряженные лактоны
$HN-[-C-]_x-CO$	Лактамная группа	ε-Капролактам и др. напряженные лактамы
$-N=C=O$	Изоцианатная группа	Изоцианаты общей формулы $R-NCO$
$-C\equiv N$	Нитрильная группа	Нитрилы общей формулы $R-C\equiv N$

т. е. $K_1=[M]_{равн.}^{-1}$, где $[M]_{равн.}$ — равновесная концентрация мономера в системе (принимается также, что K_1 не зависит от n). Отсюда

$$RT \ln [M]_{равн.} = \Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Полученное уравнение показывает, что заметные выходы полимера могут быть получены при $\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$, где ΔH° — стандартное изменение энтальпии при П. (стандартный тепловой эффект с обратным знаком), ΔS° — стандартное изменение энтропии. При П. по кратным связям энтропия всегда уменьшается. Расчеты и измерения для ряда мономеров показывают, что в этом случае ΔS° составляет (—25) — (—30) *кал град·моль*. В соответствии с ур-нием (4), для П. при обычных темп-рах (ок. 300°К) необходимо соблюдение условия $\Delta H < -9$ *ккал/моль*. Т. обр., П. по кратным связям при обычных темп-рах возможна только в том случае, если тепловой эффект реакции положителен и превышает 9 *ккал/моль*. Для многих виниловых мономеров это условие соблюдается. Однако при П., напр., по связи C=O тепловые эффекты ниже 9 *ккал/моль*. Поэтому условие $\Delta H < T\Delta S$ соблюдается только при достаточно низких темп-рах.

Темп-ру $T_{равн.}$, при к-рой достигается равновесие при П., можно вычислить из ур-ний (3) и (4):

$$T_{равн.} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]} \quad (5)$$

Если $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ < 0$, то выше $T_{равн.}$ П. практически не происходит. В этом случае $T_{равн.}$ называют **верхней предельной температурой**. При превращениях циклов в цепь для не слишком напряженных циклов ΔS° больше, чем при П. по кратным связям. В случае ненапряженных циклов ΔS° иногда оказывается больше 0. При этом условии П. может происходить с отрицательным тепловым эффектом (напр., П. циклов S_8, Se_8). Подобные процессы характеризуются **нижней предельной температурой**, к-рая также выражается ур-нием (5). Из приведенного рассмотрения следует, что равновесие при П. и, следовательно, термодинамич. возможность ее осуществления не связаны со способами инициирования и конкретным механизмом процесса.

Механизм П. определяется химич. природой частиц типа AM_n, являющихся промежуточными продуктами П. Если эти частицы достаточно стабильны и характеризуются значительной продолжительностью жизни, П. наз. **ступенчатой**. Если же промежуточные продукты — нестабильные, короткоживущие частицы, то П. наз. **цепной**. В зависимости от химич. природы активных частиц, участвующих в П., различают **радикальную** и **ионную** П. В П. могут одновременно участвовать два или несколько различных мономеров. Такую П. наз. совместной, или **сополимеризацией**.

Радикальные полимеризация и сополимеризация. Радикальная П. всегда протекает по цепному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной П. выполняют свободные радикалы. К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную П., относятся: этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др.

Инициирование радикальной П. сводится к созданию в реакционной среде свободных радикалов, способных начать реакционные цепи. Для этого существует несколько путей; наиболее распространенный основан на осуществлении в среде мономера **термического гомолитического распада** нестойких веществ (инициаторов). В табл. 2 приведены нек-рые типы инициаторов радикальной П. и ур-ния их распада на свободные радикалы.

Особенно удобным источником свободных радикалов служат азосоединения, напр. азодинитрилы, поскольку скорость их разложения практически не зависит от природы растворителя и мономера, т. е. распад не сопровождается какими-либо побочными цепными реакциями. Радикал, образующийся при распаде инициатора, присоединяясь к молекуле мономера, начинает реакционную цепь:

$$R^\cdot + CH_2=CHX \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}HX$$

Энергия активации, характеризующая инициирование, обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициатора. Для большинства инициаторов эти величины лежат в пределах 25—35 *ккал/моль*. Поэтому достаточно высокие скорости инициирования могут быть достигнуты выше 50°. При высоких темп-рах П. можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит как вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, к-рые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей, так и в результате достаточно энергичных столкновений молекул мономера друг с другом. Последняя возможность строго доказана только для случая радикальной П. стирола.

Для радикальной П. при комнатной и пониженной темп-рах используют **окислительно-восстановительное инициирование**, заключающееся в какой-либо окислительно-восстановительной реакции, к-рую проводят в среде, содержащей мономер. П. в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве проме-

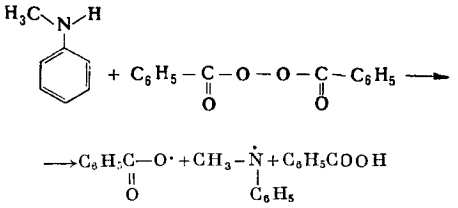
Таблица 2

Типы соединений	Механизм распада	Темп-ра распада, °C
Перекиси и гидроперекиси	$R-O-O-R \longrightarrow 2R^{\cdot}$	100—200
	$RCO(=O)-OCR(=O) \longrightarrow 2RCO^{\cdot}(=O) \longrightarrow 2R^{\cdot}+2CO_2$	50—100
	$RO-OH \longrightarrow RO^{\cdot}+HO^{\cdot}$	80—150
Диазоаминосоединения	$C_6H_5NH-N=N-Alk \longrightarrow C_6H_5NH^{\cdot}+N_2+Alk^{\cdot}$	50—120
	$C_6H_5NH-N=N-Ar \longrightarrow C_6H_5NH^{\cdot}+Ar-N=N^{\cdot}$; $Ar-N=N^{\cdot} \longrightarrow Ar^{\cdot}+N_2$	
Диазотиосоединения	$C_6H_5S-N=N-Ar \longrightarrow C_6H_5S^{\cdot}+Ar-N=N^{\cdot}$; $Ar-N=N^{\cdot} \longrightarrow Ar^{\cdot}+N_2$	50—120
Азосоединения	$R_1-N=N-R_2 \longrightarrow R_1^{\cdot}+R_2^{\cdot}+N_2$	50—400
Тетразены	$(R')(R'')N-N=N-(R')(R'') \longrightarrow 2\,(R')(R'')N^{\cdot}+N_2$	80—150
Дисульфиды и полисульфиды	$\ldots-C(=X)-S-S-C(=X)-\ldots \longrightarrow 2\ldots-C(=X)-S^{\cdot}$	80—150
	$\ldots-C-S_n-S_m-C-\ldots \longrightarrow \ldots-CS_n^{\cdot}+\ldots-CS_m^{\cdot}$	
Диазогидраты и диазоацетаты	$C_6H_5N=N-OH \longrightarrow HO^{\cdot}+C_6H_5N=N^{\cdot}$; $C_6H_5N=N^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5^{\cdot}+N_2$	до 100
	$C_6H_5N=N-OC(=O)R \longrightarrow RC(=O)O^{\cdot}+C_6H_5N=N^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5^{\cdot}+N_2$	
Металлоорганические соединения	$Me-R \longrightarrow Me^{\cdot}+R^{\cdot}$	
Соединения, содержащие ослабленную углерод-углеродную связь	$Ar_3C-CAr_3 \longrightarrow 2Ar_3C^{\cdot}$	0—100
	$CCl_3-CCl_3 \longrightarrow 2CCl_3^{\cdot}$	>100

жуточных продуктов при окислительно-восстановительных реакциях (большинство окислительно-восстановительных процессов идет по радикальному механизму). Можно подобрать пáры окислитель — восстановитель, растворимые в воде (напр., перекись водорода — сульфат двухвалентного железа, персульфат натрия — тиосульфат натрия и др.) или в органич. растворителях (напр., органич. перекиси — амины, органич. перекиси — органич. соли двухвалентного железа и др.). В соответствии с этим радикальную П. можно инициировать как в водных, так и в органич. средах. Типичный пример окислительно-восстановительной реакции в водной среде — взаимодействие перекиси водорода с ионами двухвалентного железа:

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+}+OH^-+\dot{O}H^{\cdot}$$

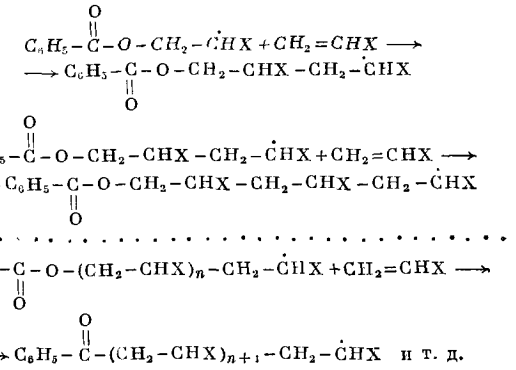
Радикал $OH^{\cdot}$, присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную П. Примером окислительно-восстановительной реакции, инициирующей радикальную П. в органич. средах, может служить взаимодействие перекиси бензоила с метиланилином:



Окислительно-восстановительное инициирование широко применяется при эмульсионной П. (см. ниже).

В лабораторной практике часто используют **фотохимическое инициирование**, к-рое основано на образовании свободных радикалов в результате диссоциации, вызываемой поглощением квантов света молекулами мономера или молекулами специально введенных фотоинициаторов и фотосенсибилизаторов. Для инициирования радикальной П. обычных виниловых и диеновых мономеров (метилметакрилат, метилакрилат, винилацетат, хлоропрен) в отсутствии фотосенсибилизаторов, их освещают ультрафиолетовым светом длиной волны 250—360 *ммк*. При введении фотоинициаторов (перекиси, карбонилсодержащие соединения, азодинитрилы и др.) скорость фотоинициирования существенно возрастает. Введение в качестве фотосенсибилизаторов кубовых красителей, хлорофилла и др. позволяет инициировать радикальную П. видимым светом. Радикальная П. может быть также вызвана действием излучений высокой энергии (γ-лучи, быстрые электроны, α-частицы, нейтроны и др.). Этот способ инициирования называется **радиационно-химическим**.

Рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, возникающим в результате инициирования, напр.:



$$C_6H_5-C(=O)-O-CH_2-\dot{C}HX+CH_2=CHX \longrightarrow C_6H_5-C(=O)-O-CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX$$

$$C_6H_5-C(=O)-O-CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX+CH_2=CHX \longrightarrow C_6H_5-C(=O)-O-CH_2-CHX-CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX$$

$$C_6H_5-C(=O)-O-(CH_2-CHX)_n-CH_2-\dot{C}HX+CH_2=CHX \longrightarrow C_6H_5-C(=O)-(CH_2-CHX)_{n+1}-CH_2-\dot{C}HX \text{ и т. д.}$$

Т. обр., развитие кинетич. цепи сопровождается образованием материальной молекулярной цепи (макрорадикала). Энергии активации реакции роста цепи лежат в пределах 3—10 *ккал/моль*.

Наряду с инициированием и ростом радикальная П. включает также реакции обрыва, ограничивающие кинетич. и материальные цепи. Обрыв приводит к исчезновению в системе активных радикалов или к замене их малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи может произойти при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации:

$$\ldots-CH_2-\dot{C}HX+X\dot{H}C-CH_2-\ldots\longrightarrow$$
$$\longrightarrow\ldots-CH_2-CHX-CHX-CH_2-\ldots$$

или диспропорционирования:

$$\ldots-CH_2-CHX+X\dot{H}C-CH_2-\ldots\longrightarrow$$
$$\longrightarrow\ldots-CH_2-CH_2X+\ldots-CH=CHX$$

Энергия активации обрыва обычно не превышает 1,5 *ккал/моль*. Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с *ингибиторами*. Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы (напр., дифенилпикрилгидразил), к-рые сами не инициируют П., но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами. Другой, более распространенный тип ингибиторов — это вещества, молекулы к-рых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу таких ингибиторов относятся многие хиноны (бензохинон, дурогидрохинон), ароматич. ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. Ингибиторами являются также соединения металлов переменной валентности (напр., соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.). В последнем случае ингибирование сводится к передаче электрона:

$$\ldots-CH_2-\dot{C}HX+FeCl_3\longrightarrow\ldots-CH_2-CHXCl+FeCl_2$$

Ингибиторы часто специально вводят в мономеры для предотвращения их преждевременной П. (при транспортировке и т. д.). Перед П. такой мономер должен быть освобожден от ингибитора.

Обрыв цепи может произойти на любой стадии роста активного радикала. Поэтому при П. образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации). В этом причина полимолекулярности (см. *Молекулярный вес высокомолекулярных соединений*) синтетич. полимеров. Вид функций распределения макромолекул по степеням полимеризации зависит от механизма ограничения роста материальных цепей. Эта функция может быть вычислена, если известна кинетич. схема процесса.

Для радикальной П. весьма характерны реакции передачи цепи, сущность к-рых состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетич. цепи. Передача цепи может осуществляться через молекулы мономера:

$$R^{\cdot}+CH_2=\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}\longrightarrow RH+CH_2=\underset{\underset{OCO\dot{C}H_2}{|}}{CH}$$

винилацетат

В данном случае активный радикал R·, вместо того чтобы присоединиться по двойной связи молекулы винилацетата, отрывает один из атомов водорода ацетильной группы, насыщая свою свободную валентность и превращая молекулу мономера в мономерный радикал. Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы:

$$CH_2=CH-OCOCH_2+CH_2=\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}\longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2=CH-OCOCH_2-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{\dot{C}H}$$

В присутствии растворителя роль передатчика цепи *могут играть молекулы растворителя:*

$$\ldots-CH_2-\dot{C}HX+CCl_4\longrightarrow\ldots-CH_2-CHXCl+\dot{C}Cl_3$$

Взаимодействие растущего радикала с молекулой передатчика приводит к прекращению роста данной материальной цепи, т. е. снижает мол. вес образующегося полимера. Это явление широко используют при синтезе полимера для регулирования их мол. веса.

В присутствии больших количеств энергичных передатчиков цепи образуются очень короткие цепи. Такие процессы наз. *теломеризацией*.

Передача цепи может также осуществляться через полимерные молекулы, уже успевшие образоваться в реакционной системе:

$$\ldots-CH_2-\dot{C}HX+\underset{\underset{CHX-\ldots}{|}}{CH_2-\ldots}\longrightarrow\ldots-CH_2-CH_2X+\underset{\underset{\cdot CX-\ldots}{|}}{CH_2-\ldots}$$

Новый макрорадикал присоединяет молекулы мономера:

$$\ldots-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{CH_2}{|}}{C}}\cdot+CH_2=CHX\longrightarrow\ldots-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{CH_2}{|}}{C}}-CH_2-\dot{C}HX\quad\text{и т. д.}$$

В конечном счете образуется разветвленная макромолекула. Т. обр., передача цепи через полимер служит одним из источников возникновения разветвлений в полимерных цепях. Вероятность передачи через полимер возрастает при больших глубинах превращения, когда концентрация макромолекул в системе достаточно велика.

В общем виде скорость инициирования при использовании термически распадающихся инициаторов в условиях, когда распад инициатора происходит по нецепному механизму, можно выразить ур-нием:

$$v_{ин.}=fk_{ин.}C_{ин.}\qquad(6)$$

где $C_{ин.}$ — концентрация инициатора, $k_{ин.}$ — константа скорости, а f — эффективность инициирования, т. е. величина, показывающая, какая доля радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, начинает реакционные цепи (для многих систем $0,5<f<1,0$).

Скорость фотохимич. инициирования пропорциональна количеству квантов света (I), поглощенных в единицу времени в единице объема мономера:

$$v_{ин.}=\beta I\qquad(7)$$

где β — квантовый выход инициирования. Величина β зависит от химич. природы мономера и длины волны падающего света. В табл. 3 представлены величины β для нек-рых мономеров.

Таблица 3

Мономер	Квантовый выход инициирования (β)	
	область 303—313 *ммк*	другие области спектра
Метилметакрилат	0,1	0,01 (253—265 *ммк*)
Метилакрилат	0,1	—
Винилацетат	0,01	—
Стирол	0,001	0,08 (366 *ммк*)
Хлоропрен	—	0,1—0,01 (290—366 *ммк*)
Изопрен	—	10^{-4}—10^{-5} (290—366 *ммк*)

Скорость роста цепи v_p выражается ур-нием:

$$v_p=\sum_{i=1}^{n}k_{p_i}[R_i^{\cdot}][M]$$

где k_{p_i} — константа скорости присоединения мономера к радикалу степени полимеризации $n=i$, $[R_i^{\cdot}]$ — концентрация радикалов степени полимеризации i, [M] — концентрация молекул мономера. При образовании полимеров большого мол. веса с хорошим приближением можно принять, что k_p не зависит от степени полимеризации радикала (практически, начиная со степени полимеризации 3—4). Тогда выражение для v_p упрощается:

$$v_p = k_p [R^{\cdot}] [M] \quad (8)$$

где $[R^{\cdot}]$ — концентрация всех растущих радикалов. Константы скорости и энергии активации (E_p) роста цепи зависят от химич. природы мономера. В табл. 4 представлены эти величины для нек-рых мономеров, определенные экспериментально

Таблица 4

Мономер	k_p (60° С)	E_p, *ккал/моль*
Винилацетат	2 040	4,2
Хлористый винил	12 900	3,7
Метилакрилат	1 260	4,7
Акрилонитрил	1 960	—
Метилметакрилат	575	4,7
Метакрилонитрил	190	11,5
Стирол	178	7,25
Бутадиен	105	9,3
Изопрен	50	9,8

Химич. природа растворителя не влияет на величины констант скоростей роста цепи при радикальной П.

Точный квантовомеханич. расчет энергий активации присоединения радикалов к двойным связям мономеров в большинстве случаев затруднителен. Однако использование полуэмпирич. правила Эванса — Поляни — Семенова, согласно к-рому энергия активации связана с тепловым эффектом элементарной реакции (Q в *ккал/моль*) соотношением:

$$E = A - \alpha Q \quad (9)$$

(A и α — константы, равные соответственно 11,5±1,3 и 0,25), позволяет во многих случаях оценить E и предсказать ее изменение в ряду однотипных мономеров. Пользуясь методом Эванса — Поляни, можно показать, что при реакции типа:

$$R_1 + CH_2 = CHX \longrightarrow R_1 - CH_2 - \dot{C}HX$$

$$E = E_0 + \alpha\lambda_{R_1} + \alpha\lambda_M - \alpha\lambda_{RM^{\cdot}}$$

где E_0 — энергия активации реакции $CH_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - \dot{C}H_2$; $\lambda R_1^{\cdot}$, λM и $\lambda_{RM^{\cdot}}$ — энергии сопряжения соответственно в исходном радикале, в мономере и в радикале, образовавшемся в результате присоединения мономера к радикалу $R_1^{\cdot}$.

Если $R_1^{\cdot}$ — метильный радикал, для к-рого энергия сопряжения близка к 0, то $E = E_0 - \alpha\lambda_{RM^{\cdot}} + \alpha\lambda M$. Учитывая, что λM существенно меньше $\lambda_{R^{\cdot}}$, имеем $E \simeq E_0 - \alpha\lambda R^{\cdot}$. Следовательно, энергия активации присоединения мономера к радикалу тем ниже, т. е. мономер тем активнее, чем выше энергия сопряжения в радикале, к-рый получается в результате присоединения этого мономера к исходному радикалу. Для реакции

$$CH_3 - CH_2 - \dot{C}HX + CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CHX - CH_2 - \dot{C}H_2$$

$E = E_0 + \alpha\lambda_{R^{\cdot}}$ (поскольку энергии сопряжения в этилене и в этильном радикале можно приближенно принять равным 0). Следовательно, энергия активации присоединения радикала к двойной связи тем ниже, т. е. реакционная способность радикала тем выше, чем ниже его энергия сопряжения. Т. обр., реакционные способности в ряду мономеров и соответствующих им радикалов изменяются антибатно. Напр., реакционная способность в ряду виниловых мономеров с заместителями $-C_6H_5$, $-CH=CH_2$, $-COCH_3$, $-CN$, $-COOR$, $-Cl$, $-OCOCH_3$, $-OR$ уменьшается слева направо. Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево. Для роста цепи при радикальной П. данного мономера

$$\ldots - CH_2 - \dot{C}HX + CH_2 = CHX \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots - CH_2 - CHX - CH_2 - \dot{C}HX$$

имеем $E = E_0 - \alpha\lambda_{R^{\cdot}} + \alpha\lambda_M + \alpha\lambda_{R^{\cdot}} = E_0 + \alpha\lambda_M$, т. е. энергия активации тем выше, чем выше энергия сопряжения в мономере. Есть основания полагать, что возрастание энергии сопряжения в мономере приводит к значительно более существенному возрастанию энергии сопряжения в соответствующем ему радикале. Поэтому, чем выше реакционная способность мономера, тем выше энергия активации реакции роста цепи, т. е. тем ниже скорость его радикальной П.

В приведенном кратком качественном рассмотрении не учтены полярные и пространственные эффекты, к-рые в ряде случаев оказывают существенное влияние на энергии активации радикальных процессов. Теория, рассматривающая реакционную способность мономеров и радикалов только с учетом энергий сопряжения и не учитывающая полярных и пространственных эффектов, называется **теорией идеальной радикальной реакционности**.

Скорость исчезновения радикалов в результате рекомбинации и диспропорционирования описывается ур-нием:

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = \frac{1}{2}(1-\chi)\, k_0' [R^{\cdot}]^2 \quad (10)$$

где χ — доля полимерных радикалов, исчезающих в результате диспропорционирования, k_0' — константа скорости обрыва (в предположении, что реакционная способность радикалов в реакциях обрыва не зависит от их степени полимеризации). Скорости передачи цепи через мономер (v_M) и растворитель (v_s) соответственно записываются:

$$v_M = k_M [R^{\cdot}] [M] \quad (11) \quad \text{и} \quad v_S = k_S [R^{\cdot}] [S] \quad (12)$$

где k_M и k_S — константы скоростей передачи, [S] — концентрация растворителя. Склонность молекул мономера участвовать в передаче цепи удобно характеризовать отношением: $k_M/k_S = C_M$, к-рое наз. константой самопередачи. Чем больше C_M, тем большую роль играет передача цепи при П. данного мономера. В табл. 5 представлены значения C_M для нек-рых мономеров.

Таблица 5

Мономер	$C_M \cdot 10^4$ (60° С)	Мономер	$C_M \cdot 10^4$ (60° С)
Стирол	0,60	Винилхлорид	0,2
Метилакрилат	0,07—0,4	Винилацетат	20
Метилметакрилат	0,1	Аллилхлорид	1 600

Способность растворителей участвовать в передаче цепи при радикальной П. данного мономера характеризуется константой передачи $C_S = k_S/k_p$. В табл. 6 приведены характеристики реакций передачи цепи через нек-рые растворители при П. стирола.

Для регулирования мол. веса полимеров обычно применяют передатчики цепи с высокими значениями C_S. Их называют регуляторами. В табл. 7 приведены значения констант передачи нек-рых типичных регуляторов при П. стирола.

Общую скорость радикальной П., равную скорости исчезновения мономера в системе, при условии, что степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика, можно выразить ур-нием:

$$v_{пол.} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [R^{\cdot}] [M] \quad (13)$$

Если в системе отсутствует ингибитор, то активные радикалы исчезают только в результате их рекомбинации или диспропорционирования. В этом случае изменение концентрации

Таблица 6

Растворитель	$C_S \cdot 10^4$ (60° С)	$E_S - E_p$, *ккал/моль*	Механизм реакции
Бензол	0,018	14,8	Окончательно не выяснен
Циклогексан	0,024	13,4	$R^{\cdot} + C_6H_{12} \longrightarrow RH + C_6H_{11}^{\cdot}$
Толуол	0,125	10,1	$R^{\cdot} + C_6H_5CH_3 \longrightarrow RH + C_6H_5CH_2^{\cdot}$
Этилбензол	0,67	5,5	$R^{\cdot} + C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow RH + C_6H_4\dot{C}HCH_3$
Изопропилбензол	0,82	5,5	$R^{\cdot} + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow RH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$
н-Бутилхлорид	0,04	14	$R^{\cdot} + C_4H_9X \longrightarrow RX + C_4H_9^{\cdot}$ либо
н-Бутилбромид	0,06	11	
н-Бутилиодид	1,85	7	$R^{\cdot} + C_4H_9X \longrightarrow RX + C_4H_8X^{\cdot}$ (X — соотв. галоид)
Хлороформ	0,5	—	$R^{\cdot} + CHCl_3 \longrightarrow RCl + \dot{C}HCl_2$ либо $R + CHCl_3 \longrightarrow RH + CCl_3^{\cdot}$

Таблица 7

Регулятор	C_S (60°C)	Механизм реакции
Четыреххлористый углерод	$9\cdot10^{-3}$	$R^{\cdot} + CCl_4 \longrightarrow RCl + CCl_3^{\cdot}$
Четырехбромистый углерод	1,36	$R^{\cdot} + CBr_4 \longrightarrow RBr + ClCl_3^{\cdot}$
трет-Бутилмеркаптан	3,6	$R^{\cdot} + трет\text{-}C_4H_9SH \longrightarrow RH + трет\text{-}C_4H_9S^{\cdot}$
н-Бутилмеркаптан	22	$R^{\cdot} + н\text{-}C_4H_9SH \longrightarrow RH + н\text{-}C_4H_9S^{\cdot}$
Дибутилсульфид	(0,0125)	$R + C_4H_9-S-S-C_4H_9 \rightarrow R-S-C_4H_9 + C_4H_9S^{\cdot}$

радикалов описывается ур-нием:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = v_{ин.} - \frac{1}{2}(1+\chi)\,k_0'\,[R^{\cdot}]^2 \qquad (14)$$

Концентрацию радикалов $[R^{\cdot}]$, к-рую трудно измерить прямыми опытами, можно исключить из уравнения (11), приняв приближенно, что скорость генерирования радикалов $v_{ин.}$ равна скорости их исчезновения (условие квазистационарности), т. е. $d[R^{\cdot}]\,dt=0$. При радикальной П. это условие практически выполняется через несколько секунд после начала реакции. Поэтому

$v_{ин.} = k_0[R^{\cdot}]^2$, где $k_0 = \frac{1}{2}(1+\chi)k_0'$ и $[R^{\cdot}] = v_{ин.}^{1/2}/k_0^{1/2}$.

Окончательно имеем:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \frac{v_{ин.}^{1/2}}{k_0^{1/2}}[M] \qquad (15)$$

Среднечисловая степень полимеризации $\bar{n}$, характеризующая среднечисловой мол. вес полимера, равна числу молекул мономера, включающихся в единицу времени в состав полимерных цепей, деленному на число актов, приводящих к прекращению роста материальных цепей в единицу времени. В отсутствии ингибитора при достаточно малой глубине П. (когда скоростью передачи цепи через полимер можно пренебречь)

$$\bar{n} = \frac{v_{пол.}}{v_0 + v_M + v_S} = \frac{k_p[M]}{k_0[R^{\cdot}] + k_M[M] + k_S[S^{\cdot}]}$$

или

$$\frac{1}{\bar{n}} = \frac{k_0[R^{\cdot}]}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]}$$

Выражая $[R^{\cdot}]$ из уравнения (13), получим:

$$\frac{1}{\bar{n}} = \frac{k_0}{k_p^2}\frac{v_{пол.}}{[M]^2} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]} = \frac{k_0}{k_p^2}\frac{v_{пол.}}{[M]^2} + C_M + C_S\frac{[S]}{[M]} \qquad (16)$$

Уравнение (16) дает связь среднечисловой степени П. с константами самопередачи и передачи цепи и с концентрацией передатчика цепи.

Все выведенные выше уравнения справедливы для радикальной П. при небольших степенях превращения мономера в полимер (не превышающих 10—15%). При больших глубинах полимеризации наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резко уменьшает вероятность их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективная константа скорости обрыва уменьшается, нарушается условие квазистационарности, концентрация радикалов в системе возрастает и, следовательно, в соответствии с уравнением (11) скорость П. увеличивается. Это явление часто называют «гель-эффектом». Если при радикальной П. образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва (рекомбинации или диспропорционирования радикалов), проявляются, начиная с очень малых глубин превращения.

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную П. Для нее в принципе характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. При радикальной сополимеризации двух мономеров M_A и M_B возможны следующие элементарные реакции роста цепи:

$$R_A^{\cdot} + M_A \xrightarrow{k_{11}} R_A^{\cdot}; \qquad R_A^{\cdot} + M_B \xrightarrow{k_{12}} R_B^{\cdot}$$

$$R_B^{\cdot} + M_A \xrightarrow{k_{21}} R_A^{\cdot}; \qquad R_B^{\cdot} + M_B \xrightarrow{k_{22}} R_B^{\cdot}$$

где $R_A^{\cdot}$ — радикал с концевым звеном состава M_A, $R_B^{\cdot}$ — радикал с концевым звеном состава M_B, k_{11}, k_{12}, k_{21} и k_{22} — соответствующие константы скорости.

Кинетич. обработка приведенной реакционной схемы по методу квазистационарного состояния позволяет установить связь между составом сополимера и составом исходной смеси мономеров:

$$\frac{d[m_A]}{d[m_B]} = \frac{[M_A]}{[M_B]}\,\frac{[M_A]r_1 + [M_B]}{[M_B]r_2 + [M_A]} \qquad (17)$$

где $[m_A]$ и $[m_B]$ — концентрации звеньев состава M_A и M_B в сополимере, $[M_A]$ и $[M_B]$ — концентрации мономеров M_A и M_B, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Величины r_1 и r_2 наз. **констаитами сополимеризации**. Они представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу «своего» и «чужого» мономеров. Значения r_1 и r_2 зависят от химич. природы реагирующих мономеров.

При небольших глубинах превращения ур-ние (17) можно заменить ур-нием:

$$\frac{[m_A]}{[m_B]} = \frac{[M_A]}{[M_B]}\,\frac{[M_A]r_1 + [M_B]}{[M_B]r_2 + [M_A]} \qquad (18)$$

Кинетич. обработку можно провести и для случая радикальной сополимеризации трех и более мономеров, однако в этом случае соответствующие выражения существенно усложняются, что затрудняет их практич. использование.

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров.

Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров удобно характеризовать кривыми состава (рис. 1). Форма этих кривых зависит от значений r_1 и r_2. При этом возможны следующие случаи: 1) $r_1 = r_2 = 1$, т. е. для всех соотношений мономеров состав сополимера равен составу исходной смеси, 2) $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, т. е. для всех соотношений мономеров сополимер обогащен звеньями M_A, 3) $r_1 < 1$, $r_2 > 1$, т. е. для всех соотношений мономеров сополимер обогащен звеньями M_B и, наконец, 4) $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$, т. е. при малых содержаниях M_A в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями M_A, а при больших — звеньями M_B. В последнем случае наблюдается склонность к чередованию в сополимере звеньев M_A и M_B, к-рое тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2. Случай $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, к-рому должна соответствовать раздельная П. мономеров в смеси, практически не реализуется. Величины r_1 и r_2 могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера при любом соотношении мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 при радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера практически не зависят от природы растворителя и очень мало меняются с темп-рой.

Рассмотрение величин r_1 и r_2 в рамках теории идеальной радикальной реакционности приводит к заключению, что $r_1 \cdot r_2 = 1$, т. е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Имеется ряд систем, для к-рых это условие хорошо оправдывается на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайно.

Однако для многих систем $r_1 \cdot r_2 < 1$ отклонения связаны с влиянием полярных и пространственных факторов, к-рые обусловливают тенденцию мономерных звеньев M_A и M_B к чередованию в макромолекулах.

В табл. 8 приведены значения констант сополимеризации и их произведений для нек-рых пар мономеров.

Таблица 8

M_A	M_B	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Стирол	Бутадиен	0,78	1,39	1,08
Стирол	Метоксистирол	1,16	0,82	0,95
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Винилацетат	55	0,01	
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68	0,39
Винилацетат	Диэтилмалеинат	0,17	0,043	0,007
Малеиновый ангидрид	Изопропенилацетат	0,002	0,032	0,00006
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,083	0,75

Учет полярных факторов может быть сделан в рамках т. наз. полуэмпирич. схемы Q—e, согласно к-рой принимают, что $k_{11}=P_1 Q_1 e^{-e_1^2}$ и $k_{12}=P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2}$, где P и Q —параметры, эквивалентные членам, описывающим энергии резонанса в радикале и мономере в теории идеальной радикальной реакционности; величины e_1 и e_2 учитывают поляризацию реагирующих мономеров и радикалов; e —основание натурального логарифма. Тогда:

$$r_1=\frac{Q_1}{Q_2}\, e^{-e_1(e_2-e_1)}; \text{ и аналогично } r_2=\frac{Q_2}{Q_1}\, e^{-e_2(e_1-e_2)}$$

Используя эту схему, удалось оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров.

Ионные полимеризация и сополимеризация. Ионная П. изучена в меньшей степени, чем радикальная. Активными промежуточными продуктами при ионной П. являются ионы, ионные пáры или поляризованные комплексы. Ионная П. может происходить как по цепному, так и по ступенчатому механизмам. Различают два типа цепной ионной П.— катионную и анионную. При катионной П. реакционно-способный конец растущей цепи заряжен положительно:

$$M_n^+ + M \longrightarrow M_{n+1}^+$$

и т. д.; при анионной П.— отрицательно:

$$M_n^- + M \longrightarrow M_{n+1}^-$$

и т. д.

В к а т и о н н у ю П. легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электронодонорные заместители у двойной связи, напр. изобутилен, пропилен, α-метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др. С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной П. возрастает. Кроме того, в катионную П. могут вступать нек-рые гетероциклич. мономеры, напр. окиси олефинов, нек-рые карбонилсодержащие соединения (по связи C = O), напр. формальдегид. Катализаторами катионной П. служат электроноакцепторные соединения. Типичными катализаторами являются апротонные к-ты, напр. BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ и др. При катионной П. большую роль играют с о к а т а л и з а т о р ы: вода, протонные к-ты, спирты, возможно, галогеналкилы, эфиры и др., образующие комплексы с катализаторами.

И н и ц и и р о в а н и е на примере катионной П. изобутилена в присутствии BF_3 и небольших количеств воды (сокатализатора) можно представить следующим образом:

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow BF_3 \cdot H_2O \rightleftarrows H^+ [BF_3OH]^-$$

$$H^+ [BF_3OH]^- + CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow CH_3-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\ [BF_3OH]^-$$

В результате возникает активный к а т и о н к а р б о н и я и соответствующий анион (п р о т и в о и о н), к-рый в средах с невысокой диэлектрич. проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару. Катионы карбония при катионной П. во многих случаях выполняют функции активных промежуточных продуктов. Цепь растет последовательным присоединением молекул мономера к катиону:

$$CH_3-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\ [BF_3OH]^- + CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\ [BF_3OH]^- \text{ и т. д.}$$

Обрыв цепи при катионной П.— явление весьма редкое. Ограничение длины образующихся макромолекул происходит гл. обр. в результате передачи цепи, к-рая обычно осуществляется переносом протона от растущего макроиона к какой-либо другой частице:

$$\ldots-CH_2-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + X \longrightarrow \ldots-CH_2-C\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix} + (HX)^+$$

$$\ldots-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + (HX)^+$$

(для упрощения схемы противоион не показан). Роль X может играть молекула мономера (а), молекула растворителя (б) или противоион (в):

$$\ldots-CH_2-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad (а)$$

$$\ldots-CH_2-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + S \longrightarrow \ldots-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + SH^+ \qquad (б)$$

$$\ldots-CH_2-C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\ [BF_3OH]^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H^+[BF_3OH]^- \qquad (в)$$

Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов H^- и CH_3^- по схеме:

$$R_1^+ + RH \longrightarrow R_1H + R^+$$

Чаще всего этот процесс сводится к превращению вторичного катиона карбония в третичный. Если в реакции участвует уже образовавшаяся макромолекула, то возникает разветвление. Напр., в случае катионной П. пропилена возможны реакции:

$$\ldots-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH^+} + \underset{\underset{CH_2-\ldots}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-\ldots \longrightarrow \ldots-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2^+} + \underset{\underset{CH_2-\ldots}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\ldots$$

$$\ldots-\underset{\underset{\ldots-CH_2}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}} + CH_2=CHCH_3 \longrightarrow \ldots-\underset{\underset{\ldots-CH_2}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH^+}$$

и т. д.

В отличие от радикальной П., скорость катионной П. очень сильно зависит от химич. природы применяемого растворителя. Так, скорость катионной П. стирола под действием $SnCl_4$ в среде углеводородов в 10^3 раз меньше, чем в среде хлористого этила. С увеличением диэлектрич. проницаемости растворителя скорость катионной П. обычно резко возрастает.

Суммарная энергия активации катионной П. часто отрицательна. В таких случаях скорость катионной П. возрастает с понижением темп-ры.

В анионную П. легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электроноакцепторные заместители у двойной связи, напр. цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры и др. Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной П. возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную П. могут вступать окиси олефинов, лактоны, нек-рые карбонилсодержащие соединения, напр. альдегиды (по связи C = O) и др. Катализаторами анионной П. служат электронодонорные соединения. Типичными катализаторами являются амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке, маталлоорганич. соединения щелочных металлов, напр. металлалкилы, и др.

Механизм аннонной П., инициируемой, напр., амидом натрия в жидком аммиаке, по-видимому, можно представить следующей схемой:

1) Инициирование

$$NaNH_2 \rightleftarrows Na^+ + NH_2^- \xrightarrow{CH_2=CHX} NH_2-CH_2-CHX^-Na^+$$

где $X = -C_6H_5,\ -C\equiv N,\ -COOR_3$

и др.

В результате возникает активный центр — карбанион, к-рый, вероятно, остается в непосредственной близости от положительно заряженного иона натрия, образуя с ним ионную пару.

2) Рост цепи

$$NH_2-CH_2-CHX^-Na^+ + CH_2=CHX \longrightarrow NH_2-CH_2-CHX-CH_2-CHX^-Na^+$$

и т. д.

3) Передача цепи (напр., через растворитель)

$$\ldots-CH_2-CHX^-Na^+ + NH_3 \longrightarrow \ldots-CH_2-CH_2X + NaNH_2$$

Механизм анионной П. под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:

1) Инициирование

$$RMe \rightleftarrows R^+ + Me^- \xrightarrow{CH_2=CHX} R-CH_2-CHX^-Me^+$$

2) Рост цепи

$$R-CH_2-CHX^-Me^+ + CH_2=CHX \longrightarrow R-CH_2-CHX-CH_2-CHX^-Me^+$$

По аналогичному механизму, вероятно, происходит анионная П., катализируемая щелочными металлами. Обрыв и передача цепи при анионной П. в ряде случаев практически не имеют места. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы («живые цепи»), число к-рых равно числу первоначально введенных молекул катализатора. Полимеры, образующиеся по механизму «живых цепей», если скорость инициирования достаточно велика, характеризуются очень узким молекулярно-весовым распределением. Скорость анионной П., как и скорость катионной П., сильно зависит от природы растворителя и обычно возрастает с увеличением его диэлектрич. проницаемости.

Относительные активности мономеров, проявляющиеся в катионной и анионной сополимеризации, часто очень сильно отличаются от таковых для радикальной сополимеризации. Поэтому при одинаковом соотношении мономеров в смеси в зависимости от типа П. могут быть получены сополимеры, резко различные по составу (табл. 9).

Изучение зависимости состава сополимера от природы катализатора дает полезные сведения о механизме реакции. Связь между активностью мономеров и соответствующих им катионов карбония и карбанионов изучена недостаточно. Однако есть основания считать, что и в этом случае проявляется свойство антибатности изменения активностей, к-рое характерно для мономеров и радикалов. В отличие от радикальной сополимеризации, состав сополимеров, образующихся при катионной и анионной сополимеризации, зависит от природы растворителя. Особенно сильно эта зависимость проявляется при анионной сополимеризации.

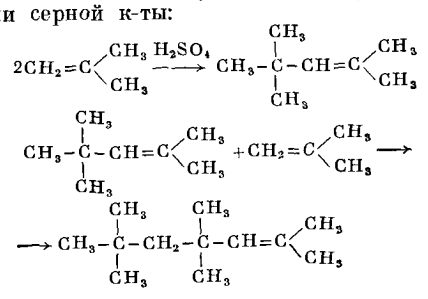
Таблица 9

Мономеры (1:1)	Катализатор	Тип полимеризации	Содержание стирола в сополимере, %
Стирол-метилметакрилат	$SnCl_4$	Катионная	99
	Na	Анионная	<1
	Перекись бензоила	Радикальная	50

При ионных полимеризации и сополимеризации в ряде случаев важную роль играет комплексообразование между активным центром и молекулой мономера, предшествующее включению последней в растущую цепь. Продолжительность жизни такого комплекса (т. е. время с момента его образования до включения очередной молекулы мономера в состав макромолекулы) может значительно превышать продолжительность жизни переходного состояния в обычных цепных реакциях (10^{-13} сек.), т. е. промежуточные комплексы могут оказаться достаточно стабильными. В таких случаях ионную П. или сополимеризацию называют координационно-ионной.

Условия комплексообразования, состав и строение комплексов зависят от природы растворителя. Возможно, что с этим связана одна из важных причин влияния растворителя на состав сополимеров. По механизму координационно-ионной П. протекают многие процессы стереоспецифич. П. (см. ниже). Координационно-ионная П. занимает промежуточное положение между цепной и ступенчатой П.; резкой границы между этими типами реакций не существует.

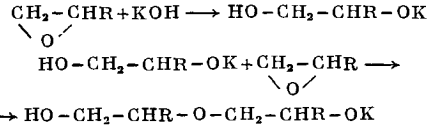
При ступенчатой П. присоединение молекул мономера друг к другу и к образующимся в результате реакции макромолекулам происходит с миграцией атомов или атомных группировок. В отличие от цепной П., растущие макромолекулы представляют собой стабильные валентнонасыщенные соединения и на любой стадии могут быть выделены. Однако в большинстве случаев разрыв связей при миграции атомов или атомных группировок осуществляется гетеролитически. В этом смысле ступенчатую П. можно рассматривать как разновидность ионной П. Примером ступенчатой П. может служить П. изобутилена в присутствии серной к-ты:



и т. д.

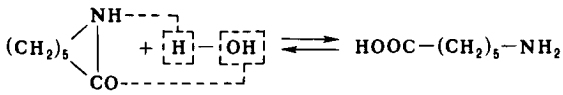
или миграционная полимеризация диизоцианатов с гликолями, приводящая к образованию *полиуретанов*, диизоцианатов с диаминами, приводящая к получению *полимочевин* и др. По ступенчатому механизму

происходит П. ряда гетероциклич. мономеров. Так, напр., П. окисей олефинов, катализируемая щелочами, вероятно, осуществляется по схеме:

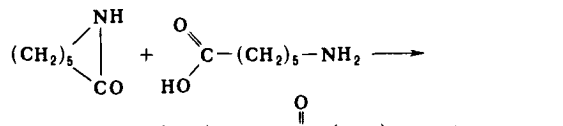


и т. д.

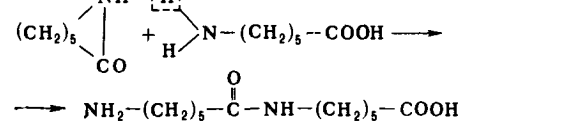
Аналогичным образом полимеризуются лактамы в присутствии воды:



и далее:



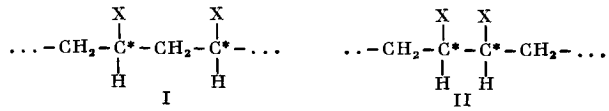
или



Стереоспецифическая полимеризация. В приведенном выше рассмотрении механизмов П. не учитывалась возможность образования пространственно изомерных макромолекул. Однако в общем случае мономерные звенья могут иметь различные пространственные конфигурации в полимерной цепи (см. *Макромолекула*, *Атактические полимеры*, *Изотактические полимеры*, *Синдиотактические полимеры*). Конфигурация каждого звена, включающегося в цепь, определяется в момент присоединения к реакционноспособному концу цепи очередной молекулы мономера и в дальнейшем не может быть изменена без химич. воздействия на полимер. Если П. происходит так, что из ряда возможных последовательностей конфигураций при построении макромолекулы отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то П. наз. стереоспецифической. Полимеры, образующиеся в результате стереоспецифич. П., наз. стереорегулярными.

Радикальная П. может быть стереоспецифической в том случае, если образованию различных конфигураций при присоединении молекулы мономера к растущему радикалу соответствуют существенно различные значения энергий активации. Тогда молекулы мономера, включающиеся в полимерную цепь, преимущественно приобретают ту конфигурацию, к-рой соответствует наименьшая энергия активации. Понижение темп-ры реакции способствует этому отбору. Так, напр., при радикальной П. метилметакрилата образование синдиотактич. последовательности конфигураций мономерных звеньев характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с изотактич. последовательностью. Соответственно в полиметилметакрилате, полученном при 80°, ок. 70—80% мономерных звеньев входят в синдиотактической последовательности. Если темп-ру радикальной П. снизить до —70°, то содержание звеньев, входящих в синдиотактич. последовательности, возрастает почти до 100%.

При П. мономеров типа $CH_2{=}CHX$ или $CH_2{=}CXY$ любые два соседних мономерных звена могут соединиться либо в положении «голова к хвосту» (I), либо в положении «голова к голове» (II):



Каждому из этих положений соответствуют две возможные последовательности конфигураций у псевдоасимметрич. атомов углерода (см. *Изотактические полимеры*), помеченных звездочками: $dd...(ll...)$ — изотактическая и $dl...$ — синдиотактич. Т. обр., участок цепи, состоящий из двух мономерных звеньев, может существовать в четырех изомерных формах. Образование каждой из этих форм при П. характеризуется своей константой скорости. Поэтому, строго говоря, константа скорости роста цепи k_p, к-рая фигурировала в предыдущем рассмотрении, представляет собой сумму по крайней мере четырех констант скоростей:

$$k_p = k_{1i} + k_{1s} + k_{2i} + k_{2s}$$

где k_{1i} и k_{2s} — константы скорости образования соответственно изотактической и синдиотактической конфигураций при присоединении в положение «голова к хвосту», k_{2i} и k_{2s} — то же для присоединения в положение «голова к голове». Из энергетич. соображений можно принять, что $k_{2i}+k_{2s} \ll k_{1i}+k_{1s}$, поскольку присоединение в положение «голова к голове» во многих случаях ведет к возникновению в макромолекуле больших стерич. напряжений, связанных с отталкиванием боковых заместителей. Поэтому

$$k_p \approx k_{1i} + k_{1s}$$

Тогда вероятность образования синдиотактич. конфигурации, или доля звеньев, входящих в синдиотактич. последовательности, выразится отношением:

$$\alpha = \frac{k_{1s}}{k_{1s}+k_{1i}}$$

или, опуская цифру в индексе,

$$\alpha = \frac{k_s}{k_s+k_i}$$

Доля звеньев, входящих в изотактич. последовательности $\beta = 1-\alpha$. Воспользовавшись основным уравнением теории абсолютных скоростей реакций: $k = \text{const}\cdot\exp(-F^*/RT)$, где k — константа скорости, F^* — свободная энергия активации, R — газовая постоянная, T — абс. темп-ра, можно получить:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{1-\alpha} = e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}}$$

где ΔF^*, ΔS^* и ΔE^* — соответственно разности свободных энергий, энтропий и энергий активации образования синдио- и изотактич. последовательностей из двух звеньев. Вероятность образования синдиотактич. последовательности длиной в p звеньев:

$$\omega_p = \alpha^{p-1}\beta$$

доля синдиотактич. звеньев, входящих в последовательности длиной p звеньев:

$$f_{sp} = \frac{p\omega}{\sum_1^\infty p\omega_p} = p\alpha^{p-1}\beta^2$$

Доля всех звеньев, входящих в синдиотактич. последовательности длиной p звеньев:

$$F_{sp} = p\alpha^p\beta^2$$

Наконец, доля всех звеньев, входящих в синдиотактич. последовательности длиннее p:

$$\Phi_{sp} \sum_{p+1}^{\infty} p\alpha^p\beta^2 = \alpha^{p+1}(1+\beta p).$$

Т. обр., зная ΔF^*, можно вычислить соотношение изо- и синдиотактич. звеньев в полимере и их распределение по регулярным последовательностям различной длины.

Если принять, что $\Delta E^* = -1$ *ккал/моль* и $\Delta S^* = 0$, то расчет для различных темп-р П. дает следующие значения α_s и Φ_{s20} ($p=20$ выбрано произвольно, как пример достаточно длинной регулярной последовательности):

T°K	α_s	Φ_{s20}
100	0,99	0,99
150	0,97	0,82
200	0,93	0,49
250	0,88	0,23
300	0,84	0,11

Причины, обусловливающие разность энергий активации образования изо- и синдиотактич. конфигураций при радикальной П., можно пояснить при рассмотрении стереохимич. аспектов реакции присоединения молекулы мономера к макрорадикалу (рис. 2).

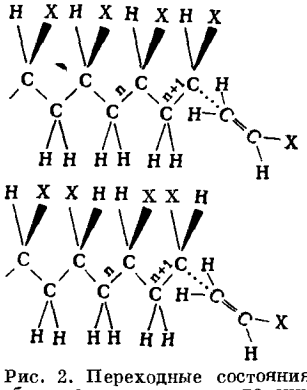


Рис. 2. Переходные состояния, образующиеся при соударении молекулы мономера с макрорадикалом: *а* — образование изотактической последовательности; *б* — синдиотактической.

Предположим, что конец растущего радикала имеет конформацию плоского зигзага, который изображен в плоскости чертежа. Боковые заместители располагаются выше и ниже плоскости чертежа. Утолщенными линиями обозначены связи, направленные к читателю. Конфигурации предпоследнего и всех предыдущих звеньев радикала уже зафиксированы. Конфигурация последнего $(n+1)$-20 звена фиксируется в момент присоединения к нему очередной молекулы мономера. При соударении молекулы мономера с радикалом возможно возникновение двух различных переходных состояний (*а* и *б*). Переходное состояние *а* соответствует образованию изотактич. последовательности n-20 и $(n+1)$-20 звена, переходное состояние *б* — синдиотактической. В состоянии *а* заместители *X* расположены ближе друг к другу и, следовательно, взаимодействие между ними сильнее, чем в состоянии *б*. В связи с этим энергии переходных состояний *а* и *б* различаются. Невалентные взаимодействия боковых заместителей в радикале — основной фактор, определяющий стереоспецифичность радикальной П.

Ионная П. может характеризоваться значительно большей стереоспецифичностью, чем радикальная. Это обусловливается не только взаимодействием концевых звеньев растущих полимерных цепей, но и влиянием других компонентов каталитич. комплекса. Стереоспецифич. П. в присутствии катализаторов ионной П. в большинстве случаев, по-видимому, протекает по координационно-ионному механизму. Образование комплекса активного центра и молекулы мономера, предшествующее ее включению в растущую цепь, обеспечивает ориентацию молекулы мономера и способствует отбору определенной конфигурации очередного звена. Существенное влияние на стереоспецифичность оказывает состав каталитич. комплекса. Напр., при катионной П. винилизобутилового эфира в присутствии фтористого бора образуется нерегулярный полимер. Катионная П. этого же мономера в присутствии эфирата фтористого бора оказывается стереоспецифической и приводит к образованию изотактич. поливинилизобутилового эфира. Распределение конфигураций звеньев в цепях полиизопрена, образующегося при анионной П. в присутствии различных щелочных металлов, сильно зависит от природы щелочного металла (табл. 10).

Таблица 10

Катализатор	Содержание изомерных звеньев			
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2	3,4
Полиизопрен				
Литий	94	0	0	6
Натрий	0	43	6	51
Калий	0	52	8	40
Рубидий	5	47	8	39
Цезий	4	51	8	37
Полибутадиен				
Литий	35	52	13	
Натрий	10	25	65	
Калий	15	40	45	
Рубидий	7	31	62	
Цезий	6	35	59	

Природа растворителя также оказывает существенное влияние на структуру цепей, образующихся при ионной П. (табл. 11 и 12). Вероятно это связано с тем, что молекулы растворителя могут входить в состав каталитич. комплекса. Комплексные гетерогенные катализаторы П., напр. *катализаторы Циглера — Натта*, в ряде случаев проявляют особенно высокую стереоспецифичность. В их присутствии удается получать высокомолекулярные стереорегулярные поли-α-олефины, полидиены и др. Адсорбция молекул мономера и растущих цепей на гетерогенной поверхности катализаторов в этих случаях оказывается важным стереорегулирующим фактором.

Таблица 11

Мономер	Катализатор	Растворитель	Темп-ра полимеризации, °С	Структура полимера
Метилметакрилат	C_4H_9Li	Толуол	−60	Изотактический
		Пиридин	−40	Синдиотактический
		Эфир	−40	Стереоблочный

Таблица 12

Мономер	Катализатор	Растворитель	Темп-ра полимеризации, °С	Содержание изомерных звеньев		
				1,4-*транс*	1,2	3,4
Изопрен	C_6H_5Li	Эфир	25	32	7	61
		Эфир-гептан (1:1)	25	68	3	29
		Эфир-диоксан (1:1)	25	5	25	70
		Тетрагидрофуран	25	7	33	61
		Диметиланилин	0	6	11	83

Способы полимеризации. Выбор способа П. определяется конкретными требованиями, к-рые предъявляют к продукту П., природой полимеризуемого мономера и используемого инициатора, задачами, к-рые ставятся при осуществлении П., и т. п. На практике обычно используют четыре способа П.: в блоке (или в массе), в р-ре, в эмульсии и в суспензии (иногда этот тип П. наз. капельной или бисерной).

П. в блоке (блочная П.) — это П. мономера в конденсированной фазе в отсутствии растворителя. Если реакцию ведут до практически полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда, в к-рый был залит исходный мономер. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной П., растворимые в мономере. Основные трудности при блочной полимеризации связаны с обеспечением быстрого отвода тепла, выделяющегося при реакции.

П. в растворе проводят либо в жидкости, смешивающейся с мономером и с образующимся полимером («лаковый способ»), либо в среде, растворяющей только мономер. В последнем случае образующийся полимер выпадает из раствора и может быть отделен фильтрованием. Преимущество этих способов — легкость отвода выделяющегося тепла. Недостатки связаны с трудностью отделения от растворителя и необходимостью грануляции полимера. Кроме того, П. в этом случае трудно довести до полного исчерпания мономера и получить продукт высокого мол. веса, так как концентрация мономера непрерывно убывает и на конечной стадии оказывается очень малой. При П. в растворе применяют радикальные инициаторы и катализаторы ионной П., растворимые в реакционной среде.

П. в эмульсии (эмульсионная П.) — наиболее распространенный промышленный способ получения полимеров. В качестве дисперсионной среды обычно используют воду. Мономер, нерастворимый или плохо растворимый в воде, вводят в количестве 30—60 об. %. Для стабилизации эмульсии используют мыла (олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматич. и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). При достаточно высоких концентрациях мыла в водных р-рах образуются *мицеллы*, содержащие в среднем по 100 молекул эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядка 10^{-4} *см*), стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в 10^8 раз больше, чем число капель. П. обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами. П. начинается в мицеллах, к-рые вскоре превращаются в частицы полимера коллоидных размеров, окруженные слоем эмульгатора. В дальнейшем П. происходит на поверхности этих частиц, а, если полимер растворим в мономере, то и внутри них. Инициирование осуществляется с поверхности. Количество мономера в полимерных частицах непрерывно пополняется вследствие диффузии из капель. П. в каплях при использовании инициаторов, нерастворимых в мономере, практически не происходит, так как в них отсутствует инициатор, а вероятность столкновения радикала, образующегося в водной среде, с каплей гораздо меньше, чем с мицеллой. Наряду с инициатором в систему вводят регуляторы — буферные вещества (бикарбонаты, фосфаты, ацетаты щелочных металлов) — для поддержания постоянного pH среды. При эмульсионной П. полимер образуется в виде латекса с размером частиц порядка 10^{-5} *см*. К преимуществам этого способа следует отнести легкость теплоотвода, а также возможность достижения высоких скоростей П. при низких темп-рах и получения продуктов высокого мол. веса. Недостатки связаны гл. обр. с необходимостью отмывания полимера от эмульгатора.

П. в суспензии проводят, диспергируя мономер в виде капель размером порядка 10^{-4}— 10^{-1} *см* в нерастворяющей или плохо растворяющей среде (обычно в воде). Капли стабилизируют водорастворимыми полимерами (поливиниловый спирт, желатина). В отличие от эмульсионной П., при суспензионной П. используют радикальные инициаторы, растворимые в мономере. Поэтому П. в каждой капле можно рассматривать как блочную П. Полимер образуется в виде мелких гранул, пригодных для дальнейшей переработки в изделия. Недостаток суспензионной П., как и в случае эмульсионной полимеризации,— необходимость отмывания полимера от стабилизатора.

В последнее время интенсивно ведутся исследования в области полимеризации в твердой фазе, которую обычно осуществляют, облучая мономеры, охлажденные ниже темп-ры плавления, γ-лучами, быстрыми электронами, нейтронами и т. п. П. в твердой фазе характеризуется рядом кинетич. особенностей, к-рые пока не получили исчерпывающего объяснения. В ряде случаев, полимеризуя мономеры в твердой фазе, сразу удается получить ориентированные волокнистые структуры из макромолекул (напр., при полимеризации монокристаллов триоксана).

Лит.: Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., 1961; Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, М.—Л., 1950; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, М., 1964; Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, М., 1959; Уоллинг Ч., Свободные радикалы в растворе, пер. с англ., М., 1960; Бемфорд К. [и др.], Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ., М., 1961; Вильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, пер. с англ., М., 1958; Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957; Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г., Сополимеризация, пер. с англ., М., 1953; Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, 2, № 3, 280, Гейлорд Н., Марк Г. Ф., Линейные и стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962; Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, М., 1953; Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954.

В. А. Кабанов.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АРМИРОВАННЫЕ — полимеры, содержащие в качестве упрочняющего элемента волокнистые наполнители. Благодаря армированию удается повысить механич. прочность, ударную вязкость, динамич. выносливость и теплостойкость полимеров, снизить их ползучесть. Армируют обычно трехмерные и разветвленные полимеры, обладающие высокой теплостойкостью и вместе с тем большой хрупкостью, а также линейные полимеры с невысокой механической прочностью. Армирование феноло-формальдегидных, меламино-формальдегидных и эпоксидных смол, ненасыщенных гетероцепных полиэфиров, полисилоксанов позволяет улучшить их механич. характеристики и особенно ударную прочность. Армирование термопластов (фторопластов, *поливинилхлорида*, *полиамидов*, *полистирола* и др.) резко снижает их ползучесть.

В качестве армирующих волокнистых наполнителей можно использовать элементарные волокна, пряди, жгуты, нити, ткани различных структур, войлокоподобные материалы — холсты, маты. В зависимости от природы наполнителя различают следующие П. м. а.: асбопластики (наполнители — асбоволокнистые материалы); древопластики (древесный шпон); стеклопластики (стекловолокнистые материалы); пластики на основе органич. природных и синтетич. волокнистых материалов; углепластики (органич. волокна и ткани, подвергнутые термич. обработке в отсутствии воздуха); металлопластики (металлич. волокна).

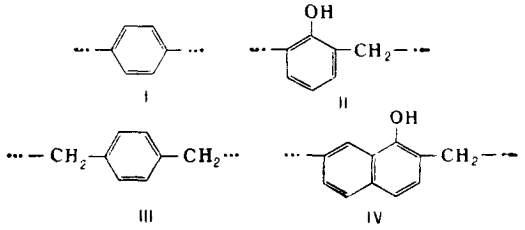
Для получения достаточно прочных П. м. а. полимер должен хорошо смачивать поверхность армирующего материала и обладать по отношению к нему высокой адгезией. С этой целью часто прибегают к специальной термич., термохимич. или химич. обработке наполнителя. Высокопрочные П. м. а. получаются в том случае, если удлинение при разрушении полимерного связующего больше или равно удлинению при разрыве армирующего наполнителя; при этом используется вся прочность последнего. Это условие соблюдается для стекло- и асбопластиков и не выдерживается в случае хлопчатобумажных и синтетич. волокнистых наполнителей и полимерных связующих, имеющих жесткую трехмерную структуру.

Армирующий материал должен максимально заполнять объем полимера; вместе с тем последний должен полностью смачивать наполнитель. В этом случае обеспечивается перераспределение нагружения в любом из элементов П. м. а. Полимер должен также обладать высокой когезионной прочностью. Для достижения наибольшей жесткости П. м. а. необходимо, чтобы модуль упругости полимера был возможно ближе к модулю упругости армирующего наполнителя.

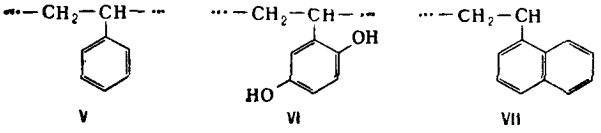
Наибольшей механич. прочностью и жесткостью обладают стекло- и асбопластики. Эти термостойкие П. м. а. широко применяют в различных отраслях техники в качестве конструкционных материалов. П. м. а. на основе бумаги, хлопчатобумажных тканей и волокон, синтетич. волокнистых наполнителей обладают достаточными механич. прочностью, ударной вязкостью и хорошими электроизоляционными свойствами. Углепластики применяют в ракетной и других отраслях техники благодаря их способности противостоять действию очень высоких темп-р. Древеснослоистые пластики обладают высокой механич. прочностью, небольшим объемным весом; их используют в машиностроении. См. также *Гетинакс*, *Древесные пластики*, *Слоистые пластики*, *Стеклопластики*.

Б. А. Киселев.

ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИЕ — полимеры, в макромолекулах к-рых содержатся бензольные кольца или звенья производных бензола. П. с. а. в зависимости от строения разделяют на две группы: 1) арильные группы содержатся в



основной цепи макромолекулы (полифенилен I, полиметиленфенол II, полипараксилилен III, полиметиленнафтол IV); 2) арильные группы содержатся в бо-



ковых звеньях (полистирол V, поливинилгидрохинон VI, поливинилнафталин VII). Полимеры первой группы отличаются большей жесткостью макромолекулярных цепей, высокой степенью кристалличности, сильным межмолекулярным взаимодействием, а следовательно, и большей плотностью. При одинаковом среднем мол. весе полимеры первой группы менее растворимы, имеют более высокую темп-ру размягчения и бо́льшую твердость по сравнению с полимерами второй группы. Частое расположение арильных звеньев придает полимеру повышенную термич. стойкость.

ПОЛИМЕРОВ ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ — состояния полимерного тела, отличающиеся упорядоченностью структурных элементов и их подвижностью, что проявляется в различии комплексов механич. и физич. свойств. Полимеры могут быть как в кристаллич., так и в аморфном состоянии. Однако оба эти состояния существенно отличаются от соответствующих состояний низкомолекулярных тел (см., напр., *Кристаллическое состояние полимеров*), что обусловлено цепным строением и размерами макромолекул, образующих глобулы, пачки и различные более сложные надмолекулярные структуры (см. *Структуры надмолекулярные полимеров*).

Ориентированное (анизотропное) состояние кристаллич. и аморфных полимеров возникает при их одноосном или двуосном растяжении или сжатии, напр. при одноосном растяжении изотропных полимерных нитей или пленок, при двуосном растяжении пленок, при течении полимерной массы (см. *Полимеры ориентированные*).

Аморфные линейные полимеры могут находиться в трех физич. состояниях — вязкотекучем, высокоэластическом или стеклообразном, различающихся подвижностью цепных макромолекул и их сегментов.

Вязкотекучее состояние возникает в том случае, если подвижны все структурные элементы полимерного тела, следствием чего является одновременное развитие пластич. и высокоэластич. деформаций при воздействии сдвиговых напряжений (см. *Вязкость полимеров*).

Высокоэластическое состояние возникает тогда, когда ограничена подвижность макромолекул, но сохранена подвижность их сегментов (см. *Гибкость цепных молекул*). Оно характеризуется огромными обратимыми деформациями растяжения (порядка 1000%), низкими модулями упругости (порядка 1—10 *кг/см*^{2}) и нек-рыми другими физич. особенностями (см. *Эластичность полимеров*).

Стеклообразное состояние возникает при полном ограничении подвижности всех структурных элементов аморфного полимерного тела, т. е. при их фиксированном взаимном расположении. Оно характеризуется высокими значениями модулей упругости и прочности.

Переходы между тремя физич. состояниями аморфных линейных полимеров имеют ярко выраженный релаксационный характер (см. *Релаксация*) и не имеют ничего общего с фазовыми превращениями. Температурные области перехода простираются обычно на 20—30° и более, а их положение на шкале темп-р зависит не только от природы полимера, но и от длительности внешнего воздействия, примененного для измерения. Для описания свойств полимеров используют условные темп-ры, характеризующие положение областей перехода: темп-ру стеклования t_c (переход между стеклообразным и высокоэластич. состояниями) и темп-ру текучести $t_т$ (переход между высокоэластич. и вязкотекучим состояниями). Эти темп-ры, имеющие физич. смысл лишь при указании режима измерения, очень важны, т. к. позволяют оценить возможность практич. применения полимера в условиях определенного температурно-временного режима воздействия, а также проследить влияние строения полимеров на их свойства (см. *Стеклование полимеров*, *Термомеханическое исследование полимеров*).

Следует иметь в виду, что аморфные линейные полимеры не всегда могут существовать во всех трех состояниях. Если t_c, а следовательно, и $t_т$ при самых медленных воздействиях выше темп-ры разложения полимера $t_{разл.}$, то такой аморфный полимер может существовать только в стеклообразном состоянии. Если же t_c ниже, а $t_т$ выше $t_{разл.}$, то реализуются два физич. состояния — стеклообразное и высокоэластическое. Эти же два состояния оказываются возможными и у пространственно-структурированных аморфных полимеров с редкой сеткой, допускающей подвижность сегментов, но исключающей возможность движения макромолекул целиком, а тем более их пачек. При достаточно частой сетке такие полимеры могут быть только в одном состоянии — стеклообразном.

Лит.: Кобеко П. П., Аморфные вещества, М.—Л., 1952; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960; Тобольский А., Свойства и структура полимеров, М., 1964; Каргин В. А., Соголова Т. Н., Ж. физ. химии, 1949, 23, вып. 5, 530.

Г. Л. Слонимский.

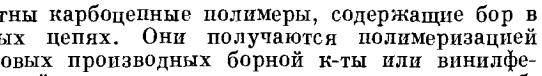
ПОЛИМЕРЫ — высокомолекулярные соединения, макромолекулы к-рых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. См. *Высокомолекулярные соединения*, *Высокомолекулярные соединения неорганические*, *Высокомолекулярные соединения элементоорганические*, *Макромолекула*, *Полимеризация*, *Поликонденсация*, *Атактические полимеры*, *Изотактические полимеры*, *Синдиотактические полимеры*, *Старение полимеров*, *Растворы высокомолекулярных соединений*.

ПОЛИМЕРЫ БОРСОДЕРЖАЩИЕ — высокомолекулярные соединения, в состав к-рых (в основном в главную цепь макромолекулы) входит бор. Благодаря способности бора вступать в прочную ковалентную связь с C, N, P, O, As и Sb могут быть получены устойчивые П. б. с основной цепью из чередующихся атомов бора и одного из указанных элементов.

Полимеры, содержащие связь B—B и имеющие строение $\left[\begin{matrix}-B- \\ | \\ R\end{matrix}\right]_n$, получают пиролизом тетраалкил-

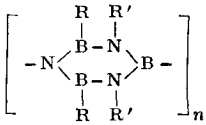
дибора; они умеренно термостойки, пирофорны и не способны к образованию длинных цепей молекул.

Полимеры со связями B—C образуются при пиролизе триалкилбора или взаимодействием гидридов бора с ненасыщенными соединениями, напр. с алленом:



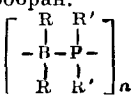
Известны карбоцепные полимеры, содержащие бор в боковых цепях. Они получаются полимеризацией виниловых производных борной к-ты или винилфенилборной к-ты и находят применение как ионообменные вещества.

Родоначальник B—N-полимеров — борнитрид BN (см. *Бор*) — неорганич. полимер, устойчивый к нагреванию до 2000°, окислению и гидролизу. Линейные полимеры строения $\left[\begin{array}{c} R \quad R' \\ | \quad\ \ | \\ -B-N- \end{array}\right]_n$ получены с небольшим мол. весом. Они термостойки, плавятся при сравнительно невысокой темп-ре, чувствительны к гидролизу. Препятствием к получению линейных полимеров является склонность B—N-соединений к образованию прочных, координационнонасыщенных 6-членных циклов — боразолов (см. *Бор*). Эти циклы сами могут быть использованы для получения полимеров, т. наз. полиборазолов,

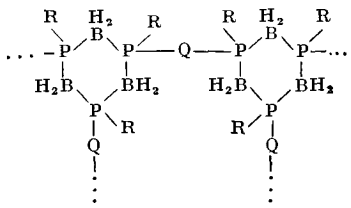


соединением их простой ковалентной связью или сшиванием, напр. аминами, диолами, диизоцианатами, эфирами фосфорной к-ты, линейными полисилоксанами и др. Полиборазолы высокоплавки, устойчивы к нагреванию до 350—500°, отдельные представители их не чувствительны к гидролизу и окислению; механич. свойства определяются в основном характером сшивающих цепей. Такие полимеры — твердые или каучукоподобные при комнатной темп-ре продукты, большинство из них при повышенной темп-ре эластично.

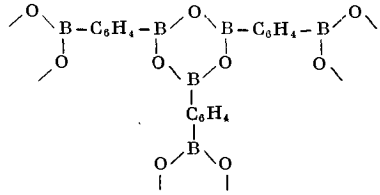
Известны B—P-полимеры как линейного, так и циклич. строения. При взаимодействии диалкилфосфинов с дибораном или диалкилборином образуется линейный полифосфиноборан:



При нагревании выше 200° он способен деполимеризоваться с образованием тримерных циклов. Для предотвращения деполимеризации концы молекул блокируют третичными аминами или фосфинами. Линейные полифосфинобораны с малыми заместителями имеют кристаллич. строение и могут образовывать нити и пленки. Молекулы циклич. полифосфинобораны состоят из тримерных циклов, соединенных между собой алкиленовыми, ариленовыми или гетероцепными мостиками:



Пиролизом комплекса первичных фосфина и борина могут быть получены сетчатые полимеры. Фосфиноборановые полимеры выдерживают нагревание при 300° и выше, они эластичны при комнатной или повышенной темп-ре, химически очень инертны. Известны высокоплавкие и термостойкие полиангидриды фенилендиборных к-т:



Борная и замещенные борные к-ты с большой легкостью этерифицируются диолами и полиолами, образуя устойчивые к нагреванию, но в подавляющем большинстве очень чувствительные к гидролизу полиэфиры.

Лит.: Замятина В. А., Векасова Н. И., Усп. химии, 1961, **30**, вып. 1, 48; Eilar K. R., Wagner R., Chem. and Engng News, 1962, **40**, № 32, 138; Замятина В. А., Векасова Н. И., Усп. химии, 1964, **33**, вып. 10, 1216; Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Бор, алюминий, галлий, индий, таллий (Методы элементоорганической химии), М., 1964. *В. А. Замятина.*

ПОЛИМЕРЫ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ. Для формования химич. волокон пригодны лишь такие полимеры, к-рые легко растворяются в доступных растворителях, образуя конц. прядильные р-ры, или же полимеры, плавящиеся без разложения. Ранее считали, что П. в. должны иметь линейную структуру и обладать дипольными группами, способными «сцеплять» соседние *макромолекулы*. Однако затем были найдены способы формования волокон из неполярных полимеров регулярной структуры, из полимеров, размягчающихся при нагревании без плавления, а также из полимеров разветвленной структуры. Поэтому число П. в. стало весьма большим, и выбор их часто определяется не технологич., а экономич. соображениями. Из природных П. в. наибольшее применение получила *целлюлоза*, из синтетических — *полиамиды* (капрон, найлон), *полиэфиры сложные* гетероцепные (лавсан), полиакрилонитрил и его сополимеры (нитрон), полиолефины (полиэтилен и полипропилен стереорегулярного строения), поливиниловый спирт, поливинилхлорид и его сополимеры, фторированные полиолефины (тефлон).

Лит.: Ротовин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1—2, 3 изд., М., 1964; Монкрифф Р. У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1961. *А. Б. Пакшвер.*

ПОЛИМЕРЫ ЛИНЕЙНЫЕ — *высокомолекулярные соединения, макромолекулы* к-рых состоят из атомов или атомных группировок, соединенных химич. связями в длинные цепи, и не имеют боковых ответвлений.

ПОЛИМЕРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫЕ — твердые полимеры, *макромолекулы* к-рых имеют преимущественное расположение цепей вдоль нек-рых направлений — осей ориентации. Ориентация полимера может быть одноосной (волокна), двуосной (пленки), плоскосимметричной (пленки-мембраны) и т. д. Простейший и наиболее распространенный вид ориентированного состояния — одноосная ориентация. Широко применяемый способ получения полимеров, находящихся в таком состоянии,— одноосное растяжение полимера в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии (см. *Механические свойства полимеров*). Межатомные силы сцепления в полимерах делятся на 2 группы: прочные (химические) связи между атомами вдоль полимерных молекул и слабые (ван-дер-ваальсовы, или водородные) между атомами разных цепей или разными частями одной цепи. Под действием растягивающих усилий *межмолекулярное взаимодействие*

уменьшается, что позволяет цепным молекулам изменять свои конформации (см. *Макромолекула*).

В аморфных полимерах ориентированное состояние сохраняется либо поддержанием растягивающих усилий, либо охлаждением растянутого полимера ниже темп-ры стеклования (см. *Стеклование полимеров*). В кристаллизующихся полимерах ориентированное состояние может сохраняться после снятия растягивающих усилий и при темп-рах выше темп-ры стеклования, что обусловлено образованием в ориентированном полимере кристаллитов, к-рые, если точка их плавления выше темп-ры ориентации, препятствуют восстановлению беспорядка полимерных молекул вследствие теплового движения. П. о. как аморфные, так и кристаллизующиеся построены из фибрилл — волокноподобных образований с поперечными размерами порядка десятков-сотен Å, к-рые расположены вдоль оси ориентации. Ориентированная фибриллизация полимера происходит в процессе вытяжки и связана со «склонностью» одномерных молекул «подстраиваться» друг к другу, сохраняя определенную упорядоченность во взаиморасположении на расстояниях, охватывающих десятки-сотни молекул. Для большинства кристаллизующихся П. о. характерна внутрифибриллярная гетерогенность: вдоль осей фибрилл чередуются кристаллич. и аморфные области (см. также *Структуры надмолекулярные полимеров*).

В аморфных П. о. ориентация молекул всегда неполная: сохраняется достаточно широкое распределение сегментов молекул по направлениям вокруг оси ориентации, что связано с дезориентирующим влиянием теплового движения и стерич. условиями молекулярных переупаковок. В кристаллизующихся П. о. две степени молекулярной ориентации: для кристаллитов и для аморфных участков. Ориентация кристаллитов полимера достигает высокой степени (почти идеальная). Ориентация полимерных молекул в аморфных областях всегда значительно меньше, чем для кристаллитов, и далеко не полная.

Одноосноориентированные полимеры обладают значительной анизотропией свойств вдоль и перпендикулярно оси ориентации: механических (прочность и жесткость), оптических (показатели преломления, коэфф. поглощения поляризованного света), термических (коэфф. линейного расширения), сорбционных и др.

Одно из наиболее важных свойств П. о.— повышенная (до десятка раз) по сравнению с неориентированным состоянием механич. прочность при растяжении в направлении ориентации. Это упрочнение связано с более равномерной загрузкой цепных молекул в поперечном сечении П. о. вследствие упорядоченности в расположении молекул. Естественно, что упрочнение тем больше, чем выше степень ориентации. Поэтому получение полимеров с возможно более высокой ориентацией составляет одну из важных задач физики полимеров.

Помимо растяжения, существуют и иные способы получения П. о.: выращивание монокристаллов полимера (из р-ра) и направленная полимеризация. В первом случае получают полностью кристаллич. полимеры, как правило — пластинчатой формы, в к-рых оси молекул направлены строго по определенному направлению (приблизительно перпендикулярно плоскости пластин), т. е. ориентация близка к идеальной. Однако цепные молекулы в этом случае не распрямлены на всю длину, а имеют складчатую форму, что обусловливает слоистое строение монокристаллов.

При направленной полимеризации, в отличие от других способов, цепные молекулы сразу получаются ориентированными. Полимеризация, инициируемая в монокристалле мономера, вызывает рост полимерных цепей вдоль определенных кристаллографич. направлений мономерного кристалла, в результате чего образуется полимерный кристалл, т. е. высокоориентированная полимерная система. Причем в этом случае молекулы «вытянуты» во всю свою длину (складчатая конформация молекул отсутствует). Здесь достигается предельный случай ориентирования полимеров.

П. о. весьма распространены в биологич. объектах (волокна растений, мышцы, сухожилия в живых организмах и др.). Ориентированное состояние полимерных белковых молекул образуется при росте тканей. Механизм этих процессов пока еще мало изучен.

А. И. Слуцкер.

ПОЛИМЕРЫ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ — линейные *высокомолекулярные соединения*, *макромолекулы* к-рых построены из звеньев, имеющих либо одинаковые, либо различные, но периодически чередующиеся конфигурации. Примерами П. с. могут служить полимеры изотактические, синдиотактические и др. Синтетические П. с. получают стереоспецифич. *полимеризацией* соответствующих *мономеров*. К числу П. с. относятся и нек-рые природные полимеры, напр. *целлюлоза*, *каучук натуральный*. См. также *Изотактические полимеры*, *Синдиотактические полимеры*, *Катализаторы Циглера — Натта*.

Лит.: Гейлорд Н., Марк Г. Ф., Линейные и стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962. *В. А. Кабанов.*

ПОЛИМЕРЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ — высокомолекулярные соединения, содержащие в макромолекуле атомы фосфора, связанные с другими элементами. Единственный полимер, молекула к-рого построена лишь из атомов P,— красный фосфор. Если в состав П. ф. входит наряду с другими элементами углерод, их называют фосфорорганическими, причем атомы фосфора могут находиться как в основной цепи, так и в боковых ответвлениях. Ценным свойством таких полимеров является огнестойкость.

П. ф. с атомами фосфора в основной цепи наряду с атомами P и C могут содержать атомы O (напр., в гетероцепных полиэфирах), N (напр., в *полиамидах*), O и N (напр., в *полиуретанах*). Фосфорсодержащие полиэфиры обычно получают *поликонденсацией* дигалогенангидридов или диэфиров фосфорорганич. к-т с гликолями или двухатомными фенолами:

$$n\mathrm{Cl}-\underset{\underset{\mathrm{R}}{|}}{\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{P}}}-\mathrm{Cl}+n\mathrm{HO}-\mathrm{Q}-\mathrm{OH}\longrightarrow\left[-\underset{\underset{\mathrm{R}}{|}}{\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{P}}}-\mathrm{O}-\mathrm{Q}-\mathrm{O}-\right]_n+2n\mathrm{HCl}$$

где R — алкил, алкенил, арил, алкокси-, арокси-, диалкиламидо-, диариламидогруппы. К таким полиэфирам относятся форильные смолы, получаемые конденсацией дихлорангидридов ароксифосфорных к-т $\mathrm{Cl}-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\underset{\underset{\mathrm{OAr}}{|}}{\mathrm{P}}}-\mathrm{Cl}$ с гидрохиноном,— растворимые прозрачные стеклообразные продукты с мол. весом порядка 15 000, т. пл. 120°, с высокой адгезией к стеклу и металлам. Эти смолы применяют в качестве клеев. Видимо, большое будущее принадлежит огнестойким полиэфирам строения $\left[-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\underset{\underset{\mathrm{CH=CH_2}}{|}}{\mathrm{P}}}\mathrm{OQO}-\right]_n$, которые при нагревании в присутствии радикальных инициаторов превращаются в огнестойкие полимеры пространственного строения.

Полимеры, содержащие в главной цепи только атомы P и C, были получены взаимодействием арилдихлорфосфинов с 1, 2-дифенилэтаном в присутствии $\mathrm{AlCl_3}$. П. ф., содержащее P, N и другие элементы, могут

быть получены поликонденсацией: 1) фосфорсодержащих дикарбоновых к-т с диаминами; 2) диамидов фосфиновых к-т; 3) диамидов или дихлорангидридов фосфиновых к-т с мочевиной; 4) диизоцианатов фосфиновых к-т с гликолями или двухатомными фенолами. Темп-ры размягчения этих полимеров ~175—300°, они стойки к действию воды, слабых к-т и щелочей, однако гидролизуются при повышенных температурах. На основе окиси триметилолфосфина и эпихлоргидрина получены фосфорсодержащие эпоксидные смолы.

П. ф. с атомами фосфора в боковых ответвлениях могут быть получены введением фосфорсодержащих групп в готовую макромолекулу или полимеризацией непредельных соединений фосфора. В первом случае не содержащий фосфора полимер (напр., ацетилцеллюлоза, поливиниловый спирт) обрабатывают производными к-т фосфора, к-рые реагируют с боковыми функциональными группами полимера, причем, в зависимости от функциональности фосфорсодержащего компонента, можно получить как линейные, так и трехмерные П. ф. К полимеризующимся непредельным соединениям, содержащим фосфор, относятся гл. обр. непредельные эфиры к-т фосфора. По способности полимеризоваться такие эфиры существенно отличаются от соответствующих эфиров карбоновых к-т. Так, моновиниловые и моноаллиловые эфиры к-т фосфора практически не полимеризуются в присутствии перекисных инициаторов, хотя способны к сополимеризации. Лишь при наличии двух или трех непредельных групп эфиры к-т фосфора способны образовывать высокомолекулярные продукты. При этом получают трехмерные стеклообразные полимеры.

Нек-рые фосфорсодержащие катионообменные смолы (см. *Иониты*) получают при обработке треххлористым фосфором трехмерных полимеров непредельных ароматич. углеводородов в присутствии $AlCl_3$. Практич. применение для произ-ва огнестойких органич. стекол нашли сополимеры диаллилового эфира фенилфосфиновой к-ты $C_6H_5P(O)(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ с метилметакрилатом или винилацетатом.

Известны также неорганические П. ф.— полифосфазены (полифосфонитрилы), полифосфинобораны (см. *Полимеры борсодержащие*), полифосфорные к-ты и полифосфаты. Полифосфазены имеют строение $\left[-\overset{X}{\underset{X}{P}}{=}N-\overset{X}{\underset{X}{P}}{=}N-\right]_n$. Полифосфазенгалогениды (полифосфонитрилгалогениды), у к-рых X=Cl, F, Br, получают термич. полимеризацией циклич. олигомерных фосфазенов; они представляют интерес гл. обр. в связи с тем, что являются неорганич. каучукоподобным материалом, устойчивым при нагревании до 350°; однако легко гидролизуются даже влагой воздуха при комнатной темп-ре. Подробнее см. *Фосфонитрилхлорид*.

Полифосфорные к-ты представляют собой линейные полимеры следующего состава:

$$HO\left[-\overset{O}{\underset{OH}{P}}-O-\right]_n H.$$

Их получают нагреванием фосфорной к-ты с фосфорным ангидридом; используют в качестве катализаторов в органич. химии, циклизующего агента, в частности в синтезе жесткоцепных полимеров, содержащих в цепи гетероциклы (напр., имидазольные или оксазольные), и для осаждения белков. Полифосфаты — соли полифосфорных к-т — могут иметь как линейную, так и трехмерную структуру и мол. в. до 2,5 млн. Нек-рые из полифосфатов применяют в качестве ионообменных смол.

Лит.: Гефтер Е. Л., Фосфорорганические мономеры и полимеры, М., 1960; Плец В. М., Органические соединения фосфора, М., 1940; Везер Ван Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., т. 1, М., 1962; Давыдова В. П., Воронков М. Г., Полифосфазены, М.—Л., 1962.

Н. И. Швецов, В. С. Якубович.

ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ — карбоцепные полимеры общей формулы

$$\left[-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{}{C}}-\right]_n \quad (C{=}O{-}OR)$$

где R — алифатич., карбоциклич. или гетероциклич. радикал. П. получают *полимеризацией* эфиров *метакриловой кислоты* под действием УФ-света, ионизирующей радиации, при нагревании в присутствии инициаторов полимеризации в блоке, эмульсии, суспензии или р-ре. В результате блочной полимеризации образуются прозрачные светостойкие бесцветные полимеры.

П. нерастворимы в воде; растворимость их в органич. растворителях зависит от величины и строения радикала R. Растворителями П., содержащих насыщенные спиртовые остатки, как правило, служат сложные эфиры, кетоны, галогенопроизводные углеводородов, ароматич. углеводороды.

Сложные эфиры метакриловой к-ты ненасыщенных спиртов (винилового, аллилового) образуют при полимеризации стекловидные хрупкие полимеры пространственной структуры, нерастворимые и неразмягчающиеся. П., при одинаковом с *полиакрилатами* размере спиртового радикала, отличаются более высокими значениями темп-ры размягчения, твердости, а также повышенной химич. стойкостью, водостойкостью и устойчивостью к гидролизу. В табл. 1 приведены свойства полиалкилметакрилатов, полученных блочной полимеризацией.

Электрич. свойства П. представлены в табл. 2, где $t_м$ — темп-ра, при к-рой тангенс угла диэлектрич. потерь $tg\delta$ максимален; $tg\delta_м$ и ε' соответствуют $t_м$; $\mu_{эфф.}$ — эффективный дипольный момент мономерного звена макромолекулы.

Таблица 1

Свойства	Радикал R в полиметакрилате				
	CH_3-	CH_3CH_2-	$CH_3(CH_2)_2-$	$CH_3(CH_2)_3-$	$(CH_3)_2CHCH_2-$
Плотность d_4^{20}, *г/см³*	1,187	1,119	1,085	1,058	1,045
Показатель преломления n_D^{20}	1,492	1,483	1,484	1,485	1,474
Мол. вес * $M\cdot10^{-4}$	20—30	36	**	13	**
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	635	352	282	70,5	240
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	10,5	7,1	6,5	11,5	1,6
Относительное удлинение при разрыве, %	4	7	5	230	2
Твердость по Виккерсу, *кг/мм²*	25	11	7	***	9
Темп-ра стеклования по Вика, °C	119	81	55	30	67

* Значения мол. весов рассчитаны по ур-нию Штаудингера из опытных значений уд. вязкости р-ра полимера в хлороформе при 20°. ** Образцы набухают, но не растворяются. *** Образцы слишком эластичны для испытаний.

Таблица 2

Радикал R	Дипольно-радикальная релаксация					Дипольно-эластическая релаксация				
	частота, *гц*	$t_м$, °C	tg $\delta_м \cdot 10^2$	ε′	$\mu_{эфф.}$	частота, *гц*	$t_м$, °C	tg $\delta_м \cdot 10^2$	ε′	$\mu_{эфф.}$
CH_3—	20	36	6,2	3,7	1,3	20	116	3	4,8	0,7
CH_3CH_2—	20	36	5,9	—	—	20	72	6,5	—	—
$CH_3(CH_2)_2$— . . .	20	36	4,7	3,4	1,0	20	63	8,7	—	—
$CH_3(CH_2)_2$— . . .	—	—	—	—	—	400	75	10	4,9	1,7
CH_2ClCH_2— . . .	20	30	1,5	4,6	0,6	400	100	7	6,2	1,4

П. известны в аморфной и кристаллич. формах. Стереорегулярный полиметилметакрилат может кристаллизоваться.

Стереорегулярные изомеры полиметилметакрилата получены анионной полимеризацией метилметакрилата в растворителе при —50° (катализаторы — металлоорганич. соединения). Свойства их представлены в табл. 3.

Таблица 3

Конфигурация цепи полиметилметакрилата	Т. стекл., °C	Т. пл., °C	Плотность аморфного полимера при 30°, *г/см³*
Синдиотактическая	115	200	1,19
Изотактическая	45	160	1,22
Блок-сополимер изо- и синдиоструктуры	60—95	170	1,20—1,22

Кристаллич. структуру имеют полимеры и сополимеры высших *н*-алкилметакрилатов.

Полиалкилметакрилаты могут быть почти количественно деполимеризованы до мономера. Исключение составляют полимеры эфиров третичных спиртов, напр. поли-*трет*-бутилметакрилат. Последний при разложении образует изобутилен со 100%-ным выходом. Тенденция к такому разложению наблюдается и у нек-рых полимеров эфиров вторичных спиртов, особенно, если они содержат большие алкильные группы.

Из П. наиболее широкое применение в пром-сти нашел полиметилметакрилат, известный под названиями: органическое стекло (СССР), плексиглас (США, ФРГ, ГДР, Франция), перспекс (Англия) и др.

Органическое стекло получают блочной полимеризацией *метилметакрилата* в присутствии различных инициаторов в формах из плоских листов полированного силикатного стекла. Полиметилметакрилатное стекло выпускается бесцветным и окрашенным в различные цвета, прозрачным и непрозрачным, пластифицированным и непластифицированным, в листах, блоках и т. д. Выпускаются также специальные сорта полиметилметакрилата, дающего рассеянный свет и широко применяющегося в промышленном строительстве для изготовления светильников.

Органич. стекло хорошо растворяется в метилметакрилате, ацетоне, дихлорэтане, бензоле, уксусной к-те и др.; хорошо противостоит действию воды, щелочей, водных р-ров неорганич. к-т; несколько изменяет свойства под действием конц. серной, азотной, хромовой и разб. фтористоводородной к-т; инертно по отношению к бензину, маслам; обладает хорошей атмосферостойкостью. Полиметилметакрилат легко обрабатывается обычным инструментом, применяемым для обработки металла, хорошо полируется, способен свариваться и склеиваться. Разработаны методы получения ориентированных органич. стекол с улучшенными прочностными показателями. В таблице 4 приведены свойства пластифицированного и непластифицированного органич. стекол.

Разработаны рецептуры полимера марки «ЛП» на основе полиметилметакрилата, к-рые дают возможность перерабатывать его методом литья под давлением в интервале темп-р 160—280° при сохранении качественных показателей.

Органич. стекло используют в авиационной, судостроительной и автомобильной пром-сти, в медицине, с. х-ве и т. д. Полиметилметакрилатные эмульсии применяют в легкой пром-сти в качестве долговечных, светостойких и непахнущих лакокрасочных покрытий.

Таблица 4

Свойства	Пластифицированное стекло	Непластифицированное стекло
Темп-ра стекл., °C	90—95	115—120
Уд. ударная вязкость, *кгсм/см²* . . .	⩾12	⩾12
Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	⩾650	⩾780
Относительное удлинение при разрыве, %	⩾2,5	⩾3
Модуль упругости при растяжении, *кг/см²*	⩾27 000	⩾29 000
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²* . .	⩾18	⩾21
Светопрозрачность, %	⩾91	⩾91
Коэфф. линейного термич. расширения $\alpha \times 10^6$ (на 1° C)	71	77
Коэфф. теплопроводности, *ккал/м·час·град*	0,158	0,156
Уд. теплоемкость, *ккал/кг·град* . .	0,300	0,413
Светопропускание (толщина стекла 5 *мм*), %		
λ=300 *ммк*	11	0
λ=340 *ммк*	76	11
λ=360 *ммк*	86	85
Влагопоглощение (после 10 суток при комнатной темп-ре), % . . .	—	1,6
Диэлектрич. проницаемость (50 *гц*)	3,5—3,6	—
Тангенс угла диэлектрич. потерь (50 *гц*)	0,02—0,06	—
Электрич. прочность, *кв/мм*	25—40	—

Кроме полиметилметакрилата, промышленное применение имеет полимер бутилметакрилата, к-рый получают эмульсионным, лаковым и блочным методами.

Лит.: Horn M. B., Acrylic resins, N. Y.—L., 1960; Гейлорд Н., Марк Г. Ф., Линейные стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962; Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ., М., 1959; Перов Б. В., Гудимов М. М., Ориентированное органическое стекло, М., 1961.

М. И. Фролова.

ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — карбоцепной полимер; белый, непрозрачный, хрупкий продукт,

$$\left[-CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}- \right]_n$$

растворимый в воде, метаноле, диоксане, тетрагидрофуране и р-рах разб. щелочей; нерастворим в своем мономере и большинстве органич. растворителей. При нагревании (200—300°) П. к. разлагается, не размягчаясь; в вакууме при 200° внутримолекулярно циклизуется с отщеплением воды и образованием ангидридных групп.

П. к. — слабый *полиэлектролит*. Свойства ее в разб. р-рах типичны для этого класса соединений. В конц. р-рах П. к. обнаруживает тенденцию к гелеобразованию. Особенностью гелей П. к. является то, что макромолекулы в них находятся в глобулярной, свернутой форме, в отличие от обычных гелей полимеров, образованных развернутыми цепями. Ультразвук, рентгеновские и γ-лучи, электронное излучение большой энергии при действии на П. к., находящуюся

в р-ре или в твердом состоянии, вызывают деструкцию полимера, более сильную в присутствии окисляющих агентов.

Известны изотактическая, синдиотактическая и атактическая П. к.

Атактическую П. к. получают полимеризацией *метакриловой кислоты* по радикальному механизму в блоке, обычно используя в качестве инициаторов перекись бензоила, динитрил азодиизомасляной к-ты и др., или в водном р-ре, используя для инициирования перекись водорода или водорастворимые окислительно-восстановительные системы.

Синдиотактическую П. к. (т. пл. 230—260°) получают гидролизом поли-1, 3, 5-трифенилбензилметакрилата или радиационной полимеризацией метакриловой к-ты при низких темп-рах. Изотактическую П. к. получают гидролизом изотактич. полиметилметакрилата.

Стереоизомеры П. к. заметно отличаются друг от друга по кривым титрования, энтальпиям диссоциации, способности связывать низкомолекулярные ионы и растворимости.

Мол. вес П. к. может быть оценен по характеристич. вязкости ее р-ров в безводном метаноле:

$$[\eta]=2{,}42\cdot10^{-3}\ M^{0{,}5}$$

П. к. из-за большой гигроскопичности не находит широкого применения в чистом виде. Она используется как загуститель при приготовлении клеев и лаков, в качестве диспергирующего или эмульгирующего агента.

Лит.: Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964, с. 366; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 6); Липатов Ю. С., Зубов П. И., Андрющенко Е. А., Коллоидн. ж., 1959, 21, № 5, 598; Loebl E. M., O'Neill J. J., J. Polymer Sci., 1960, 45, № 146, 538. *А. Д. Антипина.*

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — см. *Полиметакрилаты.*

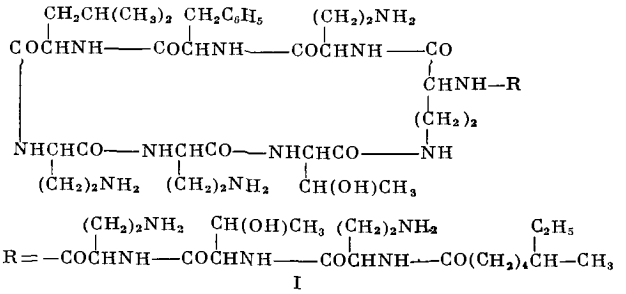
ПОЛИМИКСИНЫ — группа антибиотиков, очень сходных между собой в биологич. и химич. отношении; образуются различными штаммами Bac. polymyxa. П. были одновременно открыты в 1947 в США и Англии. Известны следующие типы П.: A, B_1, B_2, C, D, E и M. Обычно П. получают выращиванием культуры бактерий на белковой среде, содержащей глюкозу и минеральные соли. Из культуральной жидкости П. выделяют при помощи ионообменных смол. П. дают биуретовую и нингидринную реакции. Все П. представляют собой полипептиды, обладающие основными свойствами; за счет первичных аминогрупп они образуют соли и продукты взаимодействия с альдегидами. Все П., кроме B_2, содержат остатки треонина, α, γ-диаминомасляной и L-(+)-6-метилоктановой к-т. В состав полимиксина B_2 входит оптич. неактивная изооктановая к-та.

Аминокислотный состав П. приведен в табл. 1. Цифры в графах обозначают число остатков соответствующих аминокислот. Знак (+) обозначает, что аминокислота была определена только качественно. Знак (—) указывает на отсутствие остатков аминокислоты.

Таблица 1

Аминокислота	Полимиксины						
	A	B_1	B_2	C	D	E	M
L-α, γ-диаминомасляная к-та	} +	5	} +	+	5	} +	6
D-α, γ-диаминомасляная к-та		1			—		
L-Треонин	+	2	+	+	3	+	3
L-Лейцин	—	1	+	—	—	—	—
D-Лейцин	+	—	—	—	1	+	1
L-Фенилаланин	—	—	—	+	—	—	—
D-Фенилаланин	—	1	+	—	—	—	—
D-Серин	—	—	—	—	1	—	—

Строение полимиксина B_1 выражается формулой (I), к-рая подтверждена его синтезом в 1964. Синтетич. антибиотик оказался идентичным природному.



П. образуют соли с различными органич. и неорганич. к-тами. В табл. 2 приведены константы нек-рых солей П.

Таблица 2

Соль	Т. пл., °C	Оптическая активность			
		$[\alpha]_D$	условия определения		
			темп-ра, °C	растворитель	концентрация, %
Хлоргидрат полимиксина A	228—230	—40°	23	Вода	1,05
Хлоргидрат полимиксина B_1	—	—85°	25	75% C_2H_5OH	2,33
Хлоргидрат полимиксина *D*	240	—	—	—	—
Сульфат полимиксина M	225—228	—48°	25	Вода	2,5

Хлоргидраты и сульфаты П. хорошо растворимы в воде, хуже — в этиловом спирте; практически нерастворимы в других органич. растворителях. В сухом состоянии соли П. сохраняют активность в течение нескольких месяцев. Они устойчивы в нейтральных, слабокислых и слабощелочных р-рах, но быстро теряют активность в сильнокислой и сильнощелочной среде.

Полимиксин M в щелочной среде склонен к изомеризации, что приводит к полной потере активности.

П. очень активны против большинства грамотрицательных микроорганизмов, в том числе синегнойной палочки (Pseudomonas aerugenosa), почти не поддающейся действию других антибиотиков. П. рекомендуются в качестве местных средств при лечении нек-рых инфекционных заболеваний глаз, ушей и кожи; применяют также per os при лечении инфекций желудочно-кишечного тракта (гастроэнтериты, дизентерия и др.). Парентеральное введение П. ограничено в связи с их довольно сильным побочным токсич. действием на почки.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 2, 3 изд., М., 1961; Силаев А. Б. [и др.], Ж. общ. химии, 1961, 31, № 9, 3111; Синицына З. Т., Мамиофе С. М., Усп. химии, 1962, 31, вып. 2, 211; Volger K. [a. o.], Experientia, 1964, 20, № 4, 365. *З. Т. Синицына.*

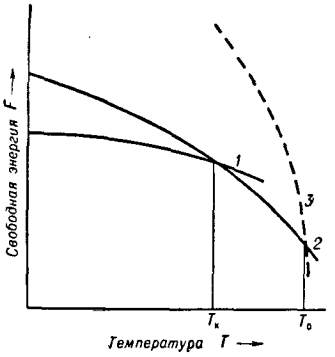
ПОЛИМОРФИЗМ — способность данного твердого тела существовать в двух или нескольких кристаллич. структурах. Различные кристаллич. структуры какого-либо тела наз. его **полиморфными формами**, или **модификациями**, а переход одной модификации в другую наз. **полиморфным превращением**.

Как правило, модификации одного и того же вещества обозначаются греч. буквами, стоящими перед его

названием или химич. символом. Буква α обычно указывает на модификацию, устойчивую при комнатной или более низкой темп-ре, β —на вторую полиморфную форму того же вещества, устойчивую при более высокой темп-ре, γ и δ соответствуют еще более высокотемпературным модификациям. Так, напр., α-Sn (серое олово), обладающее кубич. структурой типа алмаза, устойчиво ниже 13,2°, но при более высокой темп-ре самопроизвольно переходит в β-Sn (белое олово) с тетрагональной решеткой. β-Sn устойчиво вплоть до темп-ры плавления — это обычно используемая форма олова. Переход β-Sn в α-Sn сопровождается резким возрастанием хрупкости и увеличением объема на 25,6%, что приводит к разрушению олова («оловянная чума»).

Переход вещества из одной модификации в другую совершается обычно с поглощением тепла, если имеет место переход из низкотемпературной формы в высокотемпературную, и с выделением тепла при обратном переходе. Количество выделенного (или поглощенного) тепла, отнесенное к единице массы, наз. теплотой полиморфного превращения.

П.— весьма распространенное и вполне закономерное явление для твердого кристаллич. состояния вещества. Среди молекулярных, ионных, ковалентных и металлич. кристаллов явление П. встречается очень часто. Можно предположить, что полиморфные превращения должны были бы иметься во всех без исключения случаях, если бы отсутствовали сублимация и плавление, ограничивающие область устойчивого существования кристаллов. В термодинамич. отношении переход одной модификации в другую при нормальном давлении целиком определяется кинетикой убыли свободной энергии тела с повышением темп-ры. На рис. представлены графики изменения свободной энергии двух модификаций (α и β) в зависимости от темп-ры (кривые *1* и *2* соответственно). Поскольку α-модификация при низких темп-рах имеет меньшую свободную энергию, чем β, она и является устойчивой в области низких темп-р. Однако по мере повышения темп-ры свободная энергия β-модификации уменьшается быстрее и при нек-рой критич. темп-ре (темп-ре полиморфного превращения) T_k кривые свободной энергии как функции темп-ры для обеих полиморфных форм пересекаются. Пунктирная кривая *3* на рисунке отвечает изменению свободной энергии того же вещества в жидком состоянии. В том случае, если пунктирная кривая пересечет кривую *1* при темп-ре, лежащей ниже T_k, плавление произойдет раньше, чем станет возможным полиморфное превращение, и область устойчивого состояния β-формы в действительности не реализуется. В противном случае (как это изображено на рисунке) произойдет α→β-превращение, за к-рым последует плавление β-формы при темп-ре T_0. Необходимо отметить, что при темп-ре полиморфного превращения свободные энергии F обеих модификаций равны и, следовательно, при отсутствии значительного переохлаждения или перегрева, изменение свободной энергии $\Delta F=0$. Отсюда следует, что теплота полиморфного превращения, равная $\Delta H = \Delta F + T\Delta S$, является следствием изменения энтропии, а не свободной энергии.



Кривые полиморфных превращений: *1* — кривая температурной зависимости свободной энергии модификации α; *2* — то же для модификации β; *3* — то же для расплава данного твердого тела. T_k — темп-ра полиморфного превращения; T_0 — темп-ра плавления модификации β.

В условиях истинного равновесия переход из одной модификации в другую полностью обратим и совершается при одной и той же темп-ре как при нагревании, так и при охлаждении. Однако на практике приблизиться к истинному равновесию чрезвычайно трудно. Поэтому полиморфные превращения происходят в условиях, отличающихся от равновесных, что вызывает гистерезис, т. е. нек-рое переохлаждение при переходе от высокотемпературной модификации к низкотемпературной и нек-рый перегрев при обратном переходе. Следует отметить, что процессы изменения кристаллич. структуры характеризуются довольно высокими значениями энергии активации; это приводит к тому, что вблизи равновесной темп-ры такие процессы идут довольно медленно, т. е. число атомов, обладающих достаточной энергией для преодоления активационного барьера, и, следовательно, для перестройки структуры невелико. При перегреве увеличивается средняя энергия атомов, пропорционально возрастает вероятность превращения и, следовательно, увеличивается скорость превращения. В результате перегрев при полиморфном превращении обычно невелик. С другой стороны, при переохлаждении средняя энергия атомов уменьшается, что приводит к уменьшению скорости превращения. Поэтому переохлаждение при полиморфном превращении часто оказывается весьма значительным. Хотя склонность к переходу к стабильной в данных условиях структуре с переохлаждением возрастает, но уменьшение средней энергии атомов тормозит процесс перестройки структуры и может даже полностью приостановить его. При этом в твердом теле возникает метастабильная структура, представляющая собой относительно устойчивое отклонение от равновесия — результат временной остановки процесса полиморфного превращения, проходящего в материале. Из всех известных метастабильных структур, несомненно, наибольшее значение имеет мартенсит — метастабильная кристаллич. модификация, к-рая появляется в стали как непосредственный результат ее быстрого охлаждения (см. *Железа сплавы*). Образование мартенсита делает возможной упрочняющую термообработку широко распространенных в пром-сти средне- и высоколегированных сталей. Полиморфные превращения типа мартенситного имеют место также в ряде сплавов меди, никеля, цинка и алюминия и даже в чистых металлах (литий, цирконий, титан, кобальт).

Во всех твердых телах полиморфное превращение сопровождается изменением периода решетки и уд. объема, а также таких физич. и механич. характеристик, как электропроводность, теплоемкость, твердость, прочность и пластичность. Эти изменения особенно важны для металлов и сплавов, т. к. часто играют решающую роль в процессах произ-ва и применения металлов в пром-сти.

Лит.: Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, М., 1954; Смит М. К., Основы физики металлов, пер. с англ., М., 1959; Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., М., 1957. *В. И. Лихтман.*

ПОЛИМОЧЕВИНЫ — гетероцепные линейные полимеры, макромолекулы к-рых содержат в основной цепи мочевинные группы $-NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH-$ и построены из структурных звеньев $-QNH\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHQ'NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH-$

(Q и Q′ — алифатич., ароматич., арилалифатич. или гетероциклич. двухвалентные радикалы). П. являются *полиамидами* угольной к-ты.

Свойства полимочевин

Структурное звено полимочевины	Способ получения *	Т. пл., °С
$-(CH_2)_3NHCONH-$	1	245—247
$-(CH_2)_5NHCONH-$	5	211—212
$-(CH_2)_6NHCONH-$	1 5, 6	270, 280—290 300
$-(CH_2)_4NHCONH(CH_2)_8NHCONH-$	1	212—220
$-(CH_2)_6NHCONH(CH_2)_8NHCONH-$	1	220—225
$-(CH_2)_6NHCONH(CH_2)_{10}NHCONH-$	1 4	210; 216—218 170
$-(CH_2)_7NHCONH-$	6	220
$-(CH_2)_8NHCONH-$	6	260—270
$-(CH_2)_9NHCONH-$	6	218
$-(CH_2)_{10}NHCONH-$	6 1, 4	250 210
$-(CH_2)_{12}NHCONH-$	6	210
$-(CH_2)_6N(CH_3)CONH(CH_2)_6NHCON(CH_3)-$	4	60
$-(CH_2)_3O(CH_2)_3NHCONH-$	5	160
$-(CH_2)_6NHCO-C_4H_4N_2-CONH-$	1	245
$-C_6H_4-NHCONH-$	1	>340
$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NHCONH(CH_2)_6NHCONH-$	1	250
$-C_6H_3(CH_3)-CH_2-C_6H_3(CH_3)-NHCONH(CH_2)_6NHCONH-$	1	290
$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(C_2H_5)CONH(CH_2)_6NHCON(C_2H_5)-$	1	115—120

* Числа в этой графе соответствуют номерам способов получения, приведенным в тексте.

П. можно получать:

1) Взаимодействием диизоцианатов с диаминами:

$$nH_2NQNH_2+nOCNQ'NCO \longrightarrow \left[-QNHC(=O)NHQ'NHC(=O)NH-\right]_n$$

При образовании П. атом водорода аминогруппы диамина мигрирует к атому азота изоциановой группы. Реакция протекает на холоду с высокой скоростью, приближающейся к скоростям ионных реакций, и подчиняется тем же закономерностям, что и реакция образования *полиуретанов* при взаимодействии диизоцианатов с гликолями. Для получения П. с высоким мол. весом реакцию проводят в присутствии растворителя (ацетон, бензол, хлорбензол, третичные спирты, тетрагидрофуран и т. п.) на холоду, завершая процесс при темп-ре кипения растворителя.

2) Конденсацией диаминов с мочевиной или с α,ω-димочевинами:

$$nH_2NQNH_2+nH_2NC(=O)NH_2 \longrightarrow \left[-QNHC(=O)NHQ'NHC(=O)NH-\right]_n+2nNH_3$$

$$nH_2NQNH_2+nH_2NC(=O)NHQ'NHC(=O)NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[-QNHC(=O)NHQ'NHC(=O)NH-\right]_n+2nNH_3$$

Реагенты нагревают 10—25 час до 150—250° в р-ре фенола или крезола при атмосферном давлении или в вакууме.

3) Межфазной поликонденсацией диаминов с фосгеном:

$$nH_2NQNH_2+nCOCl_2 \longrightarrow \left[-QNHC(=O)NH-\right]_n+2nHCl$$

При сливании воднощелочного р-ра диамина с р-ром фосгена в органич. растворителе, не смешивающимся с водой, на границе раздела двух жидких фаз мгновенно образуется пленка полимера, к-рую можно непрерывно удалять из сферы реакции; при интенсивном перемешивании р-ров обоих компонентов полимер образуется в виде мелкодисперсного порошка.

П. можно получать также: 4) поликонденсацией диаминов с алкил- или арилдиуретанами; 5) взаимодействием диаминов с производными угольной к-ты; 6) нагреванием диаминов с COS при 100—250°.

Наиболее удобными препаративными способами являются первый и третий.

П. — белые твердые кристаллич. или аморфные продукты, нерастворимые в обычных органич. растворителях, растворимые в конц. минеральных, муравьиной и уксусной к-тах, фенолах, крезолах. Модифицированные П., напр. полученные из N-алкил- или N-оксиэтилдиаминов, растворяются также в метаноле и нек-рых других органич. растворителях. П. имеют более высокие темп-ры плавления, чем полиамиды аналогичного строения, благодаря тому, что мочевинные группы образуют большее число водородных связей и вызывают более сильное межмолекулярное взаимодействие, чем амидные группы—NHCO—. Свойства П. находятся в такой же зависимости от их химич. строения, как и свойства других гетероцепных полимеров, напр. полиамидов и полиэфиров. Так, алифатич. П., содержащие четное число метиленовых групп между мочевинными группами, плавятся при более высокой темп-ре, чем П. с нечетным числом CH_2-групп; уменьшение числа метиленовых групп приводит к повышению темп-ры плавления и уменьшению растворимости. Замещение атомов водорода в метиленовой цепочке и в особенности у атома азота вызывает понижение темп-ры плавления и увеличение растворимости. П., полученные из ароматич. диаминов и диизоцианатов, плавятся при более высокой темп-ре и менее растворимы, чем алифатич. П. При действии сшивающих агентов, напр. формальдегида, или при нагревании линейные П. способны превращаться в неплавкие пространственные полимеры за счет реакции подвижных атомов водорода в мочевинных группах. Свойства П. (температура плавления, растворимость, термостойкость) зависят не только от их химического строения, но и от способа получения. В таблице приведены температуры плавления некоторых П.

П. не получили пока промышленного применения, по-видимому, из-за недостаточной термостабильности и трудности переработки.

Лит.: Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957, с. 168; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки, 3), гл. 11, с. 716; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 7), гл. 3, с. 207; Стрепихеев А. А., Артемьев А. А., Шмидт Я. А., Синтез полиуретанов, в кн.: Исследования в области высокомолекулярных соединений (Докл. к Шестой конф. по высокомолекулярным соединениям), М.—Л., 1949, с. 74.

Р. С. Муромова.

ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН (полиформальдегид) $(-OCH_2-)_n$ — простейший представитель класса гетероцепных простых полиэфиров (см. *Полиэфиры простые*). Высокомолекулярный П. — белый, непрозрачный, легкоокрашиваемый продукт, нерастворимый при обычной темп-ре в распространенных растворителях.

Полиоксиметиленовым цепям свойственна хорошо упорядоченная упаковка (степень кристалличности полимера составляет ок. 75%). П. обладает высокой стойкостью к истиранию. Свойства полимера заметно не изменяются при длительном нагревании при 80° или кратковременном нагревании при 120°. Ниже приведены нек-рые физич. свойства высокомолекулярного П.:

Т. пл., °С	175
Т. текучести, °С	184
Коэфф. линейного термич. расширения	0,000081
Влагопоглощение за 24 часа, %	0,4
Предел прочности, *кг/см²*	
при разрыве	700 (20°), 525 (70°)
при изгибе	1000
Относительное удлинение при разрыве, %	13—75 (20°) 330—460 (70°)
Модуль упругости при изгибе, *кг/см²*	28 700 (20°)
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	7,6—12,5
Электрич. прочность, *кв/мм*	20
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$2\cdot10^{13}$
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^2—10^4 *гц*	0,004 (23°)

Сильные к-ты и щелочи разрушают полимер. Основной метод получения П. основан на полимеризации формальдегида или его производных. Полимеризация формальдегида в водной среде в присутствии ионных катализаторов обычно приводит к образованию низкомолекулярного (n=100—200) П., обладающего небольшой механич. прочностью и низкой теплостойкостью. Высокомолекулярный П. (n>1000) получают: 1) полимеризацией формальдегида в безводной среде (напр., в бутане, гексане, бензоле, метилциклогексане и др.); в качестве катализатора могут быть использованы третичные амины, арсины, стибины, фосфины, в качестве эмульгатора — высшие жирные к-ты или эфиры полиэтиленгликоля; 2) полимеризацией производных формальдегида (триоксана) в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса.

П. можно перерабатывать методами прессования, шприцевания, литья под давлением. Прядением из расплава получают волокно с прочностью при разрыве 36 *ркм* и удлинением при разрыве 11% (прядение обычно ведут при 190°, подвергая затем волокно вытяжке при 160° на 600%). Из П. изготовляют также пленку, различные конструкционные детали, арматуру для приборов и аппаратов и др.

Лит.: Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 7); Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964; Кохно Ю. А. [и др.], Полиформальдегид, Киев, 1964.

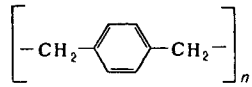
С. В. Виноградова.

ПОЛИОЛЕФИНЫ — продукты *полимеризации* непредельных углеводородов олефинового ряда (*этилена*, *пропилена*, *бутиленов* и др.). Молекулы П. обычно длинные линейные цепи с небольшим количеством коротких и длинных боковых ответвлений. П. занимают первое место среди пластмасс по объему произ-ва и применению в различных областях пром-сти. См. также *Полиэтилен*, *Полипропилен*, *Полиизобутилен*.

С. В. Шуцкий.

ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ — см. *Кремнийорганические полимеры*, *Кремнийорганические каучуки*.

ПОЛИПАРАКСИЛИЛЕН — карбоцепной ароматич. полимер. При обычной темп-ре П. не растворяется в известных растворителях, но набухает в ксилоле и хлороформе. С повышением температуры степень кристалличности П. понижается и увеличивается его растворимость. Растворение П. при таких высоких темп-рах сопровождается его частичной окислительной деструкцией. — П. хороший термостойкий диэлектрик ($tg\delta=8\cdot10^{-4}$); диэлектрич. проницаемость 3,3; уд. объемное электрич. сопротивление $2\cdot10^{15}$ *ом·см*.

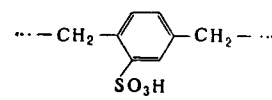


П. обычно получают пиролитич. дегидрогенизацией *п*-ксилола в накаленной трубке. Если в системе создать вакуум, степень превращения мономера в полимер может достигнуть 25—26%.

П., полученный высокотемпературным пиролизом (>960°), — бесцветный, прозрачный или просвечивающий твердый полимер кристаллической структуры; плотн. 1,1 *г/см³*; плавится ок. 427°; относительное удлинение при разрыве однородного прозрачного П. достигает 600%. При нагревании П. не переходит в вязкотекучее состояние, однако приобретает нек-рую пластичность. Поэтому, применяя одновременно высокую темп-ру и давление, можно спрессовать полимер.

Полимер, образующийся при темп-рах ниже 960°, имеет две модификации — матовую и прозрачную. Первая представляет собой полимер кристаллич. структуры. Такой полимер, нагретый до темп-ры, несколько превышающей 150°, можно подвергать ориентации, вытягивая на 250—400% от его первоначальной длины. Прозрачная модификация характеризуется повышенным содержанием аморфной фазы. Полимер переходит в аморфное состояние ок. 400°.

При сульфировании П. все звенья макромолекул полимера превращаются в звенья моносульфокислоты:

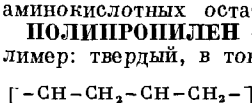


Полисульфопараксилилен является нерастворимой, но набухающей в воде к-той с высокой степенью ионизации. Полимер предложено использовать в качестве зерненого фильтра для поглощения катионов из водных р-ров солей.

Лит.: Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964; Edwards G. A., Goldfinger G., J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 589; Эрред Х., Химия и технология полимеров, 1961, № 1, 37.

ПОЛИПЕПТИДЫ — пептиды с большим числом аминокислотных остатков. Подробнее см. *Пептиды*.

ПОЛИПРОПИЛЕН — карбоцепной линейный полимер: твердый, в тонких слоях прозрачный, в толстых — молочно-белый продукт; мол. вес в пределах 30 000 —500 000. Решающее значение для свойств полимера имеет пространственное расположение боковых групп по отношению к главной цепи. Существуют изотактический, синдиотактический и атактический П. (см. *Атактические полимеры*, *Изотактические полимеры*, *Синдиотактические полимеры*). Основной и наиболее важной стерич. разновидностью является изотактич. структура. Изотактич. П. отличается большой степенью кристалличности, высокой прочностью, твердостью и теплостойкостью. Атактич. П. очень гибкий, мягкий и липкий продукт. В пром-сти получают полимер, состоящий в основном из макро-



молекул изотактич. строения. Ниже приведены свойства промышленного продукта:

Плотность, *г/см³*	0,90—0,92
Содержание, %	
изотактич. фракции	95—98
атактич. фракции	2—5
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	260—400
Относительное удлинение при разрыве, %	200—700
Темп-ра плавления, °С	160—170
Морозостойкость, °С	—10 и ниже
Теплопроводность, *кал/сек·см·град*	0,00033
Уд. теплоемкость, *кал/г·град*	0,40—0.50
Коэфф. объемного расширения при 20°	0,00033
Влагопоглощение за 30 суток при 20°, %	0,03
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^6 *гц*	$(3 \div 5) \cdot 10^{-4}$
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц*	2,2
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{17}
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	10^{16}
Электрич. прочность на переменном токе на пластинах толщиной 1 *мм*, *кв/мм*	30—35

П. обладает высокой стойкостью к к-там, щелочам, р-рам солей и другим неорганич. агрессивным средам. В органич. жидкостях П. при комнатной темп-ре не растворяется; при повышенных темп-рах набухает и растворяется в нек-рых растворителях, напр. в бензоле, четыреххлористом углероде, эфире. Ряд растворителей, напр. гексан и терпентин, проникают в П. легче, чем в другие *полиолефины*.

П. выпускается в пром-сти в виде окрашенных и неокрашенных гранул.

Для окрашивания П. используют *пигменты* либо органич. красители. Для поверхностного окрашивания полимер предварительно окисляют.

В пром-сти П. получают полимеризацией *пропилена* в растворителе (бензин, гептан, пропан и др.) при давлении от 10 до 40 *атм* (в зависимости от применяемого растворителя), темп-ре 70° в присутствии каталитич. комплекса AlR_3+TiCl_3. Максимальная активность катализатора достигается при молярном отношении $AlR_3 : TiCl_3$, превышающем 3 : 1. Степень кристалличности П. зависит и от размера частиц катализатора. Активность каталитич. комплекса $[Al(C_2H_5)_3+TiCl_3]$ уменьшается в присутствии кислорода воздуха или следов влаги. Поэтому полимеризацию проводят в атмосфере азота, используя тщательно осушенные растворитель и пропилен.

Чтобы избежать деструкции П. под действием тепла, УФ-лучей и т. д. (см. *Старение полимеров*), в него добавляют стабилизаторы (см. *Стабилизация полимеров*), такие, как *сажа*, различные алкилфенолы и ароматич. амины.

П. перерабатывается всеми известными методами (см. *Пластических масс переработка*). Изделия из него отличаются стойкостью к истиранию и поверхностной твердостью, к-рая у П. значительно выше, чем у *полиэтилена*. Основная область применения П.— производство волокон, как технических, так и текстильных (см. *Полипропиленовое волокно*). Его используют также для произ-ва упаковочной пленки (по лоску и прозрачности полипропиленовые пленки превосходят полиэтиленовые), посуды, эластичной и высокопрочной изоляции, труб, шестерен, деталей холодильников и радиоприемников и т. д. Для повышения морозостойкости и эластич. свойств П. модифицируют другими олефинами или каучуком либо смешивают с полиэтиленом.

Лит.: Козлова З. В., Пластические массы, М., 1962; Крессер Т., Полипропилен, пер. с англ., М., 1963; Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Брацыхин Е. А., Технология пластических масс, Л., 1963.

С. В. Шуцкий.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЕ ВОЛОКНО — синтетич. волокно. П. в. впервые было получено Г. Натта в 1954; производится в промышленном масштабе в Италии, США, Англии, Японии и др. странах. Сырьем для произ-ва П. в. служит изотактич. *полипропилен*, получаемый полимеризацией пропилена с катализаторами, обладающими стереоспецифич. действием (см. *Катализаторы Циглера — Натта*). Полимер, применяющийся для формования волокна, имеет обычно форму гранул; т. пл. 170°, плотн. 0,91—0,92; содержание изотактич. части 90—95%.

П. в. формуется из р-ра или расплава. Большее распространение получил последний способ; в этом случае чаще всего применяют машины экструзионного типа, к-рые позволяют перерабатывать высоковязкие расплавы полимера.

Полипропилен из бункера (в атмосфере азота) поступает в цилиндр экструдера, захватывается шнеком и транспортируется к выходу. При этом за счет внешнего обогрева гранулы плавятся, отжимается воздух и расплав гомогенизируется. Расплав (темп-ра 250—280°) подают шнеком к дозирующему насосу, а затем к фильере. Последняя имеет отверстия диаметром 0,25—0,50 *мм*. Струйки расплава, выходящие из фильеры, могут охлаждаться в воздушной шахте или в ванне с водой. Готовое волокно наматывают на бобину со скоростью 100—1000 *м/мин*. Далее его подвергают вытяжке при 110—140° в среде воздуха, водяного пара или на горячей поверхности; кратность вытяжки от 3 до 10. Вытянутое волокно термофиксируют при 100—110°; при этом уменьшается усадка волокна в горячем состоянии и несколько повышается его прочность. Свойства готового П. в.:

Прочность при разрыве в сухом состоянии, *ркм*	45—63
Потеря прочности в мокром состоянии, %	0
Начальный модуль упругости, *кг/мм²*	400—500
Относительное удлинение при разрыве, %	15—25

П. в. имеет высокую устойчивость к изгибам и к истиранию. Большинство химич. реагентов не оказывает на него заметного воздействия. Недостатком этого волокна является его подверженность термоокислительной деструкции, а также низкая светостойкость. В значительной степени этих недостатков можно избежать добавлением к полимеру соответствующих свето- и термостабилизаторов. Вследствие своей химич. инертности П. в. практически не окрашивается обычными красителями. Это ограничивает возможность использования его в текстильной пром-сти. Однако в последнее время наметились пути улучшения накрашиваемости этого волокна.

П. в. с успехом применяют для изготовления канатов, сетей, фильтровальных и обивочных тканей и др. изделий.

Лит.: [Tompson A. B.], Man—made Textiles, 1961, 38, 35; Bobek E., Textil-Praxis, 1961, 16, № 5, 444; Натта Дж. [и др.], Химия и технология полимеров, 1964, № 11, 13.

Д. В. Фильберт.

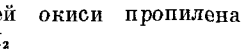
ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИД — гетероцепной простой полиэфир

$$\left[-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-O- \right]_n$$

В основной полимерной цепи П. имеется асимметрич. атом углерода, что предполагает возможность синтеза полимеров различного пространственного строения (изотактич., синдиотактич. и атактич.) с различными свойствами. Аморфный (атактический) низкомолекулярный П.— вязкая жидкость, растворимая при комнатной темп-ре в большинстве органич. растворителей (бензол, ацетон, тетрагидрофуран и др.). Зависимость его мол. веса от характеристич. вязкости в бензоле при 20—30° выражается соотношением $[\eta] = 1{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}8}$. Наибольший интерес

представляет высокомолекулярный изотактич. П., способный кристаллизоваться. Кристаллич. П. при обычной темп-ре твердый продукт, набухающий и частично растворяющийся в бензоле, ацетоне и тетрагидрофуране.

П. получают полимеризацией окиси пропилена



$$CH_3-CH-CH_2 \atop \diagdown O \diagup$$

под действием различных катализаторов. Атактический П. небольшого мол. веса ($\sim 10^3$) может быть получен при использовании в качестве катализаторов щелочных металлов (Na, K), их гидроокисей (NaOH, KOH), окислов металлов (BaO, CaO, Al_2O_3, MgO, MoO_3, SnO, ZnO, Sb_2O_3), галогенидов металлов типа кислот Льюиса ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, BF_3), алкилов металлов (AlR_3, MgR_2, ZnR_2). При использовании последних (сокатализаторы — вода, спирты и др.), а также нек-рых соединений типа неполных алкоголятов, напр. $ClFe(OR)_2$, образуются высокомолекулярные изотактические кристаллизирующиеся продукты (мол. в. 10^4—10^6). Кристаллизующийся полимер может быть получен также из L-окиси пропилена (катализатор — гидроокись калия). П., получаемый из D, L-окиси пропилена, оптически неактивен, т. к. представляет собой рацемич. смесь D- и L-макромолекул.

П. под различными торговыми названиями используют в качестве вспомогательных текстильных и др. материалов. Сополимеризацией окиси пропилена и этилена получают неионогенные поверхностно-активные вещества — «плуроникс». Сополимеры окиси пропилена с окисями изобутиленов и тетрагидрофураном, модифицированные диизоцианатами, являются высококачественными эластомерами, сохраняющими эластичность при очень низких темп-рах ($\sim$—70°).

Лит.: Price C. C. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 690; Osgan M., Price C. C. [a. o.], J. Polymer Sci., 1959, 34, № 127, 153; Colclough R. O. [a. o.], там же, 1959, 34, № 127, 171; Бакало Л. А. [и др.], ДАН СССР, 1962, 142, № 2, 347.

Л. А. Бакало.

ПОЛИСАХАРИДЫ (гликаны, полиозиды, полиголозиды, полиголосахариды, полиозы, полигликозы, полигликозаны) — высокополимерные *углеводы*, построенные из остатков *моносахаридов* и не содержащие никаких компонентов неуглеводного характера. П. — одна из важнейших групп биополимеров, широко распространены в животных, растениях и микроорганизмах; выполняют в организмах разнообразные функции. Общая ф-ла наиболее распространенных П. $C_nH_{2m}O_m$. П. рассматривают как конденсационные полимеры, образованные из моносахаридов или их производных (уроновых к-т, аминосахаров) с отщеплением воды. Напр., из гексоз П. образуются по ур-нию:

$$nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow [C_6H_{10}O_5]_n + (n-1)H_2O$$

Число моносахаридных звеньев в различных П. колеблется в широких пределах и их мол. веса составляют от нескольких тысяч до миллионов. Мол. вес П. определяют обычными физико-химич. методами, применяемыми в химии высокомолекулярных соединений (осмометрии, вискозиметрии, седиментационного анализа, электрометрич. и др.). Химич. метод основан на определении восстанавливающего концевого остатка П. Использование этих методов дает возможность определять среднечисловые и средневесовые мол. веса, а сопоставление результатов, полученных различными способами, дает возможность судить о величине и форме макромолекул П. и их полидисперсности.

Моносахаридный состав. В зависимости от моносахаридного состава П. делятся на след. классы:

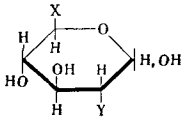
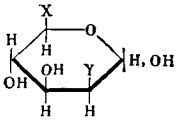
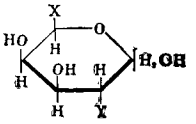
а) Гомополисахариды — полимеры, состоящие из остатков только одного моносахарида, напр. из глюкозы (глюканы: крахмал, целлюлоза, гликоген, декстран, ламинаран), маннозы (маннаны), галактозы (галактаны), фруктозы (фруктаны), ксилозы или арабинозы (пентозаны: ксиланы и арабаны).

б) Гетерополисахариды — сополимеры, в состав к-рых входят различные моносахариды, напр. глюкоза и манноза (глюкоманнан эремуран), галактоза и манноза (галактоманнаны) или несколько моносахаридов (камеди растений).

В составе П. обнаружено свыше 20 различных моносахаридов, наиболее распространенными из к-рых являются: гексозы (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза); пентозы (ксилоза и арабиноза); аминосахара (глюкозамин, галактозамин), дезоксисахара (фукоза, рамноза); уроновые к-ты (глюкуроновая, галактуроновая, маннуроновая, идуроновая). Особенно сложным составом отличаются П. микроорганизмов. Большинство моносахаридов, входящих в состав П., в соответствии с конфигурацией их циклич. формы, можно разделить на три группы: D-глюкозы, D-маннозы и D-галактозы (см. таблицу). Характерно, что производные остальных 5 типов альдогексоз в П. почти не встречаются.

Строение П. Моносахаридные компоненты входят в состав П. преим. в пиранозных формах (реже в фуранозных). П. построены по типу *гликозидов*. Мономеры в них соединены гликозидными связями, к-рые в зависимости от конфигурации полуацетального гидроксила в моносахариде могут быть: α-гликозидными (напр., α-глюкозидные связи в крахмале) и β-гликозидные (напр., β-глюкозидные связи в целлюлозе). В зависимости от положения спиртового гидроксила, принимающего участие в гликозидной связи, различают 1 → 4, 1 → 6 и 1 → 3 связи. Остатки моносахаридов в макромолекуле П. могут располагаться в виде длинной цепи (линейные П. — рис. 1, напр. амилоза) либо в виде разветвленной цепи (разветвленные, или ветвистые, П. — рис. 2 и 3, напр. амилопектин, *гликоген*). Моносахариды могут реагировать как бифункциональные мономеры, в этом случае образуются линейные цепи П., а также как полифункциональные мономеры, что приводит к образованию разветвленных цепей П. Неразветвленная полисахаридная цепь в П. может быть замкнутой (напр., в циклич. молекулах *декстринов* Шардингера — рис. 4).

Группы моносахаридных компонентов полисахаридов

			
X = —CH_2OH Y = —OH	D-глюкоза	D-манноза	D-галактоза
X = —COOH Y = —OH	D-глюкуроновая к-та	D-маннуроновая к-та	D-галактуроновая к-та
X = —H Y = —OH	D-ксилоза	D-ликоза (не обнаружена)	L-арабиноза
X = —CH_2OH Y = —NH—CO—CH_3	N-ацетил-D-глюкозамин	N-ацетил-D-маннозамин	N-ацетил-D-галактозамин
X = —CH/OH/—CH_2OH Y = —OH	D-*глицеро*- и L-*глицеро*-D-*глюко*-гептоза	L-*глицеро*-D-*манно*-гептоза, D-*глицеро*-D-*манно*-гептоза	D-*глицеро*-D-*галакто*-гептоза

Для изображения сложных молекул П. обычно пользуются условными ф-лами, применяя условные сокращения для обозначения остатков моносахаридов (перечень этих сокращений см. в ст. *Моносахариды*).

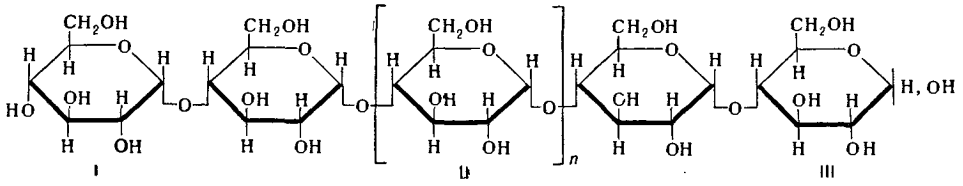


Рис. 1. Линейный полисахарид — глюкан с α-(1 →4)-связями (амилоза): I — невосстанавливающий конец цепи; II — повторяющееся звено в цепи; III — восстанавливающий конец цепи.

Циклич. формы, в виде к-рых моносахариды входят в состав П., обозначают: *п* — для пиранозных, *ф* — для фуранозных и *с* — для септанозных форм. Положение гидроксилов, принимающих участие в образовании гликозидных связей, обозначают цифрами.

Свойства. П.— бесцветные, обычно аморфные вещества; делятся на растворимые и нерастворимые в

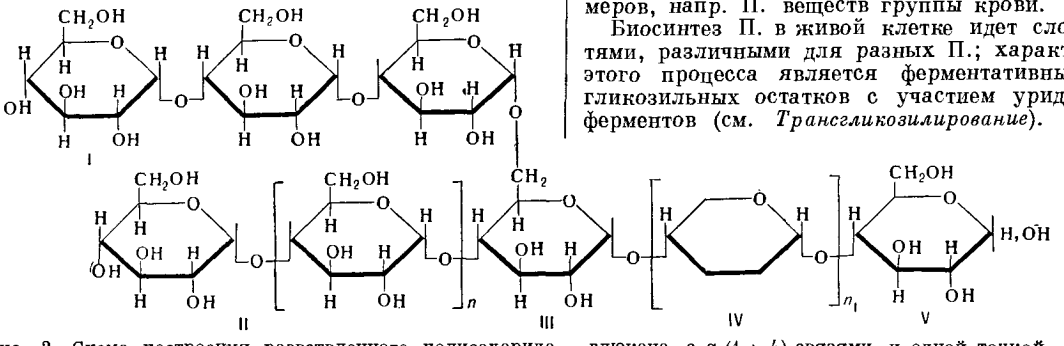


Рис. 2. Схема построения разветвленного полисахарида — глюкана с α-(1→ 4)-связями и одной точкой ветвления: I — невосстанавливающий конец боковой цепи; II —невосстанавливающий конец главной цепи; III — гликозный остаток в точке ветвления, замещенный в положениях 4 и 6; IV — повторяющееся звено цепи; V — восстанавливающий конец цепи.

воде. К нерастворимым относится большинство П., к-рые в организмах выполняют роль конструктивного материала. П., растворимые в воде, включают большинство П., являющихся запасным веществом в растениях и у животных. Эти П. легко набухают в воде и образуют в ней вязкие коллоидные р-ры.

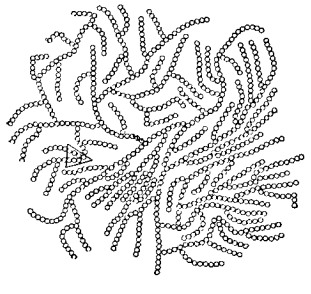


Рис. 3. Схема строения разветвленного полисахарида.

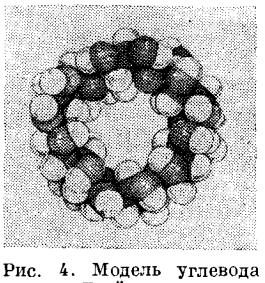


Рис. 4. Модель углевода с замкнутой полисахаридной цепью: циклический декстрин Шардингера.

Химич. свойства П. обусловлены наличием большого числа остатков моносахаридов и одной свободной альдегидной группы в концевой цепи; восстанавливающие свойства П. проявляются очень слабо. Гидролиз гликозидных связей в П. идет под влиянием к-т и специфич. ферментов. Свободные гидроксильные группы П. ацилируются и алкилируются. При окислении П. иодной к-той циклы моносахаридных компонентов, содержащих смежные гидроксилы, разрываются с образованием альдегидных группировок. Для установления строения П. используются общие методы изучения *углеводов*.

Биологическое значение. П. выполняют в организмах весьма важные функции. По биологич. функции П. делят на конструктивные (например, целлюлоза, хитин), запасные, или энергетические (крахмал, гликоген, эремуран) и физиологически активные (гепарин, полисахариды веществ группы крови). Многие П. обладают высокой биологич. активностью, напр. гетерополисахарид *гепарин* является сильным антикоагулянтом крови, влияет на липидный обмен; гиалуроновая к-та участвует в минеральном обмене и регулирует проницаемость тканей. Большинство П. обладает иммунными свойствами (см. *Иммунополисахариды*). Особенно большое значение имеют П., к-рые входят в состав смешанных биополимеров, напр. П. веществ группы крови.

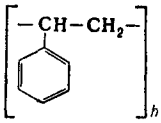
Биосинтез П. в живой клетке идет сложными путями, различными для разных П.; характерным для этого процесса является ферментативный перенос гликозильных остатков с участием уридиновых коферментов (см. *Трансгликозилирование*). Синтез П., близких по строению гликогену, удалось осуществить вне организма, исходя из фосфорилированной глюкозы, применяя систему специфич. ферментов. О процессах превращения П. в организме см. *Обмен веществ*. П. является основным источником углеводов в питании.

Применение. Многие П. широко применяются в различных областях пром-сти. Особенно широко применяются *целлюлоза*, *крахмал* и *камеди*. Запасные П. используются в бродильной пром-сти (см. *Брожение*), в качестве клеящих веществ и как сырье для произ-ва волокон и пленок. Конструктивные П. используют для произ-ва волокон, в гидролизной пром-сти. Большое значение приобретают модифицированные П. Физиологически активные П. и камеди применяют в медицине.

Лит.: Кочетков Н. К., Торгов И. В., Вотвиник М. М., Химия природных соединений, М., 1961; Углеводы и углеводный обмен. Сб. статей, под ред. Б. Н. Степаненко, М., 1962, с. 5; М., 1965 [в печати]; Успехи биологической химии. Сборник, под ред. Б. Н. Степаненко, т. 5, М., 1963, с. 182, 239; т. 6, М., 1964, с. 199; Стейси М., Варкер С. А., Углеводы живых тканей, пер. с англ., М., 1965; Comprehensive biochemistry. Ed. M. Florkin, E. H. Stotz, v. 5, Amst.—N. Y., 1963; Whistler R. L., Smart C. L., Polysaccharide chemistry, N. Y., 1953; Stacey M., Barker S. A., Polysaccharides of microorganisms, Oxf., 1960; Brimacombe J. S., Webber J. M., Mucopolysaccharides, [L.], 1964; Industrial gums, ed. R. L. Whistler, N. Y., 1959; Percival E. G. V., Percival E., Structural carbohydrate chemistry, L., 1962; The carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Biochim. et biophys. acta, 1964, 83, № 1; Annual Rev. Biochem., 1963, 32, 325; 1964, 33, 51; Polysaccharides in biology. Transactions of the 1—4-th conference, ed. G. F. Springer, N. Y., 1956—1959; Methods in carbohydrate chemistry. Ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 2—4, N. Y.—L., 1963—64; Advances Carbohydr.

Chem., 1960, 15, 53, 271; VI International biochemical congress, N. Y., 1964; Behrens U., Ringpfeil M., Microbielle Polysaccharide, B., 1964. *Л. И. Линевич.*

ПОЛИСТИРОЛ — высокомолекулярный карбоцепной полимер линейного строения. Получается в пром-сти полимеризацией *стирола* по радикальному механизму блочным, суспензионным и эмульсионным методами.



П. обладает слабой полярностью, что обусловливает его высокие диэлектрич. свойства, мало зависящие от темп-ры и частоты тока; растворим в ароматич. углеводородах, кетонах, эфирах и альдегидах; набухает в бензине и керосине; нерастворим в спиртах; стоек к воде, к-там и щелочам. Ниже приведены свойства блочного П. (свойства эмульсионного и суспензионного П. почти не отличаются от свойств блочного):

Плотность, *г/см³*	1,05—1,06
Предел прочности, *кг/см²*	
при растяжении	350
при статическом изгибе	950—1000
Относительное удлинение при разрыве, %	1,5
Модуль упругости при изгибе, *кг/см²*	27000
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²*	14—15
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	16—20
Теплостойкость по Мартенсу, °С	75—80
Теплостойкость по Вика, °С	100—105
Коэфф. термич. линейного расширения	$8\cdot10^{-5}$
Водопоглощение за 24 часа при 20°, %	0,02
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц* при 20°	2,5—2,6
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$1\cdot10^{17}$
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$1\cdot10^{16}$

Блочный и суспензионный П. обладают высокой прозрачностью, бесцветны, окрашиваются в любые цвета. Широко применяются для изготовления пленки и конструктивных изделий, используемых как высокочастотные диэлектрики, а также для изготовления изделий широкого технического и бытового назначения. Блочный и суспензионный П. перерабатывают в изделия чаще всего литьем под давлением при 180—200° и уд. давлении 1000—1200 *кг/см²* и экструзией при 180—200° (см. *Пластических масс переработка*).

Эмульсионный П. очень плохо перерабатывается литьем под давлением; изделия из него имеют желтоватый оттенок. Поэтому его применяют в основном для изготовления пенистых изделий и облицовочных плиток. Недостаток П.— невысокие механич. прочность и теплостойкость. О методах получения пенополистиролов и их свойствах см. *Пенопласты*.

Сополимеры стирола с полярными мономерами (акрилонитрилом, метилметакрилатом и др.) марок МСН, МС, СН обладают более высокими, чем П., физико-механич. показателями и нашли широкое практич. применение. Диэлектрич. свойства таких сополимеров уступают гомополимеру. Сополимеры стирола с малополярными мономерами (α-метилстиролом, β-винилнафталином и др.) обладают более высокой теплостойкостью, чем П., и высокими диэлектрич. свойствами; их механич. показатели почти равноценны П. Многие из таких сополимеров широко используют в технике как высокочастотные диэлектрики.

Из полимеров производных стирола наибольшее практич. применение приобрели поли-*п*-хлорстирол, поли-2,5-дихлорстирол и полиметилстирол, обладающие высокими диэлектрич. свойствами и более высокой теплостойкостью, чем П. (табл. 1). Тангенс угла диэлектрич. потерь у поли-*п*-хлорстирола при темп-ре стеклования (~110°) достигает 10^{-3}. Диэлектрич. свойства полидихлорстирола не зависят от частоты тока и темп-ры. Механич. показатели у поли-*п*-хлорстирола и особенно у полидихлорстирола ниже, а у полиметилстирола такие же, как у П

Благодаря наличию хлора в молекуле поли-*п*-хлорстирола и полидихлорстирола изделия из этих полимеров более огнестойки, чем П. Для повышения механич. прочности изделий из поли-*п*-хлорстирола применяют наполнители: кварцевую муку, асбест и др. Полимеры хлорпроизводных стирола перерабатывают преим. литьем под давлением при 240—260° и уд. давлении 1000—1200 *кг/см²*. Рекомендуется предварительный подогрев прессформ до 65—70°. Полиметилстирол перерабатывают аналогично П.

Блоксополимеры и привитые сополимеры на основе стирола получают химич. и механохимич. методами. Они отличаются от П. высокой прочностью и эластичностью (табл. 2). Их называют обычно «ударопрочный полистирол». П. марки СНП отличается от других марок ударопрочного П. высокой стойкостью к удару (до 100 *кг·см/см²*) и действию света, а также химич. стойкостью к разб. и конц. щелочам, разб. к-там, морской и пресной воде, минеральным маслам и нефтепродуктам. Полистирол СНП не стоек к конц. серной и азотной к-там, набухает в конц. муравьиной и ледяной уксусной к-тах. Марки СНП-0, СНП-1 и СНП-2 перерабатывают в изделия литьем под давлением, СНП-2, СНП-3, СНП-4 и СНП-5 — экструзией (преим. в листы и трубы).

Таблица 1. Свойства некоторых сополимеров на основе стирола и полимеров производных стирола

Свойства	Сополимеры			Поли-*п*-хлорстирол	Полиметилстирол
	СН-28	МС *	стирол с α-метилстиролом (САМ)		
Плотность, *г/см³*	1,04	1,1	1,06–1,07	1,28	1,02
Предел прочности, *кг/см²*					
при растяжении	520	450	260—300	268	450
при статическом изгибе	1100	1000	900—1000	900	850—900
Относительное удлинение при разрыве, %	2,1	2,1	1—2	1	2
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	20—25	15—18	15—20	12	18—23
Модуль упругости при изгибе, *кг/см²*	34000	29000	31000	32000	28500
Твердость по Бринеллю, *кг/см²*	18	16—17	16—17	19	15—16
Теплостойкость по Мартенсу, °С	90—95	70—75	100—105	110—115	100
Теплостойкость по Бика, °С	116	—	128—130	140—148	126
Температура эксплуатации, °С	80	70	95—100	105	95
Коэфф. термич. линейного расширения	$9,5\cdot10^{-5}$	$9,5\cdot10^{-5}$	$7,5\cdot10^{-5}$	$7,4\cdot10^{-5}$	—
Водопоглощение за 24 часа при 20°, не более, %	0,14	0,1	0,05	0,04	0,2
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц*	2,8—2,9	2,7	2,5—2,6	2,8	2,4—2,5
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$1\cdot10^{16}$	$3,5\cdot10^{16}$	$1\cdot10^{17}$	$1\cdot10^{16}$	$3\cdot10^{17}$
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$1\cdot10^{15}$	$2,5\cdot10^{15}$	$7\cdot10^{16}$	$1\cdot10^{16}$	$5\cdot10^{16}$
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^6 *гц*	$7-9\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$(5\div6)\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	$4-5\cdot10^{-4}$
Электрич. прочность, *кв/мм*	24	22	20	23—25	28—30

* Свойства сополимера марки МСН почти не отличаются от свойств сополимера марки МС.

Таблица 2. Свойства основных марок ударопрочного полистирола

Свойства	СНП-2	УП-1	ПС-СУ$_2$
Плотность, *г/см*^{3}	1,14	1,07	1,05
Предел прочности, *кг/см*^{2} при разрыве	400	400—450	400—450
при статич. изгибе	950—1000	450—500	450—500
Относительное удлинение при разрыве, %	12—14	20—30	10—15
Модуль упругости при изгибе, *кг/см*^{2}	21000	—	—
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см*^{2}	35—40	45—50	30—40
Твердость по Бринеллю, *кг/мм*^{2}	12	11—12	11—12
Теплостойкость по Мартенсу, °С	73	65	65
Теплостойкость по Вика, °С	90—95	85—90	85—90
Темп-ра эксплуатации, °С	65—68	65	65
Коэфф. термич. линейного расширения	$8,6\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$
Водопоглощение за 24 часа при 20°, %	0,8	0,25	0,25
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц*	3,3	2,4	2,4—2,6
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$1\cdot10^{15}$	$1\cdot10^{15}$	$1\cdot10^{15}$
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$6\cdot10^{15}$	$5\cdot10^{15}$	$6\cdot10^{15}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 *гц*	$3\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-4}$
Электрич. прочность, *кв/мм*	23,0	—	—

Ударопрочный П. марок УП-1 и ПС-СУ$_2$ обладает более высокой эластичностью и дешевле, чем П. марок СНП, однако уступает последнему по химич. стойкости, механич. прочности и светостойкости. Растворяется в бензоле, метилэтилкетоне. Эти марки ударопрочного П. перерабатывают методом литья под давлением в различные изделия и экструзией в листы, из к-рых вакуумным формованием изготовляют двери и внутренние детали домашних холодильников, корпуса радиоприемников, телевизоров, сантехнич. оборудование и др.

Лит.: Голубева А. В. [и др.], Пласт. массы, 1961, № 1, 3; Kunststoff-Rundschau, 1959, 6, № 8, 337; Усманова Н. Ф. [и др.], Пласт. массы, 1961, № 5, 3.

К. А. Сивоградова.

ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ (полиалкиленсульфиды, тиоколы) — продукты *поликонденсации* дигалогенопроизводных алифатических углеводородов с полисульфидами щелочных металлов. В результате реакции образуются полиалкилендисульфиды общей формулы $[-Q-S-S-]_n$ или полиалкилентетрасульфиды $\left[\begin{matrix}-Q-S-S-\\ \quad\quad \| \quad \|\\ \quad\quad S \quad S\end{matrix}\right]_n$, где Q — двухвалентный алифатический радикал. Содержание серы в каучуке в зависимости от строения полимера составляет 40—85%.

Для получения П. к. применяют следующие дигалогенопроизводные: дихлорэтан, 1,3-дихлорпропан, 1,4-дихлорбутан, β, β′-дихлордиэтиловый эфир (хлорекс), β, β′-дихлордиэтилформаль и др.

Таблица 1. Характеристика нек-рых твердых П. к.

Тип каучука	Исходный дихлорид	Плотность	Содержание серы, %	Кол-во атомов серы на одно структурное звено	Наличие поперечных связей в полимере	Темп-ра хрупкости, °С
A	Дихлорэтан	1,6	85	4,0	нет	—23
FA	Смесь дихлорэтана и дихлордиэтилформаля	1,33	47	1,8	нет	—43
ST	Дихлордиэтилформаль	1,25	40	2,25	да	—54

В том случае, если длина радикала Q меньше $(CH_2)_4$, для получения каучукоподобного полимера необходимо образование тетрасульфида. Если же $Q \geqslant (CH_2)_4$, эластичными свойствами обладают и дисульфиды.

Твердые П. к. получают в пром-сти на основе дихлорэтана, β, β′-дихлордиэтилового эфира (хлорекса) и β, β′-дихлордиэтилформаля, жидкие — только из β, β′-дихлордиэтилформаля. Образование П. к. на примере дихлорэтана м. б. представлено схемой:

$$nClCH_2CH_2Cl + nNa_2S_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \ldots -CH_2-CH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\ldots + 2nNaCl$$

Свойства различных П. к. приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Характеристика нек-рых жидких П. к.

Тип каучука	Плотность	Вязкость при 25°, *пуаз*	Средний мол. вес	Точка застывания, °С
LP-2	1,27	350—450	4000	от +7 до —10
LP-3	1,27	7—12	1000	—26
LP-31	1,31	800—1400	7500	от +7 до —10

Жидкие П. к. неограниченно растворяются в бензоле, толуоле, диоксане, циклогексане, дихлорэтане, феноле, дибутилфталате, плохо — в ксилоле, ацетоне, метилэтилкетоне, этилацетате, четыреххлористом углероде, 2-нитропропане; в алифатич. углеводородах, спиртах жирного ряда и в воде такие каучуки не растворяются. П. к. также отличаются высокой влаго- и газонепроницаемостью, устойчивостью к действию кислорода, озона и света.

Физико-механич. показатели П. к. и их вулканизатов существенно ниже, чем у других синтетич. каучуков. С уменьшением содержания полярных атомов серы морозостойкость П. к. улучшается: полимеры на основе дихлордиэтилформаля имеют уже удовлетворительную морозостойкость. Диэлектрич. свойства П. к. ниже, чем у натурального бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков.

Выбор вулканизующих агентов определяется характером концевых групп макромолекул П. к. Для полимеров, имеющих на концах гидроксильные группы (каучуки на основе дихлорэтана, дихлорпропана и хлорекса), применяют окислы металлов (чаще всего окись цинка), а для П. к. с концевыми SH-группами (каучуки на основе дихлордиэтилформаля) — соединения (PbO_2, MnO_2, гидроперекись изопропилбензола и др.), к-рые, окисляя тиольные группы, соединяют макромолекулы между собой по схеме:

$$2-Q-SH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow -Q-S-S-Q- + H_2O$$

Жидкие П. к. можно вулканизовать при комнатной темп-ре за 48 час., что позволяет применять эти каучуки для герметизации швов в изделиях больших размеров без прогрева. Вулканизующий агент вводят в смесь непосредственно перед применением. Прогрессивной является вулканизация с помощью полиаминов в присутствии фурфурола, позволяющая получать более термостойкие вулканизаты.

Вулканизаты П. к. стойки к действию растворителей и масел. Наиболее высок этот показатель у полимеров, полученных из дихлорэтана и имеющих максимальное число полярных атомов серы.

Применение активных наполнителей в резиновых смесях из П. к. приводит к нек-рому улучшению прочностных показателей вулканизатов, но в значительно меньшей мере, чем для большинства синтетич. каучуков. Основные характеристики вулканизатов различных П. к. приведены в табл. 3.

Области применения П. к. определяются их стойкостью к действию бензина, масел и раст-

Таблица 3. Свойства вулканизатов различных П. к.

Показатели	Жидкие П.к.		Твердые П.к.		
	LP-2	LP-3	A	FA	ST
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	40	25	60	90	89
Относительное удлинение, %	460	400	200	420	310
Твердость по Шору	53	—	80	70	69
Морозостойкость, °С	—	—	—18	—45	—54
Остаточное сжатие, %	—	40	100	100	35
Набухание после погружения в течение 1 мес., об. %:					
в бензоле	—	—	18	96	—
в четыреххлористом углероде	—	—	7	36	48
в метилэтилкетоне	—	—	12	28	49

ворителей. Их используют в качестве покрытий бетонных резервуаров для хранения нефтяного топлива, защитных покрытий тяжелых подводных деталей морских судов — винтов и рулей (наносят газопламенным напылением), для изготовления масло- и бензостойких рукавов, печатных валков, уплотнительных замазок (в авиационной, автомобильной, судостроительной и др. отраслях пром-сти), резиновых формованных изделий, прокладок и т. п. Особенно большое распространение в последнее время получили жидкие П. к. На их основе изготовляют пасты для герметизации швов самолетов, судов, емкостей и т. п. Они используются для изоляции электрич. кабелей, работающих в соприкосновении с маслами и растворителями, для получения клеев, покрытий, красок воздушной сушки, шпатлевок и литьевых композиций, для пропитки кожи и дерева, в качестве пластификаторов для труднообрабатываемых твердых П. к., связующих в твердых ракетных топливах и др.

Лит.: Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, М., 1964; Апухтина Н. П., в кн.: Каучуки специального назначения (Сб. обзорных статей), под ред. И. В. Гармонова, М., 1961; Бородина И. В., Никитин А. К., Технические свойства советских синтетических каучуков, М.—Л., 1952; Bertozzi E. R., Helmer W. D., Chem. Eng. Progr., 1961, 57, № 6, 96—101; Göbel G., Kautschuk und Gummi, 1960, 13, № 5, WT—134—138. *А. К. Никитин.*

ПОЛИСУЛЬФИДЫ — см. *Сульфиды.*

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН (фторопласт-4, тефлон) $[-CF_2-CF_2-]_n$ — карбоцепной полимер; твердый молочно-белый продукт, мол. вес 500000—2000000. Кристаллич. структура П. нарушается ок. 327°; полимер становится прозрачным и переходит в высокоэластич. состояние, к-рое сохраняется (без перехода в вязкотекучее состояние) вплоть до темп-ры разложения (~415°). В связи с этим П. перерабатывают своеобразным методом, напоминающим технологию переработки фарфора: изделия прессуют без нагрева при давлении 250—350 *кг/см²*, затем спекают при ~370°. Степень кристалличности полимера зависит от скорости охлаждения изделий: 0,45 — при очень быстром охлаждении (закалке) и 0,65—0,75 — при очень медленном охлаждении. В последнем случае степень кристалличности определяется мол. весом полимера: чем выше мол. вес, тем меньше степень кристалличности. Около 20° кристаллы П. переходят из одной модификации в другую, что сопровождается уменьшением объема (на ~1,5%) и изменением нек-рых свойств. Темп-ра стеклования аморфной части полимера ок. —120°. Изделия из П. практически можно использовать в очень широком темп-рном интервале — от —269° до +260°. Зависимость предела текучести σ_p от темп-ры выражается ф-лой:

$$\lg \sigma_p = 0,53166 + 483,64/T$$

где T — абсолютная темп-ра. П. имеет очень низкий коэфф. сухого трения μ (по стали в среднем 0,04), величина к-рого зависит от нагрузки W (в *г*):

$$\mu = 0,178\, W^{-0,5}$$

Статический коэфф. трения практически равен кинетическому. Диэлектрич. свойства полимера исключительно высоки и не меняются при изменении частот от 60 до 10^{10} *гц* и при изменении темп-р до 200°. Основные физич. свойства П. приведены ниже.

Плотность, *г/см³*, при степени кристалличности	
0,45—0,50	2,14
0,75—0,80	2,25
Предел прочности, *кг/см²*	
при растяжении	140—300
при изгибе	110—140
Предел текучести при растяжении, *кг/см²*	140
Модуль упругости при изгибе, *кг/см²*	
при 20°	4700—8500
при —60°	13200—27800
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	> 100
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500
Остаточное удлинение, %	250—350
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²*	3—4
Диэлектрич. проницаемость	2,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,0002
Электрич. прочность, *кв/мм*	
толстых образцов (2—4 *мм*)	25
тонких пленок (0,006—0,050 *мм*)	300
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{20}
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	10^{17}
Теплопроводность, *ккал/м·час·град*	0,21
Водопоглощение за 24час., %	0,00
Уд. теплоемкость, *кал/г·град*	0,25

Весьма высока химич. стойкость П. Водопоглощение его равно нулю; он не растворяется и не набухает в растворителях (только выше 327° отмечено слабое набухание в перфторированных углеводородах). П. абсолютно стоек к к-там, окислителям, щелочам. Разрушается расплавами щелочных металлов, а также р-рами комплексов щелочных металлов с аммиаком и нек-рыми органич. соединениями; при высокой темп-ре на него действует элементарный фтор и трехфтористый хлор. Получают П. полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии перекисных катализаторов.

Тонкие слои П. проницаемы для нек-рых агрессивных сред, поэтому его не рекомендуют для защиты от коррозии. П. обычной марки (фторопласт-4, тефлон-1, тефлон-6 и др.) применяют для произ-ва различных изделий в электротехнич., радиотехнич. и химич. пром-сти; специальные тонкодисперсные марки П. (фторопласт-4Д, тефлон-Б и др.) применяют для получения тонкостенных труб, оболочек кабеля и т. п., а также в виде водной суспензии для получения покрытий и пропиток.

Лит.: Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С., Фторопласты, 2 изд., Л., 1962, Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964. *Д. Д. Чегодаев.*

ПОЛИТИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ — двухосновные неорганич. кислоты общей ф-лы $H_2S_xO_6$, где x может принимать значения от 3 до 6 (возможно и больше). П. к. рассматриваются как двуядерные комплексные соединения, оба координационных центра к-рых образованы шестивалентными электроположительными атомами серы, связанными между собой посредством одного или нескольких двухвалентных атомов серы. Тетратионовой к-те $H_2S_4O_6$, напр., отвечает строение $HO-SO_2-S-S-SO_2-OH$. П.к. неустойчивы и известны лишь в водном р-ре, где они довольно сильно диссоциированы. При значительной концентрации растворов, а также при их нагревании П. к. разлагаются на H_2SO_4, SO_2 и S. С металлами П. к. образуют политионаты MeS_xO_6; нек-рые из них получены в кристаллич. состоянии, наиболее устойчивы политионаты щелочных металлов. Все политионаты растворяются в воде, но нерастворимы в спирте. При взаимодействии сероводорода и сернистого газа в водной среде образуется смесь П. к. Отдельные П. к. получают разложением соответствующего политионата калия рассчитанным количеством к.-л. кислоты, образующей

трудорастворимую соль с калием, как, напр., хлорная и винная. Политионаты калия, в свою очередь, могут быть получены действием J_2, SO_2, SCl_2, KNO_2 на $K_2S_2O_3$. К П. к. причисляли также и дитионовую к-ту $H_2S_2O_6$. Ее строение ($HO_3S—SO_3H$) установлено Д. И. Менделеевым в 1870 и полностью подтверждено позднейшим рентгеноструктурным определением ее цезиевой соли $Cs_2S_2O_6$, согласно этому строению, дитионовая к-та представляет собой продукт соединения двух радикалов серной к-ты — сульфоксилов (см. также *Сера*).

ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕН (фторопласт-3) $[—CF_2—CFCl—]_n$ — карбоцепной полимер; твердый белый продукт; средний мол. вес от 50 000 до 200 000. Кристаллиты П. плавятся ок. 208—210°; несколько выше этой темп-ры (при 240—270°) полимер переходит в вязкотекучее состояние и может перерабатываться прессованием, литьем под давлением или экструзией. Свойства изделий в значительной степени зависят от скорости охлаждения. При очень быстром охлаждении (закалке) степень кристалличности ок. 0,35 (плотн. 2,08 *г/см*³), и изделия отличаются относительной мягкостью (твердость по Бринеллю 10 *кг/мм*²), упругостью и гибкостью; уд. ударная вязкость может быть выше 160 *кг·см/см*². При медленном охлаждении степень кристалличности может достичь 0,8—0,85 (плотн. 2,16 *г/см*³), а твердость по Бринеллю до 13 *кг/см*²; уд. ударная вязкость при этом падает ниже 20 *кг·см/см*². Закаленные изделия при нагревании кристаллизуются тем быстрее, чем выше темп-ра; однако при темп-рах до 100°, а в нек-рых случаях и до 125°, скорость кристаллизации настолько мала, что практически свойства изделий не изменяются. Ниже 50°, т. е. темп-ры стеклования аморфных участков полимера, кристаллизация не идет и свойства изделий постоянны.

Обычные методы испытания теплостойкости пластмасс мало пригодны для П. Поэтому, хотя теплостойкость по Мартенсу этого полимера равна всего 70°, изделия из него часто применяют при более высоких темп-рах. Диэлектрич. свойства П. высоки при низких частотах и сохраняют свои значения до темп-ры 110—120°; при дальнейшем повышении темп-ры они существенно понижаются. Ниже приведены нек-рые физич. свойства П.:

Предел прочности, *кг/см*²	
при растяжении	300—400
при изгибе	600—800
при сжатии	500—570
Модуль упругости при изгибе, *кг/см*²	
при 20°	11600—14500
при —60°	26000
Относительное удлинение при разрыве, %	
медленно охлажденных образцов	20—40
закаленных образцов	70—200
Водопоглощение за 24 час., %	0,00
Теплопроводность, *ккал/м·час·град*	0,20
Уд. теплоемкость, *кал/г·град*	0,22
Диэлектрич. проницаемость	2,5—3,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,01—0,024
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$>10^{18}$
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	10^{17}
Электрич. прочность при толщине 2 *мм*, *кв/мм*	13—15

При низких темп-рах П. не растворяется и очень мало набухает в растворителях, при высоких темп-рах (130—150°) растворяется в нек-рых ароматич. углеводородах; устойчив к действию к-т, окислителей и щелочей.

Получают П. *полимеризацией* трифторхлорэтилена в присутствии перекисных катализаторов. П. применяют в качестве антикоррозионного конструкционного материала для покрытия аппаратов, изготовления насосов, труб и т. д. Его используют также в электротехнике для изготовления изоляции кабелей, моторов, трансформаторов и др.

Лит. см. при ст. *Политетрафторэтилен*. *Д. Д. Чегодаев.*

ПОЛИУРЕТАНЫ — гетероцепные *высокомолекулярные соединения*, содержащие повторяющиеся уретановые группы — OCONH — в основной цепи *макромолекулы*. П. можно рассматривать также как полиэфиры гликолей с дикарбаминовыми к-тами. По своим свойствам П. близки к *полиамидам*.

П. получают обычно совместной полимеризацией гликолей с диизоцианатами по ступенчатому механизму с миграцией атома водорода гидроксильной группы гликоля к атому азота диизоцианата на каждой ступени превращения:

$$O=C=N-Q-N=C=O+HO-Q'-OH \longrightarrow O=C=N-Q-NHOCO-Q'-OH$$

$$O=C=N-Q-NHOCO-Q'-OH+O=C=N-Q-N=C=O \longrightarrow O=C=N-Q-NHOCO-Q'-OCONH-Q-N=C=O \quad \text{и т. д.}$$

В ходе реакции мол. вес образующегося полимера постепенно увеличивается.

Высокая реакционная способность диизоцианатов по отношению к гликолям позволяет синтезировать П. в мягких условиях. Исходные вещества нагревают в высококипящем инертном растворителе (при темп-ре кипения последнего) или без него. В качестве растворителя чаще всего используют хлорбензол. В отсутствие растворителя к гликолю прибавляют диизоцианат и дают темп-ре подняться до 200° (реакция экзотермическая).

Для получения продуктов высокого мол. веса (10—12 тыс.) исходные вещества берут в стехиометрич. отношениях. Реакция диизоцианатов с диолами протекает при этом практически с полным исчерпыванием мономеров.

Ступенчатая сополимеризация диизоцианатов с соединениями, содержащими более двух OH-групп, приводит к образованию макромолекул, имеющих сетчатую структуру, не растворимых в органич. растворителях и не способных плавиться. Аналогичные продукты образуются при взаимодействии три- и полиизоцианатов с диолами. Помимо метода ступенчатой полимеризации, П. могут быть получены поликонденсацией дихлоругольных эфиров с диаминами или их солями, дихлоримидов с гликолями в присутствии щелочи, диазидов карбоновых к-т с гликолями и др., однако практич. значение имеет только ступенчатая полимеризация.

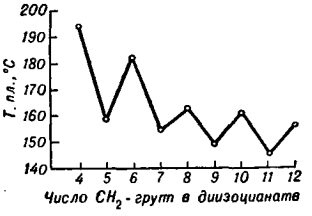
Линейные П. обладают более высокой, чем полиамиды, стойкостью к действию воды и окислителей. С ростом числа CH_2-групп в полиуретановой цепи гигроскопичность П. снижается, однако одновременно уменьшается механич. прочность. Темп-ра плавления П. ниже, чем у соответствующих полиамидов. Темп-ры плавления линейных П. на основе различных диолов и диизоцианатов приведены в таблице.

Диол	Т. пл. полиуретана, °С
Диизоцианат $O=C=N(CH_2)_4N=C=O$	
$HO(CH_2)_4OH$	193
$HO(CH_2)_6OH$	180
$HO(CH_2)_{10}OH$	171
Диизоцианат $O=C=N(CH_2)_6N=C=O$	
$HO(CH_2)_4OH$	184
$HO(CH_2)_6OH$	140
$HOCH_2—CH(CH_3)—CH_2OH$	50
$HO—CH(CH_3)—(CH_2)_2—CH(CH_3)—OH$	104

Продолжение

Диол	Т. пл. полиуретана, °С
$HO(CH_2)_2—O—(CH_2)_2OH$	120
$HO(CH_2)_2—S—(CH_2)_2OH$	129—134
$HO(C_6H_4)—C(CH_3)_2—(C_6H_4)OH$	130
цис-изомер	215
транс-изомер	270
Диизоцианат $O=C=N—C_6H_4—N=C=O$	
$HO(CH_2)_4OH$	260

Темп-ра плавления П., полученных из алифатич. диизоцианатов и диолов нормального строения, уменьшается с увеличением числа метиленовых групп в полимерной цепи. Использование алифатич. диолов или диизоцианатов изостроения или с гетероатомом в цепи ведет к получению П. с более низкой темп-рой плавления, чем П. на основе диолов и диизоцианатов нормального строения. Наличие в цепи ароматич. или алициклич. ядер повышает темп-ру плавления полимера. П., полученные из соединений с четным числом атомов углерода в нормальной цепи, плавятся выше, чем П. с нечетным числом атомов (рис.).



Зависимость темп-ры плавления полиуретанов, полученных из 1,4-бутандиола и алифатич. диизоцианатов, от числа CH_2-групп в диизоцианате.

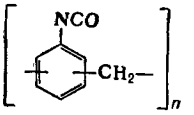
По диэлектрич. свойствам, устойчивости к атмосферным воздействиям и действию разб. минеральных к-т П. превосходят полиамиды. Ниже приведены свойства одного из важнейших П., получаемого при взаимодействии тетраметиленгликоля с 1,6-гексаметилендиизоцианатом (в скобках приведены данные для ориентированного волокна):

Плотность, *г/см³*	1,17(1,21)
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	500—600 (2500—2600)
Относительное удлинение при разрыве, %	160(50)
Твердость по Бринеллю, *кг/см²*	550—650
Водопоглощение (при насыщении), %	2,5
Диэлектрич. проницаемость	3,4
Тангенс угла диэлектрич. потерь (10^6 *гц*)	0,02—0,03
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	$2,7\cdot10^{14}$
Электрич. прочность, *кв/мм*	26,0

П. применяют для получения пенопластов, каучуков, клеев, пленок, антикоррозионных покрытий, волокон и др. Наиболее широкое применение получили пенополиуретаны.

Для получения пенополиуретанов используют низкомолекулярные линейные гетероцепные полиэфиры (мол. в. ~1500) на основе дикарбоновых к-т (адипиновой, себациновой, янтарной, фталевой и др.) и двух- или трехатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин и др.). К полиэфирам добавляют при нагревании диизоцианаты (чаще всего толуилендиизоцианат). В результате взаимодействия последних со свободными карбоксильными группами полиэфира и водой начинается обильное выделение углекислого газа, сопровождающееся вспениванием полимера. В зависимости от типа взятых компонентов и их соотношения можно получать твердый или мягкий пенопласт.

Производство пенополиуретанов возможно без применения прессформ. Пенообразование достигается непосредственно в конструкциях, к-рые заполняют исходной композицией. В последние годы термостойкие и небольшой плотности пенополиуретаны получают непосредственно в конструкциях из смеси полиарилполиизоцианатов общей формулы (I) (средний мол. в. ок. 400) с полиэфирами.



I

Пенополиуретаны обладают высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. О свойствах пенополиуретанов см. *Пенопласты*.

Полиуретановые каучуки нашли широкое промышленное применение в различных странах мира. В США они известны под названием адипрен, в Англии — вулкапрен, в ФРГ — вулколлан. Характерной особенностью полиуретанового каучука является исключительно высокая износоустойчивость — в несколько раз выше, чем у натурального и бутадиен-стирольного каучуков. Недостаток такого каучука — высокое теплообразование при динамич. нагрузках, вследствие чего его используют только для изготовления протекторов и не применяют для изготовления каркаса шин. О свойствах вулканизатов на основе полиуретанового каучука см. *Резина*.

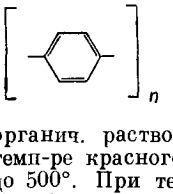
Для изготовления полиуретановых клеев наибольший интерес представляют П., получаемые взаимодействием ароматич. диизоцианата с алкидной смолой, содержащей свободные гидроксильные группы. Такие полимеры известны под названием «полистали» (ФРГ). Последние отверждаются при комнатной темп-ре и дают прочное соединение при склеивании дерева между собой и с другими материалами. Жизнеспособность клеевого р-ра 8—10 час. Прочность склеивания: сталь к стеклу 60 *кг/см²*, сталь к ацетилцеллюлозе 40 *кг/см²*, сталь к стали 110 *кг/см²*, резина к металлу 85 *кг/см²*.

Покрытия на основе П. обладают высокой водостойкостью, атмосферостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, хорошей адгезией к металлам. Недостатком лаков на основе П. является вредное физиологич. действие на человеческий организм.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Хопфф А., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, пер. с нем., М., 1958; Современные методы синтеза мономеров для гетероцепных волокнообразующих полимеров. (Сборник обзорных статей), под ред. Л. И. Кнунянца, М., 1961; Домброу Б.-А., Полиуретины, пер. с англ., М., 1961; Стрепихеев А. А., Артемьев А. А., Шмидт Я. А., в сб.: Исследования в области высокомолекулярных соединений. Доклады к VI конференции по высокомолекулярным соединениям, М.—Л., 1949, с. 69.

Я. А. Шмидт.

ПОЛИФЕНИЛЕН — ароматическое полимерное соединение, содержащее неконденсированные арильные радикалы в основной цепи макромолекулы.



П. представляет собой твердый продукт, имеющий в зависимости от мол. в. цвет от коричневого до черного. П. нерастворим в обычных органич. растворителях; не размягчается даже при темп-ре красного каления и выдерживает нагревание до 500°. При термообработке в окислительной среде П. образует структуру с конденсированными ядрами.

Наиболее распространенным методом синтеза П. является поликонденсация дигалогенопроизводных бензола или дифенила в присутствии меди или жидкого калий-натриевого сплава. П. также получают из дилитийбензола или дилитийдифенила в присутствии солей кобальта, поликонденсацией бензола в присутствии хлорного железа или хлористого алюминия.

В последнем случае эффективным сокатализатором процесса является вода. Синтезированные этими способами полимеры имеют невысокий мол. вес (1000). П. с мол. весом от 1 000 до 10 000 получают дегидрированием полициклогексадиена-1,3.

Лит.: Tetrahedron Letters, 1962, № 11, 467; J. Polymer Sci., 1960, 47, № 149, 45; Compt. rend. Acad. sci., 1961, 253, № 17, 1801. *В. А. Сергеев.*

ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД — см. *Полиоксиметилен.*

ПОЛИФТОРОПРЕН — карбоцепной полимер. П. получают *полимеризацией* 2-фторбутадиена-1,3 (фторопрена) по радикальному механизму эмульсионным способом (эмульгатор — олеат натрия).

$$\left[\begin{array}{c} CH_2-C=CH-CH_2 \\ | \\ F \end{array}\right]_n$$

Инициаторами полимеризации могут служить органич. перекиси и персульфаты. Примеси в мономере *винилацетилена*, из к-рого получают фторопрен, ингибируют процесс и поэтому их количество должно быть минимальным. Для прерывания полимеризации при достижении заданной степени превращения в эмульсию вводят ингибитор—фенил-1-нафтиламин. Полученный латекс коагулируют уксусной к-той и выделяют линейный полимер, в к-ром элементарные звенья соединены в положении 1,4. При последующей *вулканизации* полимер структурируется.

Показатели	Вулканизованный П.		Вулканизованные сополимеры Фторопрена		
	с наполнителем	без наполнителя	со стиролом (15%)	с акрилонитрилом (20%)	с диметил-(винилэтинил)-карбинолом (15%)
Плотность, *г/см³*	1,13	—	—	—	—
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	197—225	56—63	288	340	256
Относительное удлинение при разрыве, %	400	1000	520	470	440
Набухание в керосине за 48 час. при 100°, %	70—75	—	97	18	66

Вулканизацию П. проводят аналогично вулканизации полибутадиена (см. *Натрий-бутадиеновый каучук*) и его производных. Вулканизирующий агент — сера; для ускорения процесса применяют окись цинка или магния. При 150° вулканизация проходит в течение одного часа. Вулканизованный П. без наполнителя очень эластичен, но имеет в 4 раза меньшую прочность при разрыве, чем с активным *наполнителем* — *сажей.* Прочность при разрыве, уд. деформация при разрыве и диэлектрич. свойства вулканизованного П. равны или превосходят соответствующие свойства *каучука натурального* и *хлоропренового каучука.* Маслостойкость, негорючесть, морозостойкость и стойкость к окислителям П. выше, чем у натурального каучука и полихлоропрена. Свойства вулканизованного П. приведены в таблице.

Фторопрен легко сополимеризуется с диенами и винильными соединениями. Получены сополимеры фторопрена с диметил-(винилэтинил)-карбинолом, стиролом, акрилонитрилом и тройные сополимеры — с бутадиеном и стиролом, а также с бутадиеном и акрилонитрилом. Свойства вулканизованных сополимеров фторопрена приведены в таблице.

Лит.: Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964; Фтор и его соединения, пер. с англ., под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского, т. 2, М., 1956. *Ю. А. Пуринсон.*

ПОЛИХЛОРОПРЕН — см. *Хлоропреновый каучук.*

ПОЛИХЛОРПИНЕН — см. *Полихлортерпены.*

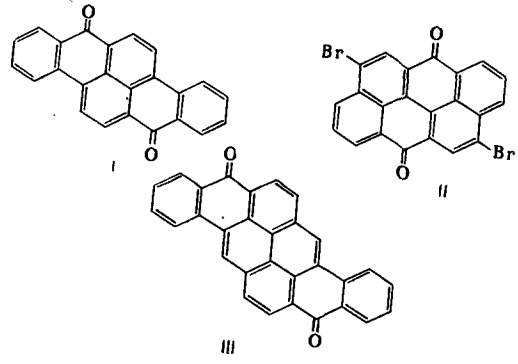
ПОЛИХЛОРТЕРПЕНЫ — *инсектициды,* получаемые хлорированием различных *терпенов.* Для борьбы с вредителями растений получили применение след. препараты: полихлорпинен — продукт каталитич. хлорирования хлористого борнила (получают присоединением хлористого водорода к пинену) в присутствии азодинитрила изомасляной к-ты до содержания 63—64% хлора; токсафен (мелипакс, хлорфен) — продукт фотохимич. хлорирования камфена до содержания 64—67% хлора; полихлоркамфен — продукт каталитич. хлорирования камфена; стробан — продукт хлорирования живичного скипидара до содержания не менее 66% хлора.

Все эти П. — смесь хлорпроизводных соответствующих углеводородов, строение к-рых точно не установлено. П. практически нерастворимы в воде и довольно хорошо растворимы в органич. растворителях, особенно хорошо в ароматич. углеводородах и галогенопроизводных углеводородов жирного и ароматич. рядов; хорошо растворимы также в ацетоне и различных эфирах уксусной к-ты. При хранении П. постепенно выделяют небольшое количество HCl; при его взаимодействии с железом образуется $FeCl_3$, катализирующее дальнейшее разложение П. Для стабилизации П. к ним добавляют эпихлоргидрин глицерина, к-рый связывает выделяющийся HCl. Токсичность П. для экспериментальных животных 200—500 *мг/кг.*

Полихлорпинен и стробан — вязкие жидкости, плотн. 1,5—1,6, по консистенции напоминающие мед. Продукты хлорирования камфена по консистенции подобны воску, т. пл. 50—90°, плотн. 1,5—1,6. Широкое применение для борьбы со свекловичным долгоносиком и колорадским картофельным жуком получил полихлорпинен, к-рый выпускается промышленностью в виде 65%-ного концентрата, содержащего 65% полихлорпинена, эмульгатор ОП-7 или ОП-10 и минеральное масло, а также в виде р-ра в дизельном топливе (20%). Небольшое количество препарата выпускается 20%-ной концентрированной эмульсией. Из изученных П. наибольшей токсичностью для вредителей растений обладают продукты хлорирования камфена, к-рые менее токсичны для пчел, чем другие хлорсодержащие инсектициды. Норма расхода хлорированных терпенов 1—2 *кг/га.* Хорошие результаты дает применение П. в комбинации с *ДДТ.*

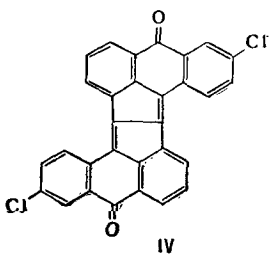
Лит.: Вольфсон Л. Г., Ж. Всес. хим. о-ва, 1960, 5, № 3; Zbirovsky M., Mýška J., Insekticidy, fungicidy, rodenticidy, Praha, 1957. *Н. Н. Мельников.*

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — наиболее прочные, особенно к действию света, красители для целлюлозного волокна. П.к.к. представляют собой системы конденсированных ароматич., во многих случаях также и гетероциклич. ядер, содержащих CO-группы, объединенные системой сопряженных двойных связей. Большая часть П.к.к. является полициклич. хинонами. Молекулы многих П.к.к. содержат галогены, ациламино- и алкокси, ре-

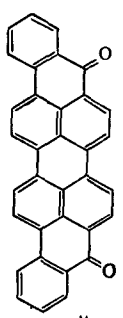


же свободные амино-, окси-, ариламино и др. группы. К числу П.к.к. относят обычно обширную группу *антарахиноновых кубовых красителей*. Эти красители при действии щелочного р-ра гидросульфита натрия образуют растворимую в воде, легко окисляемую кислородом воздуха форму (куб).

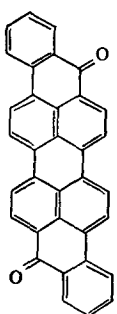
Среди изоциклич. соединений, применяемых в качестве П.к.к., большое практич. значение приобрели дибензпиренхинон (I) (кубовый золотисто-желтый ЖХ), его дибромпроизводное (кубовый золотисто-желтый КХ), дибромантантрон (II) (кубовый ярко-оранжевый КХ), а также пирантрон (III), галогенопроизводные к-рого составляют группу оранжевых кубовых красителей. Араминированием тетрабромпирантрона двумя молекулами 1-аминоантрахинона и двумя молекулами аминодибензантрона получают индантрен непосредственно черный RB, обладающий, вероятно, наибольшим мол. весом среди используемых в практике кубовых красителей. Примером коричневого кубового красителя служит индантрен красно-коричневый RR—дихлорацедиантрон (IV). Для прочного крашения в глубокие цвета большое значение приобрели производные дибензантрона (V)



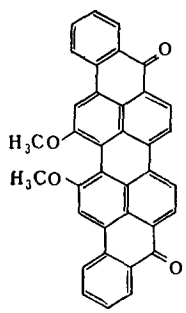
IV



V



VI



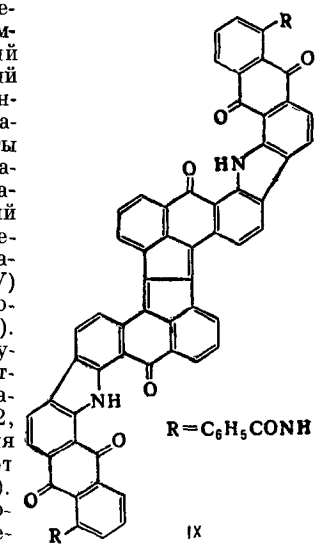
VII

и изодибензантрона (VI). Дибензантрон выпускается под названием кубового темно-синего О. Для окраски в темно-синий цвет используют также продукты его галогенирования. Динитропроизводные дибензантрона из щелочного гидросульфитного куба окрашивают волокно в темно-зеленый цвет. При последующем окислении окрашенного волокна гипохлоритом развивается глубокий черный цвет. Наиболее интересными красителями в этом ряду являются: кубовый ярко-зеленый С — диметоксивиолантрон (VII), продукт его бромирования — кубовый ярко-зеленый Ж и дихлорпроизводное изовиолантрона — кубовый ярко-фиолетовый К.

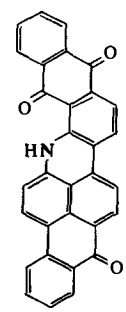
$R=C_6H_4Cl$-*м*
VIII

Ограниченное значение в качестве кубовых красителей имеют замещенные пиренхинона, например индантрен зеленый H3G (VIII). Ассортимент гетероциклич. П.к.к. значительно шире изоциклических. Примеры красителей производных фталоилкарбазола, фталоилфеназина, фталоилакридона и других соединений, где молекулы антрахинона конденсированы или связаны с гетероциклическими соединениями, см. в статье *Антрахиноновые кубовые красители*. Более сложным соединением, содержащим пиррольные циклы, является индантрен коричневый NG (IX). Изомерный ему индантрен черно-коричневый NT отличается положением бензоиламиногрупп.

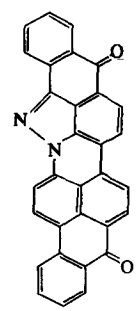
В ряду производных *бензантрона*, содержащих пиридиновые и пиразольные циклы, важное значение имеют кубовый темно-зеленый 2Ж (X), кубовый темно-синий К (XI), кубовый оливковый (XII) и кубовый серый С (XIII). При конденсации 1, 4, 5, 8-нафталинтетракарбоновой к-ты с *о*-фенилендиамином образуется алый кубовый краситель, представляющий смесь изомеров, разделением к-рой получают краситель цвета бордо (XIV) и особенно ценный кубовый ярко-оранжевый (XV). Кубовый желтый 3Х получают конденсацией нафтсультамфеназина с 1, 4-нафтохиноном или его 2, 3-дихлорзамещенным. Для этого красителя принимают строение (XVI) или (XVII). Непревзойденная светопрочность П.к.к. опреде-



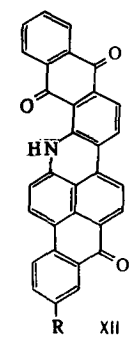
IX



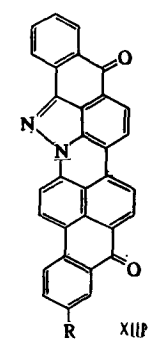
X



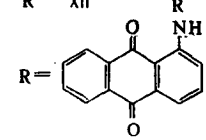
XI

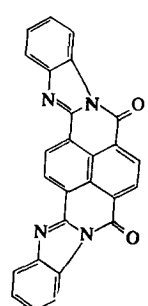


XII

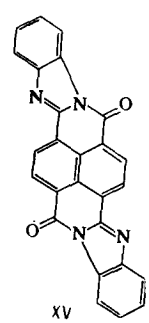


XIII

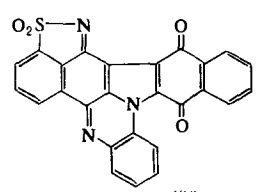




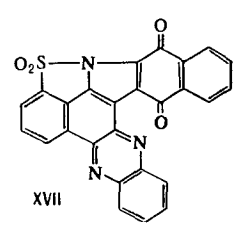
XIV



XV



XVI



XVII

ляет их использование также в качестве пигментов для окраски изделий, работающих в условиях интенсивной инсоляции, напр. для наружной покраски легковых автомобилей.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957. *Н. С. Докунихин.*

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ — полимеры, в состав макромолекул к-рых входят группы, способные к ионизации в р-ре. К числу П. относятся важнейшие биологич. полимеры — *белки* и *нуклеиновые кислоты*, многие свойства к-рых (особенно зависимость темп-ры денатурации от pH и *ионной силы раствора*) определяются их полиэлектролитной природой. Широкое практич. применение имеют трехмерные П.— *иониты*. П. делятся на полимерные к-ты, полимерные основания и полиамфолиты (сополимеры, в состав к-рых входят как основные, так и кислотные группы). Большинство П. содержит слабые кислотные или щелочные группы (напр., карбоксильные или аминогруппы) и поэтому ионизовано только в присутствии сильного основания (для полимерных к-т) или сильной к-ты (для полимерных оснований). Тогда цепь П. несет на себе заряженные группы, а в окружающей среде в том же числе присутствуют низкомолекулярные ионы противоположного знака — противоионы. Ряд П. содержит сильные кислотные группы (напр., фосфатные или сульфогруппы).

Свойства молекул П. в р-ре определяются электростатич. взаимодействием заряженных групп цепи друг с другом и с низкомолекулярными ионами р-ра, к-рый в целом, конечно, электронейтрален. При не очень малых степенях ионизации молекулы П. создают вокруг себя сильное электростатич. поле, так что электростатич. энергия низкомолекулярного иона, находящегося вблизи цепи, оказывается в неск. раз больше кинетич. энергии его теплового движения. Поэтому к р-рам П. совершенно неприменима теория р-ров низкомолекулярных электролитов.

Экспериментальные данные (в особенности опыты по явлениям переноса меченого Na, а также измерения коэфф. активности низкомолекулярных ионов) показывают, что молекула полимерной к-ты или полимерного основания обычно прочно удерживает вблизи себя силами электростатич. притяжения значительное число противоионов, часто составляющее более половины числа заряженных групп цепи. При добавлении в р-р, помимо молекул П. и их противоионов, к.-н. соли число связанных противоионов практически не изменяется, а ионы того же знака, что и заряженные группы (коионы), вообще не связываются. В результате при достаточно низких концентрациях П. активность противоионов в р-ре П. в присутствии соли равна их активности в отсутствие соли плюс активность одноименно заряженных ионов соли в отсутствие П. (правило Мока—Марешаля). Активность коионов равна их активности в отсутствие П. Отсюда следует, в частности, что осмотич. давление р-ра, содержащего молекулы П. и низкомолекулярной соли, равно сумме осмотич. давлений р-ра П. и р-ра соли с теми же концентрациями.

Электростатич. отталкивание одноименно заряженных групп в полимерных к-тах и полимерных основаниях приводит к резкому изменению конформационных свойств макромолекул, прежде всего к увеличению их размеров в р-ре. Зависимость характеристич. вязкости и др. свойств П. от мол. веса показывает, что молекулы П. даже при максимальных степенях ионизации представляют собой не жесткие стержни (теория Качальского и Лифсона), а сильно набухшие клубки. Средние размеры молекул П. могут с увеличением степени ионизации увеличиваться в 5 и более раз, но их форма (отношение длины к поперечнику) меняется при этом относительно мало.

Термодинамич. теория конформационных свойств молекул полиэлектролитов Флори подтверждает, что электростатич. силы отталкивания не способны превратить клубкообразную макромолекулу в палочкообразную. К тому же результату приводит развитая О. Б. Птицыным статистич. теория молекул П., к-рая исходит из того, что из-за большого экранирующего действия противоионов заряженные группы молекулы П., расположенные далеко друг от друга по цепи, взаимодействуют лишь при их случайном сближении в процессе флуктуационного изгибания макромолекулы, как это имеет место и в незаряженных цепях. Эта теория показывает, что конформационные свойства набухших молекул П. (как и набухших незаряженных макромолекул) промежуточны между свойствами ненабухших статистич. клубков и жестких стержней.

Увеличение ионной силы р-ра уменьшает взаимодействие заряженных групп и приближает размеры и др. свойства молекул П. к соответствующим свойствам обычных макромолекул. При низких ионных силах р-ра изменение концентрации П. влечет за собой и изменение концентрации низкомолекулярных ионов, что приводит к аномальным концентрационным зависимостям вязкости и др. характеристик р-ров П. Во избежание этого при малых ионных силах пользуются т. н. изоионным разбавлением раствора П., т. е. разбавлением солевым р-ром с таким эмпирически подбираемым содержанием соли, чтобы эффективная концентрация низкомолекулярных ионов вблизи цепей не зависела от концентрации П. Взаимодействия соседних по цепи заряженных групп, сравнительно мало зависящие от ионной силы, также оказывают влияние на свойства молекул П., в особенности на кривые потенциометрич. титрования слабых полимерных к-т и полимерных оснований.

Лит.: Rice S. A., Nagasawa M., Polyelectrolyte solutions. A theoretical introduction, L.—N. Y., 1961; Бресслер С. Е., в сб.: Усп. химии и технологии полимеров, сб. 2, М., 1957, с. 110. *О. Б. Птицын.*

ПОЛИЭТИЛЕН (политен, полиэтен) $(-CH_2-CH_2-)_n-$ карбоцепной полимер. В промышленности получили распространение 3 способа производства П.

Полимеризация при высоком давлении. Этилен, очищенный от примесей, компремируют сначала до 250 *атм*, а затем до 1200—1500 *атм* и направляют в реактор — змеевик длиной 300—400 *м*, снабженный рубашкой, или же автоклав с быстроходной мешалкой. В сжатый этилен вводят инициаторы — кислород или органич. перекиси. В реакторе в условиях высокого давления (при плотности газа 0,45—0,46 *г/см*^{3}) и высокой темп-ры под влиянием инициатора происходит разрыв двойной связи в *этилене* и образование цепочки полимера. За один проход полимеризуется от 8 до 15% исходного мономера. Полученную при этом смесь полимера и остатков мономера выпускают через дроссельный клапан в сосуд, где поддерживается давление 250—300 *атм*. Здесь расплавленный полимер отделяется от газообразного мономера. Газ через очистительную систему возвращается на 2-ю ступень компрессии, а полимер, пройдя через второй разделительный аппарат, поступает на гранулятор. Далее, в случае необходимости, в полимер вводят различные добавки: красители, стабилизаторы, вещества, придающие изделию блеск или облегчающие скольжение, и т. д.

Полимеризация при низком давлении (на металлоорганич. катализаторах). Очищенный этилен растворяют в жидком углеводороде — обычно бензине, очищенном от непредельных и ароматич. соединений и влаги. В р-р вводят каталитический комплекс, в к-ром катализатором служат хлориды титана или другие соединения тяжелых металлов

переменной валентности, а сокатализатором — алкилы и галогеналкилы алюминия. При нагревании р-ра от 56—70° и давлении 0—7 *атм* образуется полимер. Тепло реакции отводится через рубашку аппарата либо за счет испарения бензина. Смесь энергично перемешивают мешалкой или барботированием самого этилена. Образовавшуюся пульпу выводят из реактора, отделяют П. от бензина и каким-либо спиртом вымывают из него остатки катализатора до тех пор, пока зольность полимера не снизится до нескольких сотых долей процента. Затем порошок полимера сушат, смешивают с добавками и гранулируют. Все операции, включая первую промывку, ведутся без доступа воздуха. Процесс может быть как периодическим, так и непрерывным.

Полимеризация при среднем давлении (катализаторы — окислы металлов переменной валентности). Очищенный и растворенный в бензине этилен вводят в реактор, в к-ром поддерживается давление 30—40 *атм* и темп-ра 120—150°. Образующийся полимер остается в р-ре. Катализатором служит, напр., окись хрома, нанесенная на твердый пористый носитель, напр. алюмосиликат. По окончании реакции р-р отделяют фильтрацией или центрифугированием от твердого катализатора и охлаждают; при этом выделяется полимер. Последний отфильтровывают и сушат, а затем, как и в обоих предыдущих случаях, смешивают с добавками и гранулируют.

Остальные способы полимеризации этилена, напр. под влиянием γ-лучей, промышленного применения пока не получили.

Различный механизм полимеризации этилена при разных давлениях обусловливает образование различных по своей структуре и свойствам полимеров (см. табл.).

Показатели	Полиэтилен		
	высокого давления	низкого давления	среднего давления
Мол. вес	18000—35000	70000—800000	70000—500000
Число ответвлений на 1000 атомов углерода	20—50	5—15	3—15
Плотность, *г/см³*	0,92—0,93	0,94—0,96	0,96—0,97
Степень кристалличности, %	55—70	80—90	85—90
Темп-ра размягчения (плавления), °С	105—110	120—130	128—130
Предел прочности при растяжении, *кг/см²*	120—160	220—280	270—340
Относительное удлинение при разрыве, %	150—600	200—900	100—700
Теплопроводность, *кал/сек·см·град*	0,0007	0,001	0,001
Уд. теплоемкость при 25°, *кал/г·град*	0,50—0,68	0,50—0,68	0,50—0,68
Коэфф. объемного расширения от 0 до 50°	0,00067	0,0004(20°)	0,0003
Водопоглощение за 30 суток при 20°, %	0,040	0,030—0,040	0,005

П. — очень хороший диэлектрик; электрич. характеристики его одинаковы для полимеров, полученных различными способами:

Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц*	2,1—2,4
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{17}
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$>10^{15}$
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^6 *гц*	$(2—4)\cdot10^{-4}$
Электрич. прочность при переменном токе на пластинах толщиной 1 *мм*, *кв/мм*	>40

П. обладает высокой стойкостью к различным агрессивным средам (к-там, щелочам, р-рам солей и различным органич. жидкостям) и не растворяется на холоду в органич. растворителях. Однако при повышенных темп-рах он набухает и даже растворяется в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде и др. П. хорошо окрашивается в массе в различные цвета.

В процессе эксплуатации при воздействии тепла, ультрафиолетовых лучей, кислорода воздуха происходит старение П., к-рое выражается в постепенном ухудшении физико-механич. и диэлектрич. свойств (см. *Старение полимеров*). Чтобы избежать этого, полимер стабилизируют, т. е. вводят вещества, препятствующие старению, такие, как сажа, различные алкилфенолы и ароматич. амины (см. *Стабилизация полимеров*). П. можно перерабатывать всеми известными для пластмасс методами (см. *Пластических масс переработка*).

П. применяют в качестве электроизоляционных оболочек всевозможных кабелей, в том числе подводных, как защитный материал в агрессивных средах, упаковочный пленочный материал, для изготовления небьющейся посуды и т. д. П. (чаще всего низкого давления) используют в производстве волокна, отличающегося от других волокон повышенной химич. стойкостью. Благодаря ориентации волокон в процессе их формования полимер приобретает повышенную прочность, сохраняя эластичность до —100°. Недостаток полиэтиленового волокна—меньшая, чем у *полиамидных волокон*, эластичность при 20° и низкая темп-ра размягчения.

П. может применяться в смеси с неорганич. наполнителями — коротким асбестовым волокном, атомитом, бентонитовыми глинами, диатомовой землей, стекловолокном, силикатами, двуокисью титана, литопоном и др. Смешение производится в пластосмесителе при 130—150°.

Диэлектрич. свойства *поропласта* на основе П. выше, чем у обычного П. Поэтому его применение позволяет снизить диэлектрические потери в электроизоляции, уменьшить габариты кабелей и их стоимость. Пористый П. — хороший тепло- и звукоизолятор.

П. хорошо совмещается с *полиизобутиленом*; промышленность выпускает большое количество различных композиций из этих полимеров.

Лит.: Шифрина В. С., Самосатский Н. Н., Полиэтилен. (Получение и свойства), 3 изд., Л., 1961; их же, Полиэтилен. Переработка и применение, Л., 1961; Полиэтилен низкого давления, под ред. Н. М. Егорова, 2 изд., Л., 1960; Полиэтилен и другие полиолефины, пер. с англ. и нем., М., 1964; Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Полиолефины — новые синтетические материалы, М., 1958; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964.

С. В. Шуцкий.

ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — гетероцепной простой полиэфир $[-OCH_2CH_2-]_n$. Низкомолекулярные полимеры (мол. в. 200—600) — жидкости, легко растворяющиеся в воде. С увеличением мол. веса растворимость П. в воде уменьшается, а твердость и темп-ра плавления увеличиваются. Высокомолекулярные полимеры — воскообразные продукты с т. пл. 55—65°; в воде образуют лишь дисперсии. П. свойственна ярковыраженная кристаллич. структура. Основным методом получения П. является полимеризация окиси этилена в присутствии различных катализаторов (щелочей, катализаторов Фриделя — Крафтса, углекислых солей стронция и бария, триалкильных соединений алюминия и др.). Применяют П. в качестве эмульгаторов и загустителей, добавок к нитроцеллюлозе (для повышения светостойкости), для пропитки древесины и кожи, в качестве добавок к смолам и клеям с целью повышения их клеящей способности и т. д.

Лит.: Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Л., 1962; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964.
С. В. Виноградова.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ — гетероцепный сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля $(-OC\langle\underset{=}{\bigcirc}\rangle COOCH_2CH_2O)_n$. Кристаллич. П. — твердый белый или светло-кремовый непрозрачный продукт. Расплав полимера при быстром охлаждении образует твердый прозрачный П., кристаллизующийся выше 80°. П. устойчив в таких растворителях, как этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, ледяная уксусная кислота; разрушается в щелочах и конц. р-рах аммиака; растворяется в фенолах и их хлорзамещенных, трифторуксусной к-те. П. устойчив к действию моли и микроорганизмов, почти непроницаем для таких газов, как кислород и азот. Между характеристич. вязкостью П. в смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 1) и его мол. весом существует зависимость: $[\eta] = 2{,}1\cdot10^{-4}\,M^{0{,}82}$. Ниже приведены нек-рые физич. свойства П.:

Плотность:	
аморфного полимера	1,33
кристаллич. полимера	1,455
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	~1700
Относительное удлинение при разрыве, %	70
Модуль упругости, *кг/см²*	35200
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	90
Водопоглощение за 1 неделю при 25°, вес. %	0,5
Т. пл., °С	265
Показатель преломления	1,574 (25°); 2,48 (2°)
Уд. теплоемкость, *кал/г·град*	0,315(25°) 0,476(200°)
Диэлектрич. проницаемость	3,1—3,2(25°)
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,003
Уд. объемное сопротивление, *ом·см*	$1\cdot10^{17}$(25°)
Электрич. прочность, *кв/мм*	180

Основной метод получения П. — взаимодействие диметилтерефталата с этиленгликолем (обычно на 1 моль диметилтерефталата берут более 2 молей этиленгликоля). *Поликонденсацию* проводят в расплаве при повышенной темп-ре в присутствии катализатора (гидроокиси щелочных металлов, алкоголяты, борат цинка, окись свинца, трехокись сурьмы, алюминат натрия или лития и др.) в атмосфере инертного газа. На второй стадии процесса реакционную смесь обычно прогревают (280°) в вакууме (остаточное давление 1—2 *мм рт. ст.*) в течение нескольких часов. П. можно получить также поликонденсацией ди-(β-оксиэтил)-терефталата, смешанного алкилоксиэтилового эфира терефталевой к-ты, терефталата натрия и дихлорэтана, хлорангидрида терефталевой к-ты и этиленгликоля, терефталевой к-ты и этиленкарбоната.

Из П. изготовляют пленки, известные под названием лавсан (СССР) и майлар (США), волокно (см. *Полиэфирные волокна*), радиодетали, различное химич. оборудование и др.

Лит.: Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957; Amborski L. E., Flierl D. W., Industr. and Engng. Chem., 1953, 45, № 10, 2294; Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки, 3); Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 7). *С. В. Виноградова.*

ПОЛИЭФИРАКРИЛАТЫ — олигомерные эфиры с концевыми акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми и др.) группами. П. получают в пром-сти по одностадийному методу, разработанному в 1947—1948 в Советском Союзе А. А. Берлиным с сотр. и получившему название «конденсационная теломеризация». Метод основан на введении в *поликонденсацию* наряду с ди- или полифункциональными реагентами (спиртами и карбоновыми к-тами) регуляторов роста цепи — «телогенов». Последние содержат группу, принимающую участие в конденсации, и полимеризационноспособную группу (напр., акриловую или метакриловую), не участвующую в процессе. Ниже представлена принципиальная схема конденсационной теломеризации для дифункциональных реагентов:

$$n\mathrm{HOOCQCOOH}+(n+1)\mathrm{HOQ'OH}+2n\mathrm{H_2C{=}\overset{X}{\overset{|}{C}}{-}COOH}\rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \mathrm{H_2C{=}\overset{X}{\overset{|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OQ'O{-}}\left[\mathrm{{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Q{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OQ'O{-}}\right]_n\mathrm{{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{X}{\overset{|}{C}}{=}CH_2}+$$

$$+2\,(n+1)\,\mathrm{H_2O}$$

где Q и Q' — алкильные или арильные двухвалентные радикалы; X — H, CH_3, галоген, CN. Процесс осуществляется в среде инертных растворителей (ароматич. углеводороды, хлорпроизводные ароматич. или алифатических углеводородов) при 80—140° и интенсивном перемешивании. Для предупреждения гомополимеризации телогена и образующегося олигоэфира в реакционную смесь вводят ингибиторы (гидрохинон, бензохинон, CuCl и др.).

Реакцию можно проводить также на границе раздела двух фаз: р-ра хлорангидрида двух- и моноосновной к-т в гидрофобном растворителе (бензол, толуол, CCl_4 и др.) и водного р-ра дифенола или гликоля (т. н. «межфазная поликонденсация»).

Средняя степень полимеризации П. определяется соотношением $\bar{n} = 2[L]/[B]$, где $[L]$ и $[B]$ — число молей соответственно двух- и одноосновной к-т.

Исходными соединениями для синтеза служат: 1) гликоли, полиолы или двухатомные фенолы (моно-, ди- и триэтиленгликоли, 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, триметилолпропан, глицерин, пентаэритрит, ксилит и др.) и 2) алифатич. дикарбоновые насыщенные к-ты с числом метиленовых групп в цепи от 2 до 8, а также ароматич. двухосновные к-ты и их ангидриды (изо- и терефталевая к-ты, фталевый ангидрид и др.). В качестве телогена наиболее часто применяют метакриловую и акриловую к-ты, а для получения П. со специальными свойствами — галогензамещенные акриловой к-ты. Катализатором служит серная к-та, а также органич. сульфокислоты (бензолсульфокислота, *п*-толуолсульфокислота и др.).

О завершении процесса судят по прекращению выделения воды, к-рую выводят из сферы реакции методом азеотропной отгонки. Р-р образовавшегося П. нейтрализуют, промывают до нейтральной реакции, сушат сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняют. П. могут быть очищены адсорбционным методом с применением в качестве адсорбента активированной нагреванием до 400—450° Al_2O_3.

Строение и свойства П. зависят от следующих факторов: 1) строения исходных двухосновных кислот и гликолей или полиатомных спиртов; 2) числа функциональных групп гидроксил- и карбоксилсодержащих реагентов; 3) соотношения исходных реагентов; 4) природы телогенов. Варьируя эти факторы, можно получать П. с заданными строением и размером олигоэфирного блока, а также типом концевых полимеризационноспособных групп.

В случае применения при конденсационной теломеризации бифункциональных компонентов образуются олигоэфиры линейного строения, а при использовании три- или полифункциональных соединений — олигомеры разветвленной структуры. В *макромолекулах* П. отсутствуют свободные гидроксильные и карбоксильные группы, наличие к-рых способствует протеканию деструктивных процессов в отвержденных продуктах. Кислотные числа П., не подвергавшихся очистке, не превышают 1—3, а нек-рых промышленных марок достигают 5—8.

П.— бесцветные прозрачные с очень низкой летучестью жидкости различной вязкости (от 50 до 800 *сст*) или твердые белые кристаллич. продукты; мол. в. 300—5000, d_4^{20} 1,08—1,30 *г/см*³, n_D^{20} 1,4600—1,5480.

П. на основе себациновой к-ты и различных гликолей — легкоплавкие, кристаллич. продукты (т. пл. 33—40°). Темп-ра плавления олигоэфиров значительно повышается (до 150—180°) при использовании в качестве исходных соединений ароматич. дикарбоновых к-т с карбоксильными группами в мета- или параположениях и дифенолов. П., полученные в промышленных условиях, имеют окраску от светло-желтой до темно-коричневой (в зависимости от количества присутствующих в них смолообразных продуктов и остатков ингибитора — гидрохинона).

Большинство П. со степенью поликонденсации < 4 хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эфире, ароматич. углеводородах, хлорбензоле, тетрагидрофуране, дихлорэтане, хлороформе и др. органич. растворителях, а также в мономерах винилового и аллилового типа; не растворяются в воде. Свойства наиболее распространенных марок П. представлены в таблице.

П.— многофункциональные соединения и поэтому полимеризуются и сополимеризуются с образованием неплавких и нерастворимых полимеров трехмерной структуры. *Отверждение* П. в условиях переработки их в изделия обычно проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации при атмосферном давлении в отсутствии летучих непредельных мономеров. При этом не образуются побочные продукты и объем реакционной смеси изменяется незначительно.

Марка	Мол. вес	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Молекулярная рефракция	Эфирное число	Бромное число	Вязкость при 20° *сст*
МГФ-9 . .	520	1,165	1,4891	140,50	393,3	60,0	100—150
ТМГФ-11	591	1,180	1,4890	143,3	550,0	72,0	3000—5000
МДФ-2 . .	714	1,2130	1,5150	177,5	466,5	43,2	800—900

Примечание. Скорость полимеризации приведенных марок П. при 100° с перекисью бензоила (1%) составляет 1—3 мин.

Отверждение инициируется нагреванием (50—120°) в присутствии перекисных соединений (перекись бензоила, дициклогексилпероксидикарбонат и др.). Для отверждения при комнатных темп-рах («холодное отверждение») применяют бинарные инициирующие системы (перекись бензоила + диметиланилин; гидроперекись кумола + нафтенаты или линолеаты кобальта и др.). Для отверждения олигоэфиров, содержащих тиогруппы, используют инициаторы неперекисного типа, напр. динитрил азодиизомасляной к-ты. Отверждение П. может быть также инициировано светом, излучением с высокой энергией (γ-лучи, быстрые электроны) и катализаторами ионной (особенно катионной) полимеризации.

Способность П. к гомополимеризации обусловливает возможность образования трехмерной «сетки» из заранее сформированных блоков — олигомерных молекул с заданными химич. структурой и комплексом химич. и физич. свойств.

Спецификой переработки П., так же как и ряда других типов полимеризационноспособных олигомеров, является совмещение процессов полимеризации и изготовления изделий. В связи с этим особенно важно создание оптимальных технологич. режимов отверждения.

Скорость трехмерной полимеризации П. наряду с химическими факторами определяется физическими свойствами олигомерных цепей (длина, форма, гибкость и т. д.).

П. сополимеризуются с полиэфирмалеинатами, непредельными кремнийорганич. соединениями, эпоксидными и глифталевыми смолами, эфирами целлюлозы, поливинилхлоридом, полиметакрилатами и с другими олигомерами и высокополимерами, образуя материалы с комплексом ценных эксплуатационных свойств. Отверждение П., введенных в те или иные высокополимеры, приводит к образованию трехмерных привитых, или клатратных («змейка в клетке»), полимеров, к-рые сочетают свойства, присущие *высокомолекулярному соединению* и сетчатому полимеру П.

П. применяют в композициях связующих при изготовлении *стеклопластиков*, клеев для склеивания металлов и неметаллич. материалов, высококачественных защитных, отделочных и электроизоляционных покрытий, электроизоляционных компаундов, литьевых пластмасс, выравнивающих паст для поврежденных металлич. поверхностей и пр.

Лит.: Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Хим. пром-сть, 1962, № 12, 12; и х же, Полиэфиракрилаты, М., 1965 (в печати). *Т. Я. Кефели.*

ПОЛИЭФИРМАЛЕИНАТЫ — см. *Полиэфиры малеиновой кислоты.*

ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА — синтетич. волокна из полимеров со сложноэфирными связями в основной цепи.

Лавсан (терилен — Англия, дакрон — США) получают методом прядения из расплава *полиэтилентерефталата* с последующей горячей вытяжкой в 4—4,5 раза. Ассортимент: 1) штапельное волокно (прочность при разрыве 30—40 *ркм*, разрывное удлинение до 50%, метрич. номера от 1500 до 6000); применяют в смеси с хлопком, шерстью и др. волокнами для изготовления тканей, трикотажных и вязаных изделий; в чистом виде его используют для произ-ва фильтров, войлока и технич. сукон; 2) шелк средней прочности (прочность при разрыве 40—50 *ркм*, разрывное удлинение 15—25%, метрич. номера от 60 до 360); применяют для изготовления тканей, тюля, швейных ниток, электроизоляции; 3) шелк высокой прочности (прочность 54—80 *ркм*, удлинение 7,5—12,5%, метрич. номера от 9 до 72); применяют для изготовления белтингов (приводные ремни, транспортерные ленты), автокорда (гл. обр. для шин легковых автомобилей), канатов, фильтровальных и парусных тканей, брезентов, рыболовных сетей, пожарных рукавов.

Свойства волокна: плотн. 1,38 *г/см*³, модуль упругости от 500 до 1600 *кг/мм*², рабочая темп-ра до 175°, эластично до темп-ры —60°, устойчиво к сминанию, истиранию, воздействию света, кислот, окислителей и восстановителей, обладает хорошими электроизоляционными качествами, мало устойчиво к действию горячих и конц. р-ров щелочей. Идентификация: не растворяется и не усаживается в течение 1 мин. в 90%-ной фосфорной к-те при темп-ре кипения. Окрашивается в массе (гл. обр. в черный цвет) и при 95—100° в присутствии «переносчиков» (*о*-оксидифенил и др.) или без них под давлением 1—2 *ат* дисперсионными красителями.

Кодель производят в США формованием из продукта конденсации гидроксилиленгликоля и терефталевой к-ты; т. пл. 290—295°. Основной ассортимент: штапельное волокно метрич. номеров 3000 и 6000. Волокно отличается устойчивостью к пиллингу; по термостойкости близко к лавсану.

Сополиэфирные волокна на основе полиэтилентерефталата: лавсан-С (СССР) с добавкой адипино-

вой к-ты, прочность 60—80 *ркм*; викрон (США) и изотесил (ЧССР) с добавкой до 10% изофталевой к-ты, хорошо окрашивается, имеет меньшую эластичность, чем лавсан; дакрон 64 (США) с добавкой 1—2% сульфоизофталевой или других сульфокислот, окрашивается основными красителями.

Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958; Петухов Б. В., Полиэфирное волокно, М., 1960. *Б. В. Петухов.*

ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ — полимеры, в которых звенья низкомолекулярных гетероцепных полиэфиров соединены друг с другом диизоцианатами.

Для получения П. расплавленный полиэфир мол. веса 2500—5000 обрабатывают диизоцианатом, взятым в избытке, в течение 30 мин. при 85°. При этом между полиэфирными цепями образуются уретановые мостики; мол. вес П. достигает 15 000. При последующей обработке полимера водой, гликолями или диаминами мол. вес П. возрастает до 30 000. Концевые изоцианатные группы одной цепи реагируют с активным атомом водорода уретановой или мочевинной группы другой цепи, что приводит к сшиванию П.

При получении П. применяют гл. обр. продукты поликонденсации адипиновой к-ты с двух- и трехатомными спиртами, имеющие на концах гидроксильные группы, и смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов. Чтобы повысить степень сшивания П., в нек-рых случаях применяют триизоцианаты, напр. три-(*п*-изоцианатфенил)метан. *Пенопласты*, каучуки, клеи и покрытия на основе П. наз. полиуретановыми. О способах получения и свойствах этих продуктов см. *Полиуретаны*.

Лит. см. при ст. *Полиуретаны*. *Ю. А. Пуринсон.*

ПОЛИЭФИРЫ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ (полималеинаты, неточное название — полиэфирмалеинаты) — получают поликонденсацией гликолей с малеиновой к-той (или ее ангидридом) в атмосфере инертного газа в расплаве (170—230°) или в растворителях, образующих с выделяющейся водой азеотропные смеси:

$$nHOQOH + nHOOCCH{=}CHCOOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H-(-OQOOCCH{=}CHCO-)_n-OH + (2n-1)\,H_2O$$

где Q — остаток гликоля. Иногда для ускорения реакции применяют катализаторы, напр. *п*-толуолсульфокислоту. Синтез завершают, когда *кислотное число* достигает 25—50; продукт стабилизируют ингибитором (фенолы, хиноны и т. д.), к-рый берут в количестве 0,01—0,03% от П. м. к.

В качестве двухатомных спиртов используют этилен-, диэтилен- и 1,2-пропиленгликоли, а для получения олигомеров со специальными свойствами — дихлоргидрин пентаэритрита, продукты присоединения окисей олефинов к дифенилолпропану и др. Ненасыщенные П. м. к. могут быть модифицированы частичной заменой непредельной к-ты на предельные алифатич., циклоалифатич. или ароматич. двухосновные к-ты, напр. адипиновую, себациновую, фталевую, тетрахлорфталевую, дифеновую и др.

Полиэфиры фумаровой к-ты (полифумараты) получают при ее поликонденсации с гликолями; такие полиэфиры образуются также и при получении П. м. к., так как в условиях процесса малеиновая к-та частично изомеризуется в фумаровую. Степень изомеризации зависит от темп-ры и продолжительности поликонденсации и может достигать 90—95%. По физич. и химич. свойствам, областям применения, методам синтеза и переработки полифумараты во многом сходны с П. м. к. Полифумараты имеют бо́льшую склонность к кристаллизации и более высокую темп-ру размягчения и реакционную способность при сополимеризации с различными мономерами, напр. со *стиролом*. Кроме того, продукты отверждения полифумаратов обладают обычно повышенными теплостойкостью и механич. прочностью; исключение составляют сополимеры на основе П. м. к. с высоким содержанием двойных связей.

Иногда для улучшения совместимости П. м. к. с мономерами и повышения водостойкости и химич. стойкости сополимеров в реакционную смесь вводят монофункциональные спирты и к-ты, к-рые этерифицируют часть концевых карбоксильных и гидроксильных групп.

П. м. к., в зависимости от химич. состава, строения и мол. веса, представляют собой высоковязкие жидкие или твердые продукты лимонно-желтого или янтарного цвета; плотн. 1,1—1,5 *г/см*³; мол. в. 700—5000. Промышленные П. м. к. чаще всего аморфны; нек-рые ненасыщенные *олигомеры*, содержащие в макромолекулах остатки этиленгликоля и нек-рых дикарбоновых к-т, напр. изофталевой и терефталевой, к-рые используют для модифицирования П. м. к., склонны к кристаллизации. Темп-ры размягчения твердых П. м. к. достигают 100—130°, повышаясь при увеличении степени *поликонденсации* олигомеров. П. м. к. растворяются в кетонах, эфирах, хлорированных углеводородах и многих мономерах винилового и аллилового типа.

Благодаря наличию двойных связей П.м.к. способны к гомополимеризации и сополимеризации с различными мономерами и реакционноспособными олигомерами. В результате образуются неплавкие и нерастворимые полимеры пространственной структуры. Обычно П. м. к. применяют в виде р-ров в мономерах, чаще всего в стироле (иногда используют также винилтолуол, метилметакрилат, диаллилфталат и др.). Такие р-ры известны под названием ненасыщенных полиэфирных смол. Свойства нек-рых отечественных марок этих смол приведены в табл. 1

П. м. к. применяют в виде р-ров в мономере, гл. обр. как связующие для армированных пластиков, в частности *стеклопластиков*; кроме того, они находят применение при изготовлении высококачественных лаков, клеев, заливочных и шпатлевочных составов, пластобетона и др. материалов. Ненасыщенные полиэфирные смолы получили широкое распространение в связи с их дешевизной, отличными технологич. свойствами, высокой адгезией к наполнителям и хорошими механич. и электроизоляционными свойствами. Их *отверждение*, т. е. сополимеризация ненасыщенного олигоэфира с мономером, протекает без выделения побочных продуктов, обычно в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (чаще всего органич. перекисей и гидроперекисей) при комнатной или повышенных темп-рах. В первом случае необходимо также присутствие ускорителя (активатора), обеспечивающего распад инициатора с образованием свободных радикалов. Наиболее широко распространены следующие инициирующие системы, используемые при комнатной и умеренно повышенных темп-рах:

Таблица 1

Свойства	ПН-1	ПН-3	ПН-62	ПН-69
Плотность при 20°, *г/см*³	1,13—1,16	1,14—1,17	1,25—1,26	1,10—1,12
Показатель преломления, n_D^{20}	1,535—1,536	1,517—1,518	1,493—1,494	1,507—1,511
Вязкость при 20°, спуаз	500—700	700—1200	900—1300	75—225
Кислотное число	23—30	20—32	15—20	20—30
Содержание стирола, %	32—34	29—31	0	30—36
Срок хранения при 20° в затемненном помещении, месяцы	⩾6	⩾6	⩾6	⩾4—6

Таблица 2

Свойства	ПН-1	ПН-3	ПН-62	ПН-69
Плотность при 20°, *г/см³*	1,21—1,28	1,21—1,25	1,32—1,35	1,18—1,21
Предел прочности при изгибе, *кг/см²*	825—1100	750—1250	400—700	—
Модуль упругости при изгибе, *кг/см²*	20000—28000	23000—30000	30000—32000	—
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²*	14—18	10—15	19—23	—
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	8—12	4—8	3—5	55—100
Теплостойкость по Вика, °С	100	170	185	—
Водопоглощение за 24 час., %	0,07—0,15	0,10—0,22	0,10—0,11	0,47—0,64
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 *гц*	4,4—4,5	4,0—4,2	—	4,8—5,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^6 *гц*	0,022—0,025	0,012—0,022	—	0,042—0,043
Уд. поверхностное сопротивление, *ом*	$(0,3\div0,7)\cdot10^{14}$	$(1,0\div1,2)\cdot10^{16}$	—	$4\cdot10^{13}$—$2,0\cdot10^{14}$
Уд. объемное сопротивление, *ом·см*	$(0,9\div1,3)\cdot10^{14}$	$(4,0\div6,0)\cdot10^{15}$	—	$6\cdot10^{11}$—$1\cdot10^{12}$
Электрич. прочность, *кв/мм*	13,2—19,0	—	—	16,6—18,4

перекись метилэтилкетона или циклогексанона + нафтенат кобальта, гидроперекись изопропилбензола + нафтенат кобальта и перекись бензоила + диметиланилин. При 20° через 20—60 час. после введения инициирующей системы получают прочное, пригодное к эксплуатации изделие, однако в этих условиях отверждение продолжается еще 2—3 недели; процесс может быть ускорен термич. обработкой при 80—120° в течение 3—6 час. В зависимости от свойств отвержденных *продуктов различают смолы: общего назначения* (ПН-1 и ПН-2), с повышенной теплостойкостью (ПН-3 и ПН-4), со специальными оптич. свойствами (ПНМ-8), самозатухающие (ПН-6, ПН-7, ПН-62, ПН-1С, ПН-3С), с повышенной ударной прочностью (ПН-69) и т. д. Нек-рые данные об отвержденных ненасыщенных полиэфирных смолах на основе П. приводятся в табл. 2.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Bjorksten J. [a. o.], Polyesters and their applications, N. Y.—L., 1956; Ли П. З., Михайлова З. В., Седов Л. Н., Вестник техн. и экон. информ., 1961, № 11, 51. *Л. Н. Седов.*

ПОЛИЭФИРЫ ПРОСТЫЕ гетероцепные — *высокомолекулярные соединения*, содержащие в основной цепи *макромолекулы* простую эфирную связь. Свободные концевые гидроксильные группы П. п. способны реагировать с различными кислотными агентами (бензолсульфохлоридом, хлористым ацетилом, уксусным ангидридом и др.), спиртами (напр., с метанолом в присутствии следов серной к-ты), альдегидами, изоцианатами и др. При повышенной темп-ре П. п. подвергаются деструкции, к-рая ускоряется в присутствии веществ кислого характера.

Основные методы получения П. п.:

Полимеризация неустойчивых окисей алкиленов:

$$n\ \underset{O}{H_2C-CH_2} \longrightarrow (-CH_2CH_2O-)_n$$

Полимеризация альдегидов:

$$nH_2C=O \longrightarrow (-CH_2O-)_n$$

Отщепление воды от многоатомных спиртов:

$$nHOCH_2CH_2OH \longrightarrow (-OCH_2CH_2-)_n+nH_2O$$

Взаимодействие альдегидов с двухатомными спиртами:

$$nH_2C=O+nHOQOH \longrightarrow (-CH_2OQO-)_n+nH_2O$$

Взаимодействие эпихлоргидрина или дихлоргидрина с многоатомными спиртами или фенолами:

$$nHOQOH+nCl-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2} \longrightarrow nHOQO-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left(-OQO-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\right)_n$$

Наибольший интерес из П. п. представляют *полиоксиметилен, пентон, смолы эпоксидные.* Их используют в производстве конструкционных материалов, как пленкообразующие вещества, эмульгаторы, диэлектрики и т. д.

Лит.: Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки, 3); Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 7); Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, пер. с нем., Л., 1962. *С. В. Виноградова.*

ПОЛИЭФИРЫ СЛОЖНЫЕ гетероцепные — *высокомолекулярные соединения* общей формулы $[-OQOOCQ'CO-]_n$, где Q и Q′ — двухвалентные радикалы. К П. с. относятся такие природные соединения, как нуклеиновые к-ты, даммар, шеллак, акароид, янтарь и др. П. с. могут быть получены:

1) *Поликонденсацией* соединений, способных образовывать сложноэфирные связи:

$$nHOQOH+nHOOCQ'COOH \longrightarrow [-OQOOCQ'CO-]_n+2nH_2O$$

$$nHOQCOOH \longrightarrow (-OQCO-)_n+nH_2O$$

$$nHO(CH_2)_2OOCQCOO(CH_2)_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [-O(CH_2)_2OOCQCO-]_n+nHO(CH_2)_2OH$$

При использовании бифункциональных соединений получаются линейные П. с.; взаимодействие соединений, функциональность к-рых больше двух, приводит к образованию П. с. разветвленного или трехмерного строения.

В поликонденсацию, помимо многоатомных спиртов и карбоновых к-т, могут вступать их производные (эфиры, ангидриды, хлорангидриды, алкоголяты и др.).

2) Гидролитич. *полимеризацией* циклич. эфиров:

$$n\ \underset{O}{Q-CO} \longrightarrow (-OQCO-)_n$$

3) *Полимеризацией* ненасыщенных эфиров по радикальному механизму:

$$nCH_2=CHCH_2OOCQCOOCH_2CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [-CH_2\underset{|}{CH}CH_2OOCQCOOCH_2\underset{|}{CH}CH_2-]_n$$

Физич. свойства П. с. зависят от их химич. строения, мол. веса и фракционного состава и определяются в основном тремя факторами: степенью упорядоченности *макромолекулы*, межмолекулярными силами и гибкостью полимерной цепи. Большинство кристаллич. алифатич. П. с. имеет т. пл. ниже 100°. П. с. четночленных дикарбоновых к-т обладают более высокими темп-рами плавления и меньшей растворимостью, чем П. с. соседних дикарбоновых к-т с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Последние способны образовывать волокно при более высоком мол. весе, чем П. с. на основе четночленных компонентов. Влияние «фактора четности» падает с увеличением числа метиленовых групп в молекуле дикарбоновой к-ты. Введение в молекулу гликоля или дикарбоновой к-ты боковых алкильных заместителей (напр., метильной группы) приводит к значительному уменьшению темп-ры размягчения П. с. и к уменьшению их способности к кристаллизации. Темп-ра размягчения алифатич. П. с. значительно уменьшается и при введении в исходный гликоль простой эфирной связи. Так, многие алифатич. П. с. на основе пропиленгликоля, бутандиола-1,3, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля,

β-метиладипиновой к-ты представляют собой вязкие жидкости с низкими темп-рами стеклования.

Свойства П. с., содержащих в цепи ароматич. звенья, сильно зависят от строения исходного ароматич. компонента. Наибольшей темп-рой плавления, кристалличностью и наименьшей растворимостью обладают П. с. на основе ароматич. компонентов, содержащих функциональные группы в бензольном ядре в пара-положении (напр., темп-ра плавления *полиэтилентерефталата* ~265°, полиэтиленизофталата ~103°, полиэтиленфталата ~63° и т. д.). Большинство П. с. на основе ароматич. дикарбоновых к-т, содержащих карбоксильные группы в мета- и орто-положениях, представляют собой аморфные продукты. Уменьшение в исходном ароматич. компоненте количества бензольных ядер, включение алифатич. звеньев между ядрами или между ядром и функциональными группами, а также использование гидроароматич. исходных соединений (напр., гексагидротерефталевой к-ты, хинита) приводит к уменьшению темп-ры размягчения П. с. Наиболее высокими темп-рами размягчения обладают *полиарилаты*.

Алифатич. П. с. обычно растворимы в хлороформе, бензоле, тетрагидрофуране, дихлорэтане и нерастворимы в петролейном и серном эфире, этиловом спирте. П. с. ароматич. дикарбоновых к-т и алифатич. гликолей хорошо растворимы лишь при нагревании в фенолах, смеси фенола с тетрахлорэтаном, нитробензоле.

Способность П. с. к пленко- и волокнообразованию определяется их строением и мол. весом. Так, способность к волокнообразованию у полиэтилентерефталата проявляется при мол. весе, равном ~ 13 000, у полигексаметиленсебацината — при 24 000 и т. д. Для получения волокна необходим полимер с более высоким мол. весом, чем для произ-ва пленок (напр., в случае алифатич. П. с. на 2000—5000). Для многих П. с. характерна значительная текучесть под нагрузкой, что используют для холодной вытяжки *полиэфирных волокон* и пленок. П. с. — диэлектрики.

П. с. с большей или меньшей легкостью вступают во все реакции, свойственные низкомолекулярным сложным эфирам (гидролиз, ацидолиз, алкоголиз и др.) и приводящие к разрыву сложноэфирной связи и деструкции полимера. П. с., содержащие COOH-группы, могут давать соли металлов; полимеры с OH-группами реагируют с диизоцианатами, образуя *полиэфируретаны*, взаимодействуют с уксусным ангидридом и т. п. Линейные П. с., содержащие в цепи двойные связи, способны образовывать разветвленные и трехмерные структуры. При высоких темп-рах П. с. окисляются кислородом воздуха. Наибольшей термич. стойкостью обладают П. с. двухатомных фенолов (см. *Полиарилаты*).

Из огромного числа синтетич. П. с. наибольший интерес представляют: *смолы алкидные*, *полиэтилентерефталат*, *полиарилаты*, *поликарбонаты*, *полиэфируретаны*, ненасыщенные П. с. (*полиэфиракрилаты*, *полиэфиры малеиновой кислоты* и др.).

Области применения П. с. разнообразны. Алкидные смолы используют в качестве *пленкообразующих веществ* в лакокрасочной пром-сти. Из полиэтилентерефталата и сополимеров на его основе изготовляют прочное синтетич. волокно. П. с. (напр., полиэтилентерефталат, поликарбонат на основе дифенилолпропана) успешно применяют в электро- и радиотехнике для изготовления высококачественных электроизоляционных материалов. Ненасыщенные П. с. широко используют в качестве связующих в произ-ве стеклопластиков и других видов армированных материалов. На основе П. с. изготовляют различные литые изделия, находящие применение в качестве конструкционных материалов в различных областях техники. Низкоплавкие алифатич. П. с. применяют для пластификации полимеров, для произ-ва каучуков, *пенопластов* и т. д.

Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, М., 1958; Bjorksten J. [a. o.], Polyesters and their application, N. Y.—L., 1956; Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957; Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, М.—Л., 1953; Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1, кн. 2, М., 1959 (Итоги науки. Хим. науки, 3); Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения, М., 1961 (Итоги науки. Хим. науки, 7).

С. В. Виноградова.

ПОЛОНИЙ (Polonium) Po — радиоактивный химич. элемент VI гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 84. Известны 24 изотопа и ядерных изомера П. с массовыми числами от 196 до 218 (см. цветную вклейку в ст. *Изотопы*) как природных, так и полученных искусственно. Природным изотопам П. (как и изотопам др. радиоэлементов) даны специальные знаки и названия по их месту в радиоактивных рядах: Po^{210} (RaF), Po^{211} (AcC′), Po^{212} (ThC′), Po^{214} (RaC′), Po^{215} (AcA), Po^{216} (ThA) и Po^{218} (RaA).

Наибольшее практич. значение имеет природный изотоп Po^{210} ($T_{1/2}$ = 138,401 дня), образующийся в радиоактивном ряду урана. Это объясняется легкостью его получения в чистом состоянии, продолжительностью жизни, отсутствием радиоактивных продуктов распада, интенсивностью и чистотой его излучения (Po^{210} — чистый α-излучатель). Изотоп Po^{210} может быть выделен из урановых руд как побочный продукт при добывании радия. Равновесное отношение урана к полонию составляет $1{,}9 \cdot 10^{10}$; в равновесии с 1 *г* радия находится 0,2 *мг* П. Однако извлечение П. из радия связано с опасностью подвергнуться облучению, что наряду с высокой стоимостью работ не позволяет широко использовать радий для этой цели. Обычно Po^{210} получают из долгоживущего радиоактивного изотопа свинца Pb^{210} ($T_{1/2}$ = =23,3 года), в свою очередь образующегося при распаде радона: $RaD(Pb^{210}) \xrightarrow{\beta^-} RaE(Bi^{210}) \xrightarrow{\beta^-} RaF(Po^{210})$. Получаемые при этом образцы полония составляют 10^{-10}—10^{-6} *г* (о химич. извлечении образующегося Po^{210} см. ниже). В миллиграммовых количествах Po^{210} получают искусственно облучением висмута нейтронами: $Bi^{209}(n,\gamma)Bi^{210} \xrightarrow[5{,}013\ \text{дней}]{\beta^-} Po^{210}$.

Наиболее долгоживущим изотопом П. является искусственно-радиоактивный Po^{209}, к-рый получают при бомбардировке висмута протонами на циклотроне: Bi^{209} (p, n) Po^{209}; однако при этом образуется больше Pb^{209} ($T_{1/2}$ = 3,3 часа), чем Po^{209}, что сильно затрудняет использование последнего в исследовательских целях.

П. (изотоп Po^{210}) был открыт в 1898 супругами М. и П. Кюри и назван в честь родины М. Кюри — Польши. М. Кюри предположила, что повышенная радиоактивность нек-рых образцов урановой смоляной руды обусловлена присутствием в руде других, еще неизвестных радиоактивных веществ. Это подтвердилось, и из урановой руды сначала был выделен новый элемент, концентрирующийся в соединениях висмута, — П., а затем элемент, сходный с барием,— радий.

Физические и химические свойства. Элементарный П. — металл серебристо-белого цвета, имеет 2 аллотропные модификации: низкотемпературная α-форма с кубич. решеткой и высокотемпературная β-форма с ромбоэдрич. решеткой; фазовый переход наблюдается при 36°. При комнатной темп-ре свежеприготовленные образцы металлич. П. остаются в β-форме благодаря выделению тепла в самом образце при торможении испускаемых П. α-частиц. Атомный диаметр

П. (экстраполированный к нулевому содержанию свинца) равен 3,38 Å; вычисленный ат. объем 22,1—22,5 (Å)^3; плотн. 9,4; т. пл. 254°; т. кип. 962°; теплота парообразования 24,597 ± 0,031 *ккал/моль*. Давление пара П. в интервале 438—745° определяется ур-нием:

$$\lg p = \frac{-5377 \pm 6,7}{T} + 7,2345 \pm 0,0088$$

Термич. коэфф. линейного расширения $2,35 \cdot 10^{-5}$ (при —196° ± 30°). Уд. электросопротивление для α- и β-форм П. при 0° соответственно равно (*мком·см*) 42 ± 10 и 44 ± 10. Изучены рентгеновский и оптич. спектры металлич. П.

Электронная конфигурация атома П. ($6s^2 6p^4$) аналогична конфигурациям селена и теллура. Следовательно, устойчивыми окислительными состояниями П. могут быть: —2, +2, +4 и +6. Наиболее устойчивым из них является Po^{4+}. Металлич. П. медленно растворяется в 2н. HCl, образуя раствор Po(II), к-рый под действием собственного излучения окисляется и переходит в Po(IV). Процесс окисления сложен. Есть предположение, что П. окисляется перекисью водорода, образующейся в растворах под действием α-излучения: $Po^{2+} + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Po^{4+} + 2H_2O$. Металлич. П. легко растворяется в конц. (но не разб.) азотной к-те с выделением окислов азота. С кислородом П. быстро реагирует при нагревании, образуя при 250° двуокись PoO_2. С галогенами при нагревании дает галогениды PoX_4. С водородом и азотом не взаимодействует.

Валентность —2 проявляется в образовании гидрида H_2Po и соответствующих полонидов. H_2Po получают растворением порошкообразного Mg в солянокислом р-ре П.; действием 0,2н. HCl на магниевую фольгу, на к-рую предварительно нанесен П., а также электролизом 0,2н. серной к-ты с применением платинового катода, на к-рый нанесен П. Выходы H_2Po не превышают 0,1%. Полониды свинца PbPo и ртути HgPo — черного цвета, образуются из элементов при 325—350°. Полониды цинка ZnPo, платины $PtPo_2$ и никеля NiPo образуются при осаждении на этих металлах П., возгоняемого в вакууме.

Валентное состояние +2 проявляется в образовании галогенных и нек-рых других солей. Галогениды 2-валентного П. получают термич. разложением соответствующих галогенидов 4-валентного П.; они более устойчивы, чем соответствующие соли 2-валентного теллура, однако соединения П. склонны к саморазложению под действием α-излучения. Сульфид PoS черного цвета осаждается при действии H_2S на р-р $PoCl_4$ в солянокислой среде; растворим в конц. соляной к-те, сернистом аммонии, этиловом спирте, толуоле. Известны также полонийорганич. соединения 2-валентного П., такие, как диметилполоний, дифенилполоний, дипаратолилполоний и диальфанафтилполоний.

Четырехвалентному состоянию П. отвечают двуокись PoO_2, галогениды PoX_4 и др. соли. PoO_2 образуется из элементов при 250°; существует в двух кристаллич. модификациях: высокотемпературная (красная) — тетрагональная и низкотемпературная (желтая) — кубическая. Свежеприготовленные образцы PoO_2 состоят из высокотемпературной формы. Низкотемпературная образуется после выдерживания образца в течение нескольких суток или после сильного охлаждения. PoO_2 разлагается на элементы при нагревании в вакууме до 500° и восстанавливается до металла водородом при 200°. Химич. свойства PoO_2 аналогичны свойствам TeO_2. При взаимодействии PoO_2 с кислотами образуются соли Po(IV). Двуокись П. растворима в воде, соляной к-те, ацетоне и нек-рых др. кетонах. Гидроокись П. вероятной ф-лы $PoO(OH)_2$ получается при добавлении р-ра NH_3 или NaOH к кислому р-ру свежеполученных $PoCl_4$ или $PoBr_4$; трудно растворима в воде и р-рах NaOH, легко растворяется в разб. к-тах.

Изучены галогениды 4-валентного П. Тетрахлорид $PoCl_4$ — твердое в-во ярко-желтого цвета, плавится в атмосфере хлора при 300°; растворяется в соляной к-те, спирте, ацетоне; получается выпариванием р-ра металлич. П. в соляной к-те, нагреванием PoO_2 в парах CCl_4 при 200° и непосредственно из элементов. Тетрабромид $PoBr_4$ — ярко-красное твердое вещество, плавится в атмосфере паров брома ок. 330°, гигроскопичен и при гидролизе образует белое твердое вещество неопределенного состава; растворим в разб. HBr, жидком броме, этиловом спирте, ацетоне; нерастворим в бензоле, хлороформе, CCl_4. Образуется из элементов при 250° и давлении 200 *мм рт. ст.*, а также нагреванием металлич. П. в токе брома или нагреванием PoO_2 в газообразном сухом HBr. Тетраиодид П. PoJ_4 — летучее твердое вещество черного цвета. В воде гидролизуется, слабо растворим в ацетоне и этиловом спирте, нерастворим в соляной, азотной и уксусной к-тах, хлороформе, бензоле, эфире. Образуется из элементов при 40° и давлении 1 *мм рт. ст.*, а также при нагревании PoO_2 в сухом газообразном HJ.

Известны две разновидности сульфата П.: дисульфат $Po(SO_4)_2$ и основной сульфат $2PoO_2 \cdot SO_3$. Гидратированный дисульфат $Po(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ — белого цвета, образуется при обработке $PoCl_4$ или PoO_2 серной к-той (более 0,5н.); при стоянии, нагревании или промывании безводным эфиром дегидратируется. Темно-пурпурная безводная соль $Po(SO_4)_2$ устойчива, разлагается до PoO_2 только выше 550°; растворима в разб. серной и соляной к-тах, нерастворима в ацетоне и этиловом спирте. Основной сульфат $2PoO_2 \cdot SO_3$ белого цвета, получается так же, как дисульфат, но при меньшей концентрации серной к-ты (0,02—0,25 н.) или в результате гидролиза дисульфата; растворяется в соляной и серной к-тах.

Получено большое число комплексных соединений 4-валентного П. общей формулы $Me[PoX_6]$, где Me—K, Rb, Cs, NH_4, X—галоген; гексахлорополониты цезия, рубидия, калия и аммония желтого цвета, изоморфны аналогичным солям Te; получаются при упаривании солянокислых р-ров $PoCl_4$ с соответствующим галогенидом одновалентного металла. Известно большое число полонийорганических соединений типа R_2PoX_2, $RPoX_3$ и R_3PoX, где R — органич. радикал. Их получают как методами обычной химии при использовании изоморфных носителей (в присутствии больших количеств теллура), так и методами радиационно-химич. синтеза — в кристаллах органич. соединений висмута, при β-распаде Bi^{210}. Обнаружение и идентификация органич. соединений Po проводятся методом бумажной хроматографии. Помимо элементоорганич. соединений, 4-валентный П. дает большое число комплексных соединений с органич. растворителями: ацетоном, изопропиловым эфиром, метилизобутилкетоном, трибутилфосфатом и др. Возможность существования валентного состояния П. +6 доказана в работах с микроколичествами П. опытами по соосаждению. Трехокись PoO_3, по-видимому, образуется при анодном окислении следов П.

Получение. Изотоп Po^{210} может быть получен одним из следующих методов. 1) Выделением из солей радия и старых радоновых ампул (см. выше). Сначала извлекают RaD (Pb^{210}), к-рый и выдерживают для накопления П. Для разделения RaD и Po либо проводят анодное выделение П. на платине, либо осаждение PbS сероводородом, а также кристаллизацию бромидов из конц. р-ров HBr (при этом Pb^{210} остается в р-ре, а $PoBr_2$ образует смешанные кристаллы

с $RaBr_2$). 2) Извлечением П. из р-ров, содержащих Pb^{210}, Bi^{210} и Po^{210}. Извлечение может быть проведено путем самопроизвольного выделения П. на менее благородных металлах (напр., на серебре, меди, насыщенной водородом платине); электрохимич. выделением П. на платиновом или золотом катоде с последующей возгонкой П.; осаждением с теллуратом свинца $PbTeO_4$ с последующим отделением П. от теллура восстановлением последнего до элементарного состояния сернистым газом (П. при этом остается в р-ре); возгонкой металлич. П. из смеси сульфидов П. и висмута в вакууме при 700° (П. возгоняется первым и улавливается на платине или палладии); экстракцией органич. растворителями (из солянокислой среды П. экстрагируется ацетилацетоном, метилизобутилкетоном, р-ром трибутилфосфата в дибутиловом эфире, дитизоном). Для выделения П. из смеси RaD—RaE—RaF с успехом применяют также методы ионного обмена и бумажной хроматографии.

В миллиграммовых количествах металлич. П. получается возгонкой в вакууме образцов П., выделенных электрохимически на Au или Pt (или самопроизвольно на Ag и Ni), а также осаждением сульфида из разб. солянокислых р-ров с последующим разложением его при 700° в вакууме и сублимацией металлич. П.

Техника работы с П. Уд. активность Po^{210} составляет 4,5 *кюри/мг*, что соответствует 10^{13} *распадов/мин·мг*, а максимальное количество Po^{210}, допустимое для организма человека, составляет лишь 0,02 *мккюри*; это означает, что работа с миллиграммовыми количествами П. опасна для здоровья. Поскольку многие соединения П. заметно летучи при комнатной темп-ре, работу с миллиграммовыми количествами П. необходимо проводить в закрытых боксах с надлежащей тягой. При работе с П. необходимо учитывать также радиационные эффекты, происходящие под действием α-излучения Po^{210}: разложение растворителя, разрушение частиц твердого осадка, увеличение хрупкости и разрушение стекла. Кроме того, при хранении образцов П. в запаянных ампулах необходимо учитывать нарастание в них давления гелия (гелий, выделяемый источником П. в 1 *кюри*, оказывает давление на стенки капилляра объемом 0,3 *мм*^{3}, равное 0,4 *атм*).

Применение. П. применяют для изготовления не обладающих γ-излучением источников нейтронов. Для этого его сплавляют с элементом, имеющим изотопы с высоким сечением (α, n)-реакции, напр. с бериллием. Небольшие количества П. используют для изучения радиационно-химич. процессов в жидкостях под действием α-излучения; для изучения физиологич. влияния α-излучения на живые организмы. П. применяют также для α-активационного анализа; так, напр., количества фтора и алюминия, не превышающие 1 *мг*, можно определить по найденному методом счета числу атомов Na^{22} и P^{30}, образующихся по реакциям: $F^{19}(\alpha, n)Na^{22}$ и $Al^{27}(\alpha, n)P^{30}$. Включение П. в состав стандартных электродных сплавов, применяемых для изготовления свечей двигателей внутреннего сгорания, облегчает зажигание свечей в холодном состоянии; это обусловлено понижением напряжения искрообразования под действием излучаемых П. α-частиц. Электродные сплавы приготовляют добавлением никелевой фольги с осадком П. к расплаву, используемому при изготовлении электродов.

Лит.: Бэгнал К., Химия редких радиоактивных элементов, пер. с англ., М., 1960; Хлопин В. Г., Самарцева А. Г., ДАН СССР, 1934, 4, № 8—9; Нефедов В. Д., Зайцев В. М., Торопова М. А., Усп. химии, 1963, 32, вып. 11; Старик И. Е., Основы радиохимии, М.—Л., 1959; Figgins P. E., The radiochemistry of polonium, January, 1961 (NAS—NS 3037. U. S. Atomic energy comission); Baganall K. W., в кн.: Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, v. 4, N.Y., 1962. *М. А. Торопова.*

ПОЛУВОДЯНОЙ ГАЗ — см. *Газификация твердых топлив.*

ПОЛУКОКС — твердый горючий остаток, получающийся при *полукоксовании* твердых топлив. Состав и свойства П. зависят от вида топлив, применяемых для полукоксования. П. содержит до 10—15% летучих веществ на горючую массу; содержание летучих может регулироваться изменением условий полукоксования. Вредными примесями П. являются зола и сера. П. используется как высокотеплопроизводительное, легко загорающееся бездымное твердое топливо: кусковой — на ж.-д. транспорте, в пром-сти и быту; мелкий — как энергетич. топливо, отощающая добавка к шихте для *коксования*, а также в бескоксовой металлургии (в качестве топлива и восстановителя). П. из малосернистых и малозольных молодых каменных углей м. б. использован как сырье для получения активного угля.

Лит. см. при ст. *Полукоксование.* *Д. Д. Зыков.*

ПОЛУКОКСОВАНИЕ — способ переработки твердых топлив (каменного и бурого угля, сланцев, торфа) нагреванием их без доступа воздуха до 500—550° (до темп-ры, примерно вдвое более низкой, чем темп-ра *коксования*). При П. перерабатываемое топливо распадается на твердый остаток *полукокс* и летучие продукты, к-рые состоят из *дегтя первичного*, первичного газа и водного конденсата. Последний при отстое и расслаивании сконденсировавшихся продуктов П. располагается под дегтем и носит название *подсмольной воды*. Продукты П. называются «первичными», т. к. выделяются в начальных стадиях термич. разложения твердых топлив. Вторичными являются продукты дальнейшего пирогенетич. разложения первичных продуктов, напр. продукты коксохимические. П. используется как самостоятельный процесс для получения первичного дегтя или полукокса, или обоих этих продуктов одновременно. За последнее время П. все в большей степени используется как ступень в схемах комплексного использования твердых топлив (отбор ценных летучих продуктов перед сжиганием топлива, получение отощающих добавок к шихте для коксования и др.).

П. ископаемых твердых топлив развилось с целью получения осветительных масел или бездымного бытового топлива. В годы первой мировой войны (1914—18) в Германии этим способом получали искусственное жидкое топливо и смазочные материалы. Перед второй мировой войной и в последующие годы П. использовалось в комплексных схемах получения искусственного жидкого топлива (см. *Синтетическое жидкое топливо*) и в др. топливоперерабатывающих процессах. В СССР наиболее широко П. используется для переработки прибалтийских сланцев; кроме того, осуществлено П. черемховских углей с целью получения полукокса, пригодного для газификации на водяной газ и др.

П. подвергают обычно топлива, богатые летучими веществами и дающие повышенные выходы первичного дегтя. Как правило, лучший полукокс дают гумусовые топлива (каменные угли), лучший первичный деготь — сапропелевые (богхеды, сланцы). Выход, состав и качество продуктов П. зависят от свойств сырья (см. таблицу) и методов осуществления процесса П.

В связи с разнообразием используемого сырья и применяемых методов П. качество полученных продуктов весьма разнообразно.

П. осуществляется в специальных печах (см. рисунок), в к-рых тепло к сырью подводится след. способами: через стенку камеры (печи с внешним обогревом); продуванием через слой сырья газообразного теплоносителя, нагреваемого в специальных устройствах вне камеры (печи с внутренним обогревом); посредством твердого теплоносителя (см. рисунок, схема *д*). В печах с внешним обогревом сырье подвергается П. в толстом слое (спекающиеся угли с целью получения кускового полукокса) или в тонком (менее 30 *мм*) слое для ускорения процесса

Показатели	Топливо		
	бурый уголь (Украина)	каменный уголь (Черемхово)	сланец (Прибалтика)
Выход продуктов (вес. %):			
полукокс	54,6	73,8	66,6
деготь первичный	17,1	10,1	22,7
газ	19,0	6,4	8,3
вода (пирогенетич.)	9,3	9,7	2,4
Состав первичного газа (об. %):			
CO_2	42,4	12,5	21,6
CO	11,5	7,6	11,3
H_2	14,8	18,0	19,0
C_mH_n (непредельные)	7,8	7,6	18,2
C_nH_{2n+2}	18,6	50,0	35,0
N_2	4,9	4,3	4,9
Выход первичного газа на 1 *т* топлива, *нм*³	165	78	42,1
$Q^p_н$, *ккал/нм*³	3700	6470	7680

(неспекающиеся угли, напр. бурые). Печи с внутренним обогревом работают на кусковом или пылевидном топливе. В последнем случае используется техника *псевдоожижения* или П. частиц, взвешенных в газовом потоке. Эти методы П. применяются обычно в схемах энергохимич. использования твердых топлив. П. сланцев осуществляют в туннельных печах с внутренним обогревом, в к-рых сланец полукоксуется в вагонетках, передвигаемых по туннелю, нагреваемому циркулирующими газами П. Печи для П. обычно бывают непрерывнодействующими. Производительность печей с внешним обогревом и тонким слоем достигает 100—150 *кг* угля в час на 1 *м*² обогреваемой поверхности. В печах с внутренним обогревом, работающих на кусковом сырье, на 1 *м*² сечения шахты перерабатывают до 500 *кг/час* сырья. П. в псевдоожиженном слое протекает еще более интенсивно. Нередко процесс П. совмещают с газификацией полукокса в том же аппарате.

Лит.: Гойхрах И. М., Пинягин Н. В., Химия и технология искусственного жидкого топлива, 2 изд., М.—Л., 1954; Федосеев С. Д., Чернышев А. Б., Полукоксование и газификация твердого топлива, М., 1960.

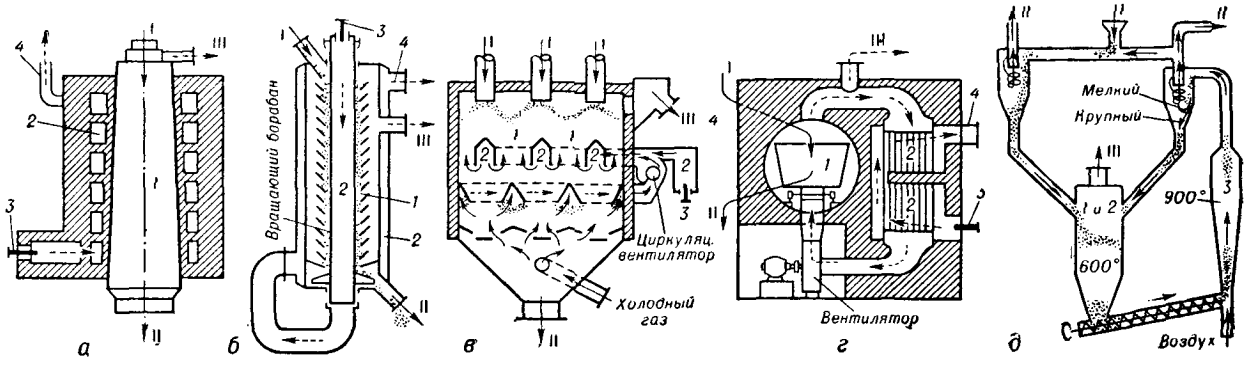
Д. Д. Зыков.

ПОЛУКОКСОВЫЙ ГАЗ — см. *Полукоксование.*

ПОЛУКОЛЛОИДЫ — вещества, растворы к-рых по своей структуре и многим свойствам занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными р-рами, вследствие того, что в них наряду с частицами коллоидных размеров — *мицеллами* — находятся молекулы или ионы. Мицеллы типичных П. — мыл (солей жирных к-т и синтетич. *поверхностно-активных веществ*), многих органич. красителей и др. представляют собой агрегаты, состоящие из 50—100 (иногда из нескольких сот) молекул (ионов) и образующиеся в р-рах самопроизвольно, вследствие их ассоциации. В водных р-рах ассоциация происходит в результате сцепления углеводородных цепей, в неводных неполярных средах — за счет полярных (функциональных) групп. Мицеллы, возникающие в истинных р-рах лишь начиная с нек-рой определенной «критической» концентрации, находятся с молекулами (ионами) в обратимом термодинамич. равновесии и потому, напр. при разбавлении раствора, разрушаются. Т. к. многие П. в водных р-рах находятся в диссоциированном состоянии, то различают полуколлоидные неэлектролиты и электролиты (часто последние не совсем точно наз. коллоидными электролитами). В мицеллярных р-рах П. возникают нек-рые новые свойства, напр. способность к *солюбилизации*, а ряд других свойств (смачивающая способность, стабилизующее действие и т. п.) по сравнению с молекулярными р-рами усиливается.

Лит.: Песков Н. П., Физико-химические основы коллоидной науки, 2 изд., М.—Л., 1934; McBain J. W., Colloid science, Boston, 1950, 450; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964.

А. Б. Таубман.



Схемы печей для полукоксования: *а* — с толстым слоем сырья; *б* — с тонким слоем сырья; *в* — шахтная печь; *г* — туннельная печь; *д* — печь для высокоскоростного полукоксования мелкого топлива с твердым теплоносителем (горячим полукоксом); I — подача топлива; II — выгрузка полукокса (в схеме *д* — вынос пылевидного полукокса дымовыми газами в топку); III — выход газов, паров дегтя и воды; 1 — камера перегонки; 2 — обогревательные каналы; 3 — горелки; 4 — выход дымовых газов в трубу.

ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ — совокупность приемов качественного и количественного химич. анализа, предназначенных для количеств анализируемого вещества порядка 10—50 *мг* и объемов 0,1—5 *мл*. При этом минимальное количество определяемого элемента равно 0,01 *мг*. Указанные количества в 10—30 раз меньше, чем в обычном, т. наз. макроанализе, но больше, чем в микроанализе. Теоретич. основы полумикрохимич. методов такие же, как и макрометодов. Вся аппаратура для П. имеет соответственно меньшие размеры, иногда применяют специально сконструированную аппаратуру. Выделение осадков производят в маленьких конич. пробирках или на часовом или предметном стеклах, фарфоровой пластинке с углублениями. Р-ры перемешивают стеклянной палочкой или микроэлектровибратором. Для нагревания р-ров используют специальные микробани. Концентрирование и выпаривание производят при помощи микрогорелки или воздушной бани. Для фильтрования осадков б. ч. пользуются центрифугированием или отсасыванием жидкости через специальные фильтрующие трубочки, конец к-рых заполнен пористой массой из стекла или фильтровальной бумаги. Особенно ценным в П. является сочетание разделения элементов полумикрометодом с последующим применением методов микрокристаллоскопич. и капельного анализа (см. *Микрохимический анализ, Капельный анализ*).

П. имеет ряд преимуществ перед макроанализом. При работе с малыми объемами и небольшими навесками вещества сильно сокращается продолжительность анализа (разложение пробы, упаривание, фильтрование растворов и т. п.), уменьшается расход реактивов, материалов и др.

Для количественных определений используют полумикровесы или обычные хорошие аналитич. весы, а также торзионные весы. Как правило, однако, в П. заканчивают определение не весовым, а каким-либо физико-химич. или титриметрич. методом.

При выполнении массовых анализов в геологич. практике, заводских и учебных лабораториях возможно использовать дорогие и особо чистые реактивы, что ведет к повышению качества химич. исследования.

Лит.: Алимарин И. П., Архангельская В. Н., Качественный полумикроанализ, 2 изд., М.—Л., 1952; Гарбузова А. И., Мишин В. П., Тиле В. К., Качественный химический полумикроанализ, М., 1960; Алексеев В. Н., Курс качественного химического полумикроанализа, 4 изд., М., 1962; Назаренко В. А., Полуэктов Н. С., Полумикрохимический анализ минералов и руд, М.—Л., 1950; Черонис Н., Микро- и полумикрометоды органической химии, пер. с англ., М., 1960; Belcher R., Godbert A. L., Semi-micro quantitative organic analysis, L., 1945; Шайкинд С. П., Руководство к практическим работам по полумикрообъемному анализу, Л., 1954; Никитина Е. И., Ускоренные полумикрохимические методы анализа металлов и сплавов, М., 1956. *И. П. Алимарин.*

ПОЛУПРОВОДНИКИ.

Общие понятия 241
Основные параметры П. и их определение 242
Химическая природа П. и критерии полупроводимости 243
Классификация П. 244
Алмазоподобные П. 245
Получение 247
Применение 249

Общие понятия. П.— вещества с электронной проводимостью, величина электропроводности которых при комнатной темп-ре лежит в пределах от $\sim 10^2$ до $\sim 10^{-9}$ *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$, т. е. находится между электропроводностью хороших проводников — *металлов* ($\sim 10^6$ *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$) и изоляторов (от $\sim 10^{-14}$ до $\sim 10^{-22}$ *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$). Характерной особенностью П. является положительный температурный коэфф. электропроводности (в отличие от металлов, для к-рых он отрицателен). При 0°К электропроводность П. обращается в нуль и возрастает с ростом темп-ры. Зонная теория твердых тел позволяет объяснить свойства металлов, изоляторов и П. с единой точки зрения. Возможные орбиты электронов простираются по всему объему твердого тела. Соответствующие им энергетич. уровни заполняют почти непрерывно нек-рые интервалы значений энергии, образуя энергетические зоны. В промежутках между энергетич. зонами, т. н. запрещенных зонах, лежат значения энергии, к-рые электрон твердого тела иметь не может. На каждой орбите или, как принято говорить, на каждом уровне энергетич. зоны, согласно принципу Паули, может находиться не более 2 электронов (причем два электрона на одной орбите должны иметь противоположные спины). При 0°К электроны занимают последовательно энергетич. уровни, начиная с наинизшего. Последняя из энергетич. зон, содержащих электроны, наз. валентной зоной, т. к. в ней располагаются валентные электроны атомов, из к-рых состоит твердое тело.

Если валентная зона занята не полностью и, следовательно, часть электронов находится в ближайшей незанятой зоне, т. н. зоне проводимости, то твердое тело является металлом. Если валентная зона занята полностью (т. е. на каждом энергетич. уровне этой зоны имеется по 2 электрона), то твердое тело при 0°К будет изолятором. При повышении темп-ры оно может либо остаться изолятором, либо стать П., в зависимости от ширины запрещенной зоны ΔE, отделяющей валентную зону от зоны проводимости. Если ΔE невелика, то под влиянием теплового движения нек-рая доля электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости, что сообщает телу свойства П. Для появления заметной электропроводности при комнатной темп-ре ΔE должна не превышать 1 *эв*. Если ΔE велика, тело является изолятором в широком интервале темп-р. Проводимость П. описанного типа наз. собственной проводимостью. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости приводит к возникновению свободного уровня в валентной зоне — «дырки». Такая дырка может перемещаться (при переходе электрона валентной зоны с занятого уровня на свободный) и ведет себя в нек-рых отношениях подобно частице с положительным единичным элементарным зарядом. Собственная проводимость в равной степени обусловлена движением электронов в зоне проводимости и движением дырок в валентной зоне.

Обычно большее значение, чем собственная проводимость, имеет примесная проводимость, вызванная малыми примесями или отклонениями от стехиометрич. состава, создающими локальные энергетич. уровни внутри запрещенной зоны. Если примесные атомы легко отдают электроны в зону проводимости, тело является электронным, или *n*-проводником (от negative — отрицательный); если примесные атомы легко присоединяют электроны, создавая дырки в валентной зоне, тело является дырочным, или *p*-проводником (от positive — положительный). Зависимость уд. электропроводности σ П. от темп-ры выражается уравнением

$$\sigma = Ae^{-\frac{\Delta U}{kT}} + A'e^{-\frac{\Delta U'}{kT}}$$

Первое слагаемое правой части уравнения описывает собственную проводимость, второе — проводимость, создаваемую примесью; ΔU и $\Delta U'$ — т. н. энергия активации собственной и примесной проводимости, соответственно A и A' — постоянные (A' зависит от концентрации примеси), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная темп-ра.

Основные параметры П. и их определение. Параметрами, определяющими основные физич. свойства П., являются: энергия активации собственной проводимости, подвижность, концентрация и время жизни носителей тока, а также диэлектрич. постоянная П.

Энергию активации собственной проводимости обычно выражают в электронвольтах (*эв*). Подвижность носителей тока, измеряемая в *см*^{2}/*в·сек*, характеризует скорость движения электронов в электрич. поле и определяется механизмом рассеяния соответствующих носителей тока. В П. носители тока — электроны и дырки — могут рассеиваться как на тепловых колебаниях решетки, так и на примесях, что приводит к снижению подвижности носителей. Поэтому величина подвижности может являться характеристикой чистоты материала в тех случаях, когда максимальная подвижность уже получена экспериментально на других образцах этого же вещества или когда она известна теоретически. Чистота П.— одна из важнейших его характеристик, на основе к-рой можно точно дозировать примеси, присутствие к-рых определяет возможность использования П. в приборах. Работа большинства полупроводниковых приборов обеспечивается примесным механизмом проводимости, в связи с чем собственная проводимость П. должна быть мала. Это требование обычно определяет максимально допустимую темп-ру эксплуатации приборов — с ростом темп-ры собственная проводимость повышается. Роль примесей могут играть не только чужеродные атомы, но и нарушения кристаллич. решетки (см. *Дефекты структуры*). При ком-

натной темп-ре обычно все примеси в большой степени ионизированы, так что создаваемая ими концентрация носителей тока — величина того же порядка, что и концентрация примеси. Последнюю выражают числом атомов в 1 $см^3$. Общее число атомов в 1 $см^3$ твердого тела близко 10^{23}, поэтому, напр., при концентрации носителей тока $10^{18} см^{-3}$, содержание примесей в ат. % будет 0,001. Введением тех или иных строго дозированных примесей в П. можно создавать П. определенного типа (p или n).

Для практич. использования П. очень важна возможность создания переходного слоя, так наз. $p—n$-перехода, где соприкасаются или непосредственно переходят друг в друга области проводимости разных типов — дырочная и электронная. Физич. основой большинства применений П. являются электронные процессы, происходящие в этой переходной области, напр. такие процессы, как генерация и рекомбинация носителей тока. При воздействии на П. света и различных ионизирующих излучений происходит переход электронов П. в зону проводимости. Тепловое движение также обеспечивает при всех темп-рах «переброс» нек-рого количества электронов в зону проводимости. Ионизация примесей в П. при комнатной темп-ре обусловлена тем, что отрыв электронов облегчается поляризуемостью среды, в к-рой находится примесный атом. Поляризуемость среды, характеризуемая диэлектрич. постоянной, ослабляет силы связи между электронами и ядром примесного атома и уменьшает энергию ионизации. Диэлектрич. постоянная ε связана с энергией активации собственной проводимости выражением $\varepsilon \cdot \Delta E = \text{const}$. Кроме указанных параметров, для П. важно знание времени жизни носителей тока, характеризующего скорость процесса исчезновения неравновесных носителей тока вследствие рекомбинации электронов с дырками. Для определения ширины запрещенной зоны П. наряду с определением температурной зависимости электропроводности в области собственной проводимости применяют оптич. методы и определение температурной зависимости эффекта Холла.

Химическая природа П. и критерии полупроводимости. В основе собственных свойств П. лежат химич. свойства составляющих их веществ: положение элементов, входящих в состав П., в периодич. системе Менделеева и, следовательно, характер электронного взаимодействия между ними и кристаллич. строение П. Примесные свойства П. также связаны с химич. природой как самой примеси, так и основного вещества, но более сложно. Химич. состав и тип кристаллич. структуры дают первое представление о ближнем порядке, играющем определяющую роль для электрич. свойств твердого тела. В понятие ближнего порядка включаются характер химич. связи между атомами, геометрия их расположения и абсолютное расстояние между ними. В пределах одного и того же типа кристаллич. структуры изменение типа химич. связи зависит от природы атомов, прежде всего от атомного веса, с изменением к-рого меняются периоды решетки — важная характеристика кристалла.

Полупроводниковыми свойствами, как теперь установлено, обладает большое число простых и сложных химич. веществ — элементарных, двойных, тройных и более сложных химич. соединений, их твердые растворы и т. д. Известны 12 элементарных веществ, к-рые в чистом виде являются П. В табл. 1 представлена часть периодич. системы, в к-рой сосредоточены эти 12 элементов — B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te, J, имеющих различную кристаллич. структуру. При этом B, C, Sn, P и As являются П. лишь в состоянии определенных модификаций, что особенно подчеркивает зависимость свойств П. от характера химич. связи.

Широкие исследования физич. и химич. свойств П. позволили сформулировать критерии полупроводимости у химич. веществ, что открыло возможность поисков новых П. среди химич. соединений. Согласно этим критериям, вещество будет обладать полупроводниковыми свойствами, если химич. связь в нем удовлетворяет следующим требованиям: 1) связи должны иметь ковалентный или ионно-ковалентный направленный характер; 2) s- и p-подоболочки всех атомов в элементарных П. должны быть полностью заполнены; в случае полупроводниковых соединений необходимо только, чтобы у одного из двух атомов подоболочка была заполнена; 3) наличие свободных «металлических» орбит у нек-рых атомов соединения не нарушает полупроводниковых свойств, если только эти атомы непосредственно не связаны друг с другом; 4) связи образуют непрерывную одно-, двух- или трехмерную сетку, охватывающую весь кристалл.

Таблица 1. Элементарные полупроводники и их положение в периодической системе Д. И. Менделеева.*

Группы / Периоды	III	IV	V	VI	VII
2	B	C	N	O	F
3	Al	Si	P	S	Cl
4	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Jn	Sn	Sb	Te	J
6	Tl	Pb	Bi	Po	At

* Элементарные полупроводники обведены рамкой.

Кроме того, полупроводниковые вещества имеют и другие особенности, позволяющие выделить их среди других групп веществ. Эти особенности следующие. 1) Большинство полупроводниковых соединений может быть представлено в виде обычных ионных формул, в к-рых удовлетворяются правила нормальной валентности (т. е. образуются замкнутые электронные оболочки). 2) На фазовой диаграмме полупроводниковое соединение обычно проявляется в виде фазы с очень малой областью гомогенности, имеющей максимальную точку плавления на диаграмме состояния. 3) Указанием на наличие полупроводимости может служить хрупкость, являющаяся следствием ионной или ковалентной связи, и сочетание ее с металлич. блеском, типичное для всех известных П. с шириной запрещенной зоны менее 1,7 *эв*.

Классификация П. В основе классификации неорганич. П. лежит химич. и кристаллохимич. близость веществ. Ионно-ковалентная, направленная связь в отдельных П. имеет отличия, связанные с различными валентными состояниями атомов, входящих в состав П. Вещества относят к одному классу, или семейству, П., если составляющие их атомы реализуют валентность одного типа — нормальную, неполную и т. д. Внутри классов П. находятся кристаллохимич. группы, общность к-рых определяется как химич. аналогией, так и сходством в расположении атомов ближнего порядка. Кристаллич. структуры членов одной кристаллохимич. группы могут принадлежать к различным сингониям. Напр., П. со структурой халькопирита принадлежат к кристаллохимич. группе алмазоподобных П., хотя структура халькопирита относится к тетрагональному, а не кубич. виду симметрии, к-рая характерна для основных структур веществ этой кристаллохимич. группы. Кристаллохимич. группы П., принадлежащие к одному классу, различаются между собой по электронной концентрации, т. е. по числу электронов на атом соединения (*эл/ат*). Так, в кристаллохимич. группе алмаза электронная концентрация равна 4 *эл/ат*, а в кристаллохимич. группе алмазоподобных П. она меняется в пределах 4,5—6,0 *эл/ат*. В пределах каждой кристаллохимич. группы возможно усложнение химич. состава П. без изменения электронной концентрации и вида валентности атома. Это рас-

ширяет кристаллохимич. группы, включая в них фазы, образовавшиеся путем как изовалентного, так и гетеровалентного замещений атомов в П. В первом случае образуются непрерывные ряды твердых растворов — фазы переменного состава, напр. GaSb—InSb ($Ga_xIn_{1-x}Sb$) — катионное изовалентное замещение, PbS—PbSe (PbS_xSe_{1-x}) — анионное изовалентное замещение, в решетках однотипных химич. соединений. В случае гетеровалентного замещения образуются новые фазы, ширина области гомогенности к-рых может быть различна; напр., для алмазоподобных П. она, как правило, узка в тройных фазах и значительно шире в более сложных фазах.

Приведенные выше соображения позволяют наметить следующую классификацию неорганич. П.

1. Класс алмазоподобных П. включает элементарные П. — C (алмаз), Si, Ge, α-Sn — и соединения из элементов главных подгрупп периодич. системы, при реализации высшей валентности. Класс алмазоподобных П. включает 3 кристаллохимич. группы: а) нормальные алмазоподобные П. (электронная концентрация равна 4 *эл/ат*)—C, Ge, Si, GaAs, CdS, GaP_xAs_{1-x}, $CdSnAs_2$, Cu_2GeSe_2 и др.; б) дефектные алмазоподобные П. (электронная концентрация меняется в пределах 4,5—6,0 *эл/ат*)—Ga_2Se_3, In_2Te_3, $ZnGeSe_3$, $ZnGa_2Se_4$ и др.; в) «избыточные» алмазоподобные П. (электронная концентрация 3,5—2,0 *эл/ат*) — Mg_2Si, Li_3Bi, Cd_3As_2, Li_2MgSi и др.

2. Класс П. типа PbS — полупроводниковые соединения, один из атомов к-рых не реализует высшей валентности из-за устойчивости $5s^2$- или $6s^2$-оболочек и кристаллизующиеся в структуре NaCl (электронная концентрация 4 *эл/ат*); таковы PbS, PbSe, PbTe, SnTe, $AgSbTe_2$ и др.

3. Смешанновалентные П. — InSe, GaSe, InTe и др.

4. Соединения переходных элементов с незаполненными *d*- или *f*-оболочками — NiO, MnTe, CrSe и др.

5. Соединения редкоземельных элементов — La_2Se_3, GdSe и др.

6. Стеклообразные П. — As_2Se_3, $Tl_2Se \cdot As_2Se_3$ и др.

7. Элементарные П. VI гр. периодич. системы (S, Se, Te).

8. П. на основе бора — α-B, B_4C и др.

9. Ферриты, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, люминофоры.

Приведенная классификация условна, не исчерпывающа, она лишь дифференцирует большую часть исследованных к настоящему времени П.

Алмазоподобные П. Обширный класс алмазоподобных П. является наиболее важным; к нему относятся П., нашедшие широкое практич. применение: Si, Ge, SiC, GaAs, CdS и др. Характерным признаком этого класса является тетраэдрич. расположение атомов в структуре. Известно несколько кристаллич. структур с тетраэдрич. расположением атомов: структура алмаза, в к-рой кристаллизуются алмаз, Si, Ge, и низкотемпературная модификация олова — α-Sn; структура цинковой обманки (ZnS) — с кубич. решеткой (сфалерит) и с гексагональной (вюрцит); структура халькопирита ($CuFeS_2$), характерная для тройных алмазоподобных соединений. Между атомами этих структур химич. связь осуществляется за счет перекрывания электронных орбит, причем происходит так наз. sp^3-гибридизация связей. Этот процесс приводит к выравниванию связей, они становятся полностью эквивалентными друг другу в любом из тетраэдрич. направлений. В этих направлениях электронная плотность максимальная. Класс, или семейство, алмазоподобных П. трех больших кристаллохимич. групп включает нормальные, дефектные и «избыточные» фазы. В нормальных тетраэдрич. фазах каждый атом окружен 4 соседями, размещенными по углам тетраэдра. В дефектных фазах не все вершины тетраэдра заняты атомами. В «избыточных» фазах только один сорт атомов окружен тетраэдрически четырьмя соседями, а другой имеет большее число соседних атомов.

Тетраэдрич. фазы могут образовывать не все элементы. Этой способностью отличаются элементы главных подгрупп периодич. системы, приведенные в табл. 2, к-рая представляет собой часть периодической системы с выпущенными четными рядами больших периодов, где двойной рамкой окружены элементы, дающие двойные соединения с тетраэдрич. расположением атомов в структуре, хотя бы с одним из равноотстоящих от IV группы элементов.

Таблица 2. Элементы, участвующие в образовании тетраэдрических структур *

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	α-Sn	Sb	Te	J
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

* В пунктирной рамке находятся элементы, дающие только структуру вюрцита (гексагональная ZnS).

Из элементов четных рядов больших периодов только Mn образует 2 вещества (MnS и MnSe), кристаллизующиеся в структуре типа сфалерита.

Наиболее типичными для данного класса полупроводниковых веществ являются $A^{(IV)}$ и $A^{(III)}B^{(V)}$ (где A и B—символы элементов, а римские цифры—номер группы периодич. системы), химич. связь в к-рых ближе к ковалентной, чем в других членах этого класса. Эти вещества характеризуются исключительно интересными и важными для технич. применения П. параметрами — высокой подвижностью и малой эффективной массой носителей тока — электронов и дырок. Все собственные свойства алмазоподобных П. изменяются немонотонно по мере увеличения порядкового номера составляющих элементов, что является следствием немонотонного изменения электронных характеристик свободных атомов, составляющих соединения. П. из класса алмазоподобных можно расположить в виде так наз. изоэлектронных рядов (табл. 3), где периоды решетки веществ оказываются очень близкими, а тип химич. связи меняется от ковалентного к ионному.

Таблица 3. Изоэлектронные ряды

A^{IV}	$A^{III}B^{V}$	$A^{II}B^{VI}$	$A^{I}B^{VII}$	A^{IV}	$A^{III}B^{V}$	$A^{II}B^{VI}$	$A^{I}B^{VII}$
2C	BN	BeO		2Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
C+Si	BP	BeS		Si+α-Sn	AlSb	MgTe	
Si+C	AlN			α-Sn+Si	InP	CdS	
2Si	AlP			Ge+α-Sn	GaSb	ZnTe	CuJ
C+Ge	BAs	BeSe		α-Sn+Ge	InAs	CdSe	
Ge+C	GaN	ZnO		Pb+Si		HgS	
Si+Ge	AlAs			2α-Sn	InSb	CdTe	AgJ
Ge+Si	GaP	ZnS	CuCl	Pb+Ge		HgSe	
C+α-Sn	BSb?	BeTe		Pb+α-Sn		HgTe	
α-Sn+C	InN						

В соответствии с этим изменением связи меняются и свойства: ширина запрещенной зоны увеличивается, микротвердость падает и т. п. Напр., в ряду Ge: Ge—GaAs—ZnSe—CuBr, ширина запрещенной зоны изменяется от 0,72 *эв* у Ge до 3,0 *эв* для CuBr, микротвердость от 780 *кГ/мм*^{2} для Ge до 19 *кГ/мм*^{2} для CuBr. Кроме собственных свойств П., не менее важное значение имеют свойства, зависящие от примесей. У алмазоподобных П. чужеродные примеси образуют твердый раствор замещения. Если атом примеси имеет валентность большую,

чем атом основной решетки, то лишний валентный электрон примесного атома может принять участие в переносе тока, создавая электронную проводимость П. Если атом примеси имеет меньшую валентность, то он не может полностью завершить окружающую его структуру валентных связей, в системе связей появляется «дырка», перемещение к-рой посредством заполнения ее электронами из смежных связей создает дырочную проводимость. Так, As и Sb в германии, S и ее аналоги в $A^{III}B^{V}$ создают электронную проводимость. Al, B в германии, In, Cd в $A^{III}B^{V}$ дают дырочную проводимость.

Однако не все примеси подчиняются этой простой схеме. Нек-рые элементы, напр. переходные металлы, внедряются в междоузлия основной решетки и тогда механизм возникновения определенного типа проводимости становится более сложным. Твердые растворы замещения алмазоподобных П., образованные при изовалентном замещении, в общем обладают теми же типичными свойствами, как в отношении основных параметров, так и в отношении действия примесей. Тройные гетеровалентные алмазоподобные П. еще мало исследованы, однако высокая подвижность носителей тока, обнаруженная в них (напр., в $CdSnAs_2 \mu_n = 22\,000$ *см²/в·сек*), делает их весьма перспективными для практики. Такие П., как Si, Ge, твердые растворы Si—Ge, SiC, большинство двойных и тройных соединений — аналогов Si и Ge, обладают высокой подвижностью носителей тока (особенно InSb), значительной шириной запрещенной зоны (SiC, GaAs, GaP), высокой темп-рой плавления (Si, SiC, GaAs, GaP), высокой химич. стойкостью. Они получаются в очень чистом состоянии, в виде совершенных монокристаллов, хорошо кристаллизуются, поддаются обработке и являются хорошим материалом для получения стабильных *p—n*-переходов различного типа. Такие кристаллы применяются как в чистом, так и в легированном виде.

В табл. 4 приводятся полупроводниковые характеристики важнейших алмазоподобных П., в табл. 4а — свойства П. других классов (ΔE зависит от темп-ры, при к-рой произведено определение, от чистоты материала; в связи с этим для нек-рых П. эта величина, полученная разными авторами, несколько отличается).

Получение. Для использования в приборах полупроводниковые материалы в основном должны быть получены в виде *монокристаллов* со строго определенным содержанием легирующих примесей, придающих П. тот или иной тип проводимости и соответствующие свойства. Поэтому все неконтролируемые примеси перед легированием должны отсутствовать, т. е. исходный материал должен быть очень чистым. Большинство методов очистки было разработано при получении чистых кремния и германия (см. также *Зонная плавка* и *Монокристаллы*). Требования получения монокристаллов П. в очень чистом состоянии и оптически однородных привели к созданию новых методов синтеза. При синтезе сложных П. — различных двойных, тройных и т. д. химич. соединений, часто состоящих из элементов с сильно различающимися свойствами, появились новые варианты синтеза — синтез под давлением летучего компонента, синтез в газовой фазе, в различных неводных растворителях — расплавленных солях, металлах и т. д.

Часто для создания полупроводниковых приборов используются небольшие монокристаллы (1—2 *мм*), к-рые оказалось возможным получать чисто химич. методами, напр. кристаллизацией из расплавов металлов, входящих в состав соединений, из газовой фазы и в результате химич. реакций. Один из методов — кристаллизация из газовой фазы, получивший название метода химич. транспортных реакций, использует принцип обратимой гетерогенной реакции,

Таблица 4. Свойства некоторых алмазоподобных полупроводников

Полупроводник	Тип структуры	Ширина запрещенной зоны ΔE, *эв*	Подвижность дырок и электронов, μ_n и μ_p, *см²/в·сек*
C (алмаз)	кубич. типа алмаза	5,6	~1800 (*n*) ~1200 (*p*)
Si	» » »	1,12	1300 (*n*) 500 (*p*)
Ge	» » »	0,72	4400 (*n*)
α-Sn	» » »	0,08	~2000 (*n*) ~1000 (*p*)
α-SiC	» » »	2,8—3,5	100 (*n*) 10 (*p*)
BP	кубич. типа ZnS	5,9	100 (*p*)
AlSb	» » »	1,6	200 (*n*) 400 (*p*)
GaP	» » »	2,2—2,4	110 (*n*) 75 (*p*)
GaAs	» » »	1,53	6000 (*n*) 300 (*p*)
GaSb	» » »	0,8	4000 (*n*) 700 (*p*)
InP	» » »	1,34—1,41	3400 (*n*) 150 (*p*)
InAs	» » »	0,3—0,45	23 000— 30 000 (*n*) 240 (*p*)
InSb	» » »	0,18—0,25	10^5—10^6 (*n*) 1000 (*p*)
ZnS	кубич. типа ZnS	3,60	—
ZnSe	» »	2,58	~100 (*n*)
ZnTe	» » »	2,15	~100 (*p*)
CdS	гексагон. типа ZnS	2,38—2,5	1460 (*n*)
CdSe	» » »	1,74	600 (*n*)
CdTe	кубич. типа ZnS	1,43—1,57	450 (*n*) 100 (*p*)

Таблица 4а. Свойства некоторых неалмазоподобных полупроводников

Полупроводник	Тип структуры	Ширина запрещенной зоны, ΔE, *эв*	Подвижность дырок и электронов, μ_n и μ_p, *см²/в·сек*
PbS	кубич. типа NaCl	0,6	640 (*n*) 800 (*p*)
PbSe	» » »	0,6	1500 (*n*) 1500 (*p*)
PbTe	» » »	0,55	2140 (*n*) 800 (*p*)
Mg_2Si	кубич. типа анти-GaF_2	0,8	406 (*n*) 56 (*p*)
Mg_2Ge	» » »	0,74	533 (*n*) 110 (*p*)
Mg_2Sn	» » »	0,36	300 (*n*) 250 (*p*)
Sb_2S_3	орторомбич. типа Sb_2S_3	1,7	—
Sb_2Se_3	»	1,35	15 (*n*) 45 (*p*)
Sb_2Te_3	ромбоэдрич. типа Bi_2Te_3	0,30	—
Bi_2S_3	орторомбич. типа Sb_2S_3	1,3	—
Bi_2Se_3	ромбоэдрич. типа Bi_2Te_3	0,35	—
Bi_2Te_3	» »	0,25	600 (*n*) 150 (*p*)
As_2S_3	стеклообразная и кристаллич. моноклинная	1,6	—
As_2Se_3	стеклообразная и кристаллич. моноклинная	1,6	—
As_2Te_3	моноклинная	~1	—

в к-рой твердое исходное вещество в замкнутой или проточной системе переносится с помощью газообразного вещества — переносчика, из одной части системы при нек-рой темп-ре T_1 в другую часть, находящуюся при другой темп-ре T_2. При этом за счет изменения условия равновесия при градиенте темп-ры $\Delta T = T_2 - T_1$ из газовой фазы растут монокристаллы исходного материала.

Получение поликристаллич. слитков или порошков сложных П. в случае не очень высокого давления пара летучего компонента осуществляют прямым взаимодействием исходных элементов в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах в печах при различных темп-рах (не выше 1200°, поскольку при этой темп-ре размягчается кварц). Эти поликристаллич. материалы являются исходными и при получении монокристаллов. Выбор метода кристаллизации зависит от материала. Особенно трудно производить кристаллизацию твердых растворов и материалов, содержащих легколетучие компоненты (S, Se, N, P, As и др.), давление пара к-рых при темп-рах плавления соединений велико. Поэтому для получения их в необходимой форме разрабатывается сложная аппаратура для кристаллизации. Напр., кристаллы GaAs или InAs вытягивают из расплава применением вращения затравки магнитом, находящимся вне замкнутого кварцевого сосуда в условиях постоянного давления пара мышьяка над расплавом.

Применение. Основное применение П. — это приборы, в к-рых используются специфич. свойства П. — изменение электрич. характеристик под влиянием внешних воздействий, а также при введении определенного рода примесей. Современные полупроводниковые приборы используют термич., фотоэлектрич., оптич., магнитные и др. свойства полупроводниковых материалов. Сильная зависимость величины электросопротивления от темп-ры, характерная для нек-рых П., используется в технике для создания нелинейных сопротивлений, наз. термосопротивлениями, или т е р м и с т о р а м и (ТС). Термисторы служат для централизованного и дистанционного измерения и регулирования темп-ры, для теплового контроля машин и механизмов, измерения вакуума и т. д. Их готовят из твердых поликристаллич. П., на основе порошков окислов переходных металлов (NiO, MnO и др.). Термисторы на основе спрессованных порошков SiC и $MoSi_2$ являются нагревательными элементами высокотемпературных печей, где они выгодно используются вместо металлич. нагревателей, т. к. в нагретом состоянии потребляют малые мощности.

Полупроводниковые материалы, изменяющие свое электросопротивление в зависимости от напряженности электрич. поля, получили название в а р и с т о р о в, или нелинейных полупроводниковых сопротивлений (НПС). Варисторы используются в качестве разрядников, для защиты изоляции электрич. установок, в телефонных устройствах и т. д. Материалами для варисторов служат порошки SiC.

Многие П. проявляют высокую чувствительность к световому потоку. Под воздействием световой энергии в этих П. возрастает плотность носителей тока, т. е. дополнительное число электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости (внутренний фотоэффект). Из таких П. изготовляют весьма чувствительные фотосопротивления. К этим П. относятся Se, PbS, CdSe, CdTe, Ge, Si и др. На основе гальваномагнитных явлений в П. — эффекте Холла — изготовляют магнитные датчики, генерирующие эдс при помещении их в магнитное поле. Магнитные датчики применяют для измерения напряженности постоянных и переменных магнитных полей, измерения силы тока и мощности в цепях постоянного и переменного токов. В качестве материалов для магнитных датчиков используются Ge, Te, InSb, HgSe и др.

П. с $p-n$-переходами являются основой работы выпрямителей — приборов, преобразующих переменный ток в постоянный и заменивших значительно более сложные выпрямляющие неполупроводниковые приборы. Выпрямитель, основанный на $p-n$-переходах, наз. д и о д о м. В П. с тройным переходом типа $n-p-n$- и $p-n-p$-т р и о д а х происходит значительное усиление сигналов (эти приборы наз. также усилителями или т р а н з и с т о р а м и). Диоды и триоды — основные приборы в радио- и электроизмерительной технике, в передаточных и счетно-решающих устройствах и пр. Полупроводниковые выпрямители изготовляют из Se, Si, Ge, а также из GaAs, GaP, SiC, работающих при более высоких темп-рах. На свойствах электронно-дырочного перехода в П. построена работа полупроводниковых генераторов, преобразующих один вид энергии в другой. В последние годы у П. с $p-n$-переходами используется способность преобразовать электрич. энергию в световую — лазерный эффект. По сравнению с газовыми и рубиновыми лазерами полупроводниковые имеют больший кпд. Для изготовления полупроводниковых л а з е р о в применяют: GaAs, InAs, InP, SiC, твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As$ и $InAs_xP_{1-x}$ и др. Большое применение П. нашли в области термоэлектрич. устройств для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Принцип работы полупроводниковых т е р м о г е н е р а т о р о в основан на использовании явления Зеебека. Для этих целей используются Si, SiC, PbTe, Bi_2S_3, Bi_2Te_2, твердые растворы Si—Ge и др. Из П. изготавливают также термоэлектрич. охлаждающие устройства. К П. часто относят *ферриты*, *сегнетоэлектрики*, *пьезоэлектрики*. Эти материалы имеют другой механизм проводимости вследствие того, что химич. связь в них гораздо более ионная, чем в «классических» П. Ферриты обладают наведенными магнитными свойствами, не изменяющимися при высоких и сверхвысоких частотах. Ферритам свойственно высокое омич. сопротивление и остаточное магнитное сопротивление, что используется в электронных счетных машинах (электронная память), радиолокации, телефонии и др. К ферритным материалам относятся: $FeO \cdot Fe_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$; $NiO \cdot Fe_2O_3$ и т. п. Сегнетоэлектрики обладают электрич. моментом, к-рый исчезает при определенной темп-ре. Изменение диэлектрич. проницаемости сегнетоэлектрика с изменением темп-ры используется для создания преобразователя тепловой энергии в электрическую. К сегнетоэлектрикам относятся: сегнетова соль $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, танталаты натрия и калия $NaTaO_3$ и $KTaO_3$, титанат бария $BaTiO_3$ и др. В пьезоэлектрич. материалах при растяжении или сжатии в определенных направлениях обнаруживаются электрич. заряды противоположных знаков. В связи с этим пьезоэлектрик при приложении к нему переменной разности потенциалов становится генератором механич. колебаний. Важнейшими пьезоэлектрич. кристаллами являются кварц SiO_2, $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, $BaTiO_3$ и др. Группа люминофоров включает вещества с разными механизмами проводимости, в т. ч. и «классические» П. Л ю м и н о ф о р ы — вещества, обладающие способностью светиться под действием света, а также рентгеновских лучей, γ-лучей, β-частиц и т. п. К ним относятся ZnS, ZnS—Cu, Zn_2SiO_4—Mn и др.

В последнее время имеется тенденция использования П. в приборах не в виде монокристаллов, а в виде тонких пленок, наносимых на нейтральные подложки или на монокристаллы П. При этом пленки могут быть как поли-, так и монокристаллическими. В зависимости от назначения создаются пленочные слои на различных П., к-рые могут вмещать в малом объеме слож-

ную радиотехнич. схему. Применение П. в различных отраслях техники, особенно в радиотехнике, автоматике, за последние годы необычайно выросло, в связи с большими преимуществами полупроводниковых приборов — они экономичны, надежны, имеют высокий кпд, малые размеры и т. д. по сравнению с другими, неполупроводниковыми приборами.

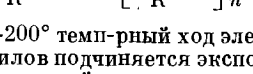
Лит.: Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, [2 изд.], М.—Л., 1957; Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; Полупроводники в науке и технике, т. 1, М.—Л., 1957; Буш Г., Винклер У., Определение характеристических параметров полупроводников по электрическим, оптическим и магнитным измерениям, пер. с нем., М., 1959; Смит Р., Полупроводники, пер. с англ., М., 1962; Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников, Л., 1963; Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, 20, № 12, 1496; Хилсум К., Роуз-Инс А., Полупроводники типа $A^{(III)}B^{(V)}$, пер. с англ., М., 1963; Парр Н., Зонная очистка и ее техника, пер. с англ., М., 1963; Процессы роста и выращивание монокристаллов, пер. с англ., М., 1963; Шефер Г., Химические транспортные реакции, пер. с нем., М., 1964; Сюше Ж. П., Физическая химия полупроводников, пер. с франц., М., 1964; Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи. Сб. статей, [перевод], М., 1960; Новые полупроводниковые материалы. Сб. переводных статей, М., 1964; Proceedings of the International Conference on the physics of semiconductors, L., 1962.

Н. А. Горюнова, З. С. Медведева.

ПОЛУПРОВОДНИКИ ПОЛИМЕРНЫЕ — органич. *высокомолекулярные соединения*, обладающие электронной проводимостью. Уд. проводимость П. п. лежит в пределах 10^{-15}—10^{-1} *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Особые свойства П. п. объясняются наличием в их макромолекулах системы сопряженных связей и, следовательно, высокой подвижностью π-электронов в пределах цепи сопряжения и сравнительно небольшой энергией возбуждения электронов. П. п. классифицируют обычно след. образом:

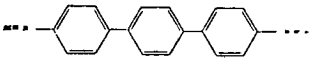
1. Полимеры с ациклической системой сопряжения, основная цепь которых состоит из виниленовых, метиленовых или других групп. Простейший представитель этой группы — полиацетилен —CH=CH—CH=CH—CH=CH—, линейный кристаллич. полиен *транс*-конфигурации; уд. электропроводность при комнатной темп-ре $\sim 10^{-4}$—10^{-6} *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$.

Полинитрилы образуются по схеме:

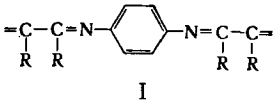


В интервале 20—200° темп-рный ход электропроводности для полинитрилов подчиняется экспоненциальному закону. Полимеризацией ацетонитрила получен полимер с уд. электропроводностью при комнатной темп-ре 10^{-11}—10^{-5}*ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$.

2. Полимеры, макромолекулы к-рых содержат ароматич. ядра, непосредственно связанные между собой или объединенные в общую структуру группами и гетероатомами, обеспечивающими непрерывность цепи сопряжения. Простейший полимер этого класса — *полифенилен*:

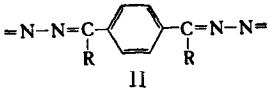


Полимерные шиффовы основания получают поликонденсацией диаминов с диальдегидами. Мол. вес этих полимеров, отвечающих общей ф-ле (I), в пределах 800—1100; уд. электропроводность при комнатной температуре 10^{-10} — 10^{-15} *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$, многие из них имеют кристаллич. структуру.



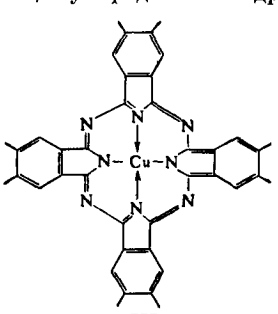
I

Полиазины (II) — продукты взаимодействия дикетонов с гидразином. Мол. вес полиазинов 1000—5000, уд. электропроводность 10^{-11}—10^{-12}, большинство из них имеет кристаллич. структуру.

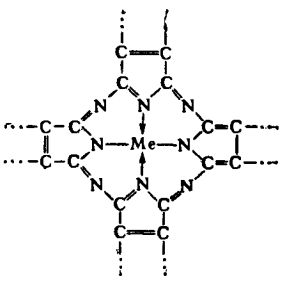


II

3. Полимеры с гетеро- и металлоциклами в основной цепи макромолекулы. К П. п. этой группы относятся т. наз. хелатные соединения, напр. полифталоцианины меди (III) и полимерные комплексы тетрацианэтилена (IV) (уд. электропроводность при комнатной температуре 10^{-9}—10^{-7}*ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$). Их обычно получают взаимодействием солей нек-рых металлов, в частности меди, с веществами, содержащими реакционноспособные группы, например гидроксильные, карбонильные, сульфидные и др.

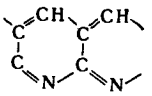


III



IV

Полимер с полупроводниковыми свойствами получается при термич. обработке *полиакрилонитрила*:



4. Полимеры с сопряженными тройными связями в основной цепи — полины

$$HC{\equiv}C-(-C{\equiv}C-)_n-C{\equiv}CH$$

П. п., в отличие от исходных диамагнитных мономеров, обычно парамагнитны [в большинстве случаев величина магнитной восприимчивости лежит в пределах $(1\div8)\cdot10^6$], что свидетельствует о существовании в полисопряженных системах нескомпенсированных магнитных моментов. Концентрация неспаренных электронов, определенная по интенсивности узкой линии электронного парамагнитного резонанса, в различных видах П. п. лежит в пределах 10^{-17}—10^{-19} парамагнитных частиц на 1 *г*.

Подобно неорганич. *полупроводникам*, П. п. обнаруживают фотопроводимость, являются эффективными катализаторами нек-рых реакций.

Лит.: Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, М., 1963; Айрапетянц А. В., Роэенштейн Л. Д., Органические полупроводники, Л., 1963; Инокути Х., Акамату Х., Электропроводность органических полупроводников, пер. с англ., М., 1963. *Б. А. Кренцель.*

ПОЛУРАСПАДА ПЕРИОД — промежуток времени, в течение к-рого первоначальное количество атомов радиоактивного изотопа вследствие распада уменьшается вдвое. Для характеристики скорости распада радиоактивных веществ (см. *Радиоактивность*) используются также такие величины, как постоянная распада λ и среднее время жизни τ, к-рые связаны с П. п. $T_{1/2}$ следующими соотношениями:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0{,}69315}{T_{1/2}} = \frac{1}{\tau}$$

П. п. радиоактивных изотопов лежат в очень широких пределах: так, П. п. Th^{232} равен $1{,}39\cdot10^{10}$ лет, Ra^{226}—1617 лет, Po^{210}—138,401 дней, Po^{212} (ThC)—$3{,}04\cdot10^{-7}$ *сек* (см. цветную вклейку в ст. *Изотопы*). Величина П. п. определяется внутренними свойствами радиоактивных ядер и не зависит от окружающих условий: темп-ры, давления, химич. состояния ра-

диоактивных веществ. Поэтому П. п. является важной характеристикой радиоактивных изотопов; в частности, можно производить их идентификацию по П. п. Определение П. п. производится или непосредственно путем наблюдения (с помощью какого-либо детектора ядерных излучений) за распадом радиоактивных веществ, или же путем многократного выделения и измерения активности их дочерних изотопов (см., в частности, *Активные осадки*).

Лит.: Мурин А. Н., Введение в радиоактивность, Л., 1955. *В. И. Барановский.*

ПОЛЯРИЗАЦИЯ — смещение электронной оболочки и ядер атомов, молекул или ионов друг относительно друга под действием внешнего электрич. поля. Смещение сохраняется до тех пор, пока действует электрич. поле. П. приводит к образованию в частицах временных (индуцированных) электрич. диполей. Эти диполи стремятся ориентироваться своими полюсами по направлению противоположно заряженных полюсов внешнего электрич. поля. Если молекула обладает постоянным *дипольным моментом*, то ее результирующий дипольный момент равен сумме постоянного и временного моментов. П. молекул (P) можно определить, измеряя *диэлектрическую проницаемость* вещества (ε),

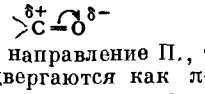
$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d}$$

где M — мол. вес, d — плотность вещества. Суммарную поляризацию (P) можно представить как сумму атомной (P_A), электронной (P_E) и ориентационной (P_O):

$$P=P_A+P_E+P_O$$

P_A характеризует смещение атомных ядер к отрицательному полюсу, P_E характеризует смещение электронов к положительному полюсу, P_O отражает дополнительную ориентацию в электрич. поле молекул, обладающих постоянным дипольным моментом. Как правило, P_E составляет незначительную часть общей П. P_O уменьшается с темп-рой.

П. химич. связей заключается в смещении электронов, осуществляющих связь, в сторону более электроотрицательного атома под действием электрич. поля. При таком смещении электроны не переходят целиком в электронную оболочку этого атома. Смещение электронов приводит к появлению на атомах соответствующих частичных электрич. зарядов, что изображается следующим образом:



Стрелка указывает направление П., т. е. смещения электронов. П. подвергаются как π-связи, так и σ-связи, однако π-связи поляризуются гораздо сильнее, чем σ-связи (см. ниже). Для большинства простых ковалентных связей величина частичных зарядов не превышает 0,3 заряда электрона и дипольный момент связи не больше 2 D; в кратных связях он гораздо выше.

П. приводит к появлению в частицах диполя, момент к-рого (m) пропорционален напряженности (E) действующего на частицу электрич. поля: $m=\alpha E$. Коэфф. пропорциональности α показывает поляризуемость и является характерным свойством каждой частицы или химич. связи. Поляризуемость есть мера способности частицы или связи к поляризации под действием электрич. поля. Между поляризацией P и поляризуемостью α существует соотношение:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4}{3}\pi N\alpha$$

где N — число Авогадро. Размерность поляризуемости *см*^{3}. Большое численное значение поляризуемости указывает на легкое рассредоточение электрич. зарядов в молекуле под действием поля. Поляризуемость зависит от подвижности электронов, к-рая определяется их энергетич. состоянием. Электроны тем подвижнее, чем они дальше от ядра. Чем больше главное квантовое число электронов, образующих химич. связь, тем выше поляризуемость связи. Электроны с одинаковым главным квантовым числом отличаются по подвижности в зависимости от побочного квантового числа (l). Так, p-электроны ($l=1$) подвижнее s-электронов ($l=0$), поэтому связи, образованные p-электронами, поляризуются значительно легче, чем связи, образованные s-электронами. При большом числе электронов в атоме или ионе (большой объем) поляризуемость выше, чем при их малом числе.

В электрич. поле легче и сильнее смещаются более слабо связанные с ядром внешние электроны. Поляризуемость молекулы зависит от поляризуемости образующих ее атомов и от характера их связи между собой. Для молекул, не имеющих сопряженных связей, поляризуемость может быть представлена как сумма поляризуемостей отдельных атомов или отдельных связей. В таблице приведены величины полярности и поляризуемости нек-рых химич. связей.

Связь	Полярность, D	Поляризуемость, *см*^{3}	Связь	Полярность, D	Поляризуемость, *см*^{3}
H — F	1,98	1,9	C — N	0,50	1,5
H — Cl	1,03	6,7	C — F	1,81	1,7
H — Br	0,78	9,6	C — Cl	1,6	6,5
H — J	0,38	13,7	C — Br	1,5	9,6
H — C	0,3	1,7	C — J	1,6	14,6
H — N	1,31	1,8	C = O	2,7	3,3
H — O	1,53	1,9	C = C	—	4,2
C — C	—	1,3	C ≡ C	—	6,2
C — O	0,36	1,5	C ≡ N	3,5	4,8

Полярность связи зависит от длины связи и различия в *электроотрицательности* связанных атомов. Поляризуемость связи зависит от подвижности электронов. Эти две величины, характеризующие химич. связь между двумя атомами, изменяются неодинаково. Известно, что *реакционная способность* молекул по отношению к полярным реагентам (ионы и полярные молекулы, создающие вокруг себя электрич. поле) в большей степени зависит от поляризуемости, чем от полярности связей. Так, полярность связи C — галоген примерно одинакова в ряду F→J; поляризуемость же ее сильно возрастает, чем, напр., объясняется чрезвычайно высокая реакционная способность иодистых алкилов.

Лит.: Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, 2 изд., Л., 1962; Чубарь В., Механизмы органических реакций, пер. с франц., М., 1963; Волькенштейн М. В., Строение и физические свойства молекул, М.—Л., 1955. *А. Г. Гинзбург.*

ПОЛЯРИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ — см. *Поляризация электрохимическая.*

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ — изменение потенциалов электродов: катода — в сторону более отрицательных значений, а анода — в сторону более положительных значений, наблюдаемое при прохождении электрич. тока через электрохимич. системы. Изменение потенциала катода наз. катодной поляризацией, а анода — анодной поляризацией. Количественно поляризация определяется величиной сдвига потенциала электрода от его равновесного значения, т. е. от разности электростатич. потенциалов, устанавливающейся между электродом и раствором при погружении электрода в раствор электролита. Поляризация является следствием замедленности одного или нескольких процессов, происходящих на электроде при

прохождении тока. В зависимости от природы этих процессов различают концентрационную, собственно электрохимич. и химич. поляризацию.

Концентрационной поляризацией наз. часть общего сдвига потенциала электрода при прохождении тока, обусловленная изменением концентрации потенциалопределяющих веществ в приэлектродном слое (см. *Электродный потенциал*), т. е. снижением концентрации исходных (потребляемых в результате реакции) веществ и ростом концентрации продуктов реакции. Указанное изменение связано с медленностью подачи к электроду или отвода от него веществ, участвующих в реакции. Величина концентрационной поляризации $\Delta\varphi$ может быть вычислена по уравнению Нернста для концентрационных цепей:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_0} \qquad (1)$$

где C_1 — концентрация потенциалопределяющих ионов в приэлектродном слое; C_0 — концентрация тех же ионов вдали от электрода; n — их валентность; R, T и F имеют общепринятое значение. В стационарных условиях электролиза $C_1 = C_0(1-i/i_d)$, где i — плотность тока, поляризующего электрод; $i_d = kC_0$ — плотность предельного тока диффузии исходных веществ к электроду, k — константа. Подставляя значение C_1 в (1), получим:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \qquad (2)$$

Перемешивание электролита, повышение темп-ры и прочие факторы, облегчающие подачу веществ к электроду или их отвод, повышают i_d и снижают концентрационную поляризацию.

Собственно электрохимической поляризацией наз. смещение потенциала электрода от его равновесного значения, обусловленное только замедленностью протекания самого электрохимич. процесса. Эта замедленность связана с тем, что электрохимич. реакция, как и всякая химич. реакция, требует определенной *энергии активации*. В отличие от обычных химич. реакций, энергия активации электрохимич. реакций, связанных с переходом заряда через границу электрод — раствор, изменяется с изменением потенциала электрода. Поэтому, смещая потенциал в нужном направлении (в отрицательную сторону для катодного процесса и в положительную сторону для анодного), можно снизить энергию активации электрохимич. процесса и тем самым увеличить его скорость до значений, обеспечивающих прохождение тока необходимой плотности.

Иногда из общего сдвига потенциала электрода при электролизе выделяют химическую поляризацию, к-рую связывают с процессами, изменяющими химич. состав поверхности электрода. Такими процессами являются: покрытие поверхности анода пленкой труднорастворимых окислов, образование сплавов и интерметаллич. соединений на катоде и т. п. Если часть сдвига потенциала электрода, обусловленная концентрационной поляризацией, может быть легко определена, напр. путем сравнения величин сдвигов потенциала при различной скорости перемешивания электролита, то разделение электрохимич. и химич. поляризации не всегда возможно. Напр., образование пленок окислов и труднорастворимых солей на поверхности электрода может быть причиной возникновения не только химич. поляризации, но и причиной возрастания электрохимич. поляризации. Это возрастание может быть связано как с закрытием части поверхности электрода, так и с увеличением энергии активации отдельных стадий электрохимич. процесса. Величину смещения потенциала электрода от равновесного значения, обусловленную электрохимич. поляризацией, обычно наз. *перенапряжением*.

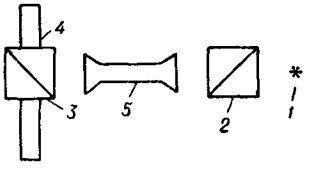
Величина поляризации возрастает с увеличением плотности тока, уменьшается с ростом темп-ры и зависит в сильной степени от природы электрохимич. реакции, материала электрода, состава раствора и других факторов. При электролитич. осаждении металлов на катоде, как правило, не наблюдается большой поляризации. Поэтому электроды из нек-рых металлов (Hg, Cu), погруженные в растворы своих солей, наз. неполяризующимися электродами. Исключением являются железо, никель, кобальт. Более высокие значения П. э. наблюдаются в случае электролитич. выделения водорода и кислорода.

П. э. играет большую роль при практич. проведении различных электрохимич. процессов. Во многих случаях *электролиза* возникновение поляризации нежелательно, т. к. приводит к дополнительному расходу электроэнергии за счет возрастания напряжения на электролитич. ваннах. Поляризация электродов электрохимич. источников тока снижает их мощность и полезную отдачу по энергии. С другой стороны, если бы процессы выделения водорода и кислорода не сопровождались заметной поляризацией, то было бы невозможно осуществление ряда электрохимич. процессов, протекающих при потенциалах более отрицательных, чем потенциал обратимого водородного электрода, или при потенциалах более положительных, чем потенциал кислородного электрода (+1,24 *в*).

Напр., образование амальгам щелочных металлов при электролитич. получении хлора и щелочей становится возможным из-за высокой поляризации при выделении водорода на ртути. Свинцовый аккумулятор нельзя было бы зарядить и хранить в заряженном состоянии, если бы не наблюдалось большой поляризации при выделении водорода на свинце. Большая поляризация, наблюдаемая при выделении кислорода на никеле, позволяет получить высшие окислы никеля на положительном электроде щелочного аккумулятора при его зарядке. Высокое значение П. э. при выделении водорода на цинке обеспечивает большую коррозионную стойкость цинкового электрода в растворах солей и щелочей, от к-рой существенно зависит сохранность сухих марганцевоцинковых элементов и серебряноцинковых аккумуляторов.

Лит.: Глесстон С., Введение в электрохимию, пер. с англ., М., 1951; Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Сочеванов В. Г., Гальванические элементы, М.—Л., 1951. *П. Д. Луковцев.*

ПОЛЯРИМЕТРИЯ — метод физико-химич. исследования, основанный на измерении вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами. Последние чаще всего являются органич. соединениями с *асимметрическим атомом углерода*. Измерения производят с помощью поляриметров, представляющих собой оптич. приборы, в к-рых луч источника света *1* последовательно проходит через систему двух поляризующих призм (или поляроидов) — неподвижного поляризатора *2* и вращаемого анализатора *3*, угол поворота к-рого отсчитывается по лимбу *4*. Измерения сводятся в принципе к нахождению положений минимальной освещенности (погасания) в отсутствии оптически активного вещества и затем с таким веществом, помещенным в поляриметрич. трубку *5*. Для повышения точности отсчета применяют обычно т. н. полутеневые устройства, позволяющие заменить установку на погасание нахож-



дением равенства освещенности двух или трех частей поля. Точность обычных полутеневых поляриметров 0,05°; лучшие приборы такого типа дают точность порядка 0,001—0,002°, а отдельные современные фотоэлектрич. поляриметры позволяют поднять точность еще на порядок. Разновидностью поляриметров являются т. н. сахариметры, специально предназначенные для поляриметрич. исследований р-ров тростникового сахара. От поляриметров сахариметры отличаются тем, что вращение образца компенсируется противоположным вращением эталонной кварцевой пластинки.

Полученный при измерениях угол α пересчитывается обычно на уд. вращение [α] или молекулярное вращение [M] по ф-лам:

$$[\alpha]=\frac{\alpha}{lc} \text{ и } [M]=\frac{M}{100}[\alpha]$$

где l — длина слоя оптически активного вещества в дециметрах, c — концентрация р-ра в *г/мл* (для гомогенных оптически активных жидкостей место c в формуле занимает d — плотность), M — мол. вес.

Хотя уд. вращение — величина, от концентрации не зависящая, однако фактически почти всегда наблюдается нек-рая зависимость величины уд. вращения от концентрации. Для большинства оптически активных веществ эта зависимость невелика, в отдельных же случаях с концентрацией может меняться не только величина, но и знак вращения. Так, уд. вращение яблочной к-ты в воде следующим образом зависит от концентрации c:

$$[\alpha]_D^{20}=5,891-0,08959\,(100-c)$$

Пропорциональность, существующая между вращением и концентрацией оптически активного вещества, позволяет использовать поляриметрич. измерения для количественного определения оптически активных веществ (естественно, что в этом случае концентрационная зависимость уд. вращения должна быть не слишком велика). В частности П. давно уже является основным методом контроля в сахарной пром-сти: по величине угла вращения определяют содержание сахара в р-ре. Кроме того, поляриметрич. методы используются для анализа эфирных масел, алкалоидов, антибиотиков и др. веществ.

Большое значение имеет использование поляриметрич. методов в теоретич. органич. химии; на основании определения знака и величины вращения плоскости поляризации можно судить о химич. строении и пространственной конфигурации, делать выводы о механизме реакций. Для этих целей в последнее время особенно успешно используется *спектрополяриметрия*.

Лит.: Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., ч. 3, М., 1950, с. 156; Физические методы органической химии, под ред. А. Вайсбергера, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 184. *В. М. Потапов.*

ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ — один из видов *химической связи*.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — метод качественного и количественного определения иона (вещества), основанный на восстановлении на непрерывно обновляющемся ртутном или др. электроде. Подробнее см. *Полярография*.

ПОЛЯРОГРАФИЯ — один из электрохимич. методов анализа, предложенный Я. Гейровским в 1922. В основе метода лежит явление предельного *диффузионного тока*, величина к-рого пропорциональна концентрации вещества, обусловливающего данный ток. Величину предельного тока (i_d) находят по т. наз. полярограмме, представляющей собой кривую зависимости силы тока от приложенного напряжения (рис. 1). Для получения полярограммы необходимо, чтобы поверхность катода была значительно меньше поверхности анода, с тем чтобы при прохождении тока потенциал анода практически не изменялся (неполяризующийся анод). В этом случае величина φ_a (потенциал анода) в известном выражении закона Ома для проводников второго рода($E=\varphi_a-\varphi_k+IR$) м. б. принята за постоянную.

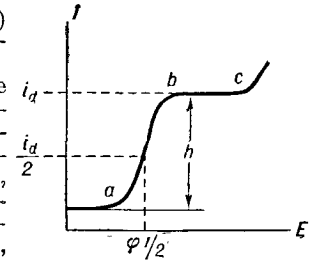


Рис. 1.

Так как сопротивление цепи R, включая сопротивление р-ра, в полярографич. установках не превышает обычно 2—3 тыс. *ом*, и т. к. сила тока при полярографич. измерениях измеряется микроамперами, то произведение IR представляет величину настолько малую, по сравнению с приложенным извне напряжением E, что ею можно пренебречь; в таком случае величина E м. б. принята за потенциал катода (φ_k) по отношению к данному электроду сравнения. Т. обр., полярограмма отражает процесс, протекающий только на одном электроде, обычно на катоде. Участок a—b наз. полярографич. волной, участок b — c — площадкой диффузионного тока. Высота полярографич. волны h пропорциональна концентрации вещества, обусловливающего ее появление.

Полярографич. волны наблюдаются при потенциалах, характерных для данного иона в данном р-ре. Потенциал, отвечающий середине волны (то есть той точке, в к-рой сила тока равна половине предельного диффузионного тока $i_d/2$), наз. потенциалом полуволны ($\varphi_{1/2}$, рис. 1) и является важной качественной характеристикой восстанавливающегося иона. Потенциал полуволны не зависит от абс. концентрации данного иона в данном р-ре. Величины потенциалов полуволны различных веществ приводятся в руководствах по полярографии и, кроме того, изданы отдельно (A. Vlček, см. библиографию). При наличии нескольких ионов в одном р-ре можно получить последовательно ряд волн (т. наз. полярографич. спектр, рис. 2). При достаточно отрицательном потенциале, величина к-рого определяется составом р-ра, на полярограмме наблюдается возрастание силы тока, вызванное электролизом воды (выделение водорода).

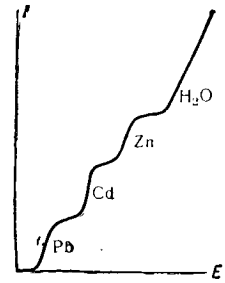


Рис. 2.

Связь между высотой волны и концентрацией определяемого вещества, выражающаяся в общем виде ур-нием $i_d=Kc$, выражается при работе с ртутным капельным электродом *Ильковича уравнением*. Ртуть, служащая катодом, вытекает с определенной скоростью из тонкого стеклянного капилляра. Отрываясь от последнего, ртутная капля уносит с собой выделившийся на ней металл, и процесс восстановления продолжается уже на свежей капле, появляющейся в устье капилляра тотчас же после отрыва предыдущей капли. Это постоянное обновление поверхности является достоинством ртутного капельного электрода. Кроме того, на ртути велико перенапряжение для выделения водорода, что позволяет восстанавливать ионы электроотрицательных металлов (свинца, цинка, кадмия и т. п.). В положительной области потенциалов применение ртутного электрода ограничено окислением самой ртути (потенциал, при к-ром происходит это окисление, зависит от состава р-ра). Для работы в этой области пригодны электроды из благородных металлов — платины, золота. Однако поверх-

ность твердых электродов, не обновляясь, постепенно изменяется вследствие отложения металла на ней, образования окислов или вследствие явлений адсорбции, что вносит осложнения в процесс полярографирования и не всегда позволяет получать воспроизводимые результаты.

Неполяризующимся анодом в первых работах по полярографии служила ртуть, наливаемая на дно электролизера («донная» ртуть). Однако потенциал донной ртути изменяется при изменении состава р-ра, что вносит неопределенность в величину потенциала катода и исключает возможность сопоставления полярограмм одного и того же иона, полученных в разных условиях. Поэтому в настоящее время обычно пользуются стандартными электродами сравнения с достаточно большой площадью поперечного сечения (ок. 400 *мм*^{2}). Электрод сравнения соединяют с катодным пространством соединительными ключами различной конструкции.

Из ур-ния Ильковича следует, что сила диффузионного тока пропорциональна характеристике капилляра — произведению $m^{2/3}\tau^{1/6}$. Поэтому для сравнения высоты полярографич. волн между собой необходимо знать эту величину. Ее определяют экспериментально путем подсчета числа капель за единицу времени и взвешиванием полученной массы ртути. Обычно работают при скорости капания от 1 до 6 сек., радиус капли составляет 0,4—0,7 *мм*. Т. к. капля ртути, вытекая из капилляра, непрерывно растет и, достигнув максимальной величины, отрывается, то соответственно изменяется и сила тока на протяжении «жизни» одной капли. Чем крупнее капля, тем больше осцилляции силы тока. Полярографич. кривая, полученная автоматически, имеет поэтому вид, изображенный на рис. 3. При расчетах по ур-нию Ильковича пользуются средним значением силы тока, для к-рого и выведен числовой коэфф. 605. При визуальном снятии полярограмм регистрируют силу тока чаще всего в момент ее максимального значения.

Рис. 3.

Для обеспечения переноса вещества к электроду только за счет диффузии (для устранения миграционных токов) и для уменьшения сопротивления р-ра полярографирование проводят в присутствии соответствующего электролита — «фона». Состав фона может влиять на коэфф. диффузии данного иона, поэтому обычно указывают, на каком фоне получена полярограмма. Кроме того, состав фона может влиять и на потенциал полуволны: присутствие комплексообразователей, напр., сдвигает потенциал полуволны в сторону отрицательных значений. Этот факт широко используется в практич. полярографии для разделения волн восстановления веществ, одновременно присутствующих в р-ре и близких по величине нормального потенциала.

Принципиальная схема полярографич. установки дана на рис. 4. Подобная установка легко может быть собрана из отдельных приборов. Однако для удобства работы созданы специальные приборы—полярографы — различной конструкции. Первый полярограф Гейровского (1925) позволял автоматически изменять налагаемое напряжение с определенной скоростью при помощи электромотора, а регистрация силы тока производилась также автоматически: световой луч, отраженный от зеркальца чувствительного гальванометра, падал на вращающийся барабан с фотобумагой. Различные полярографы этого типа выпускаются как в СССР, так и за рубежом. Успехи в области электроники позволили сконструировать новый тип полярографа, в к-ром фоторегистрация силы тока заменена самопишущим устройством. «Электронные» полярографы обладают повышенной чувствительностью и позволяют измерять силу тока с большой точностью, т. к. они снабжены устройством, сглаживающим осцилляции силы тока и компенсирующим остаточный ток. В практике широко применяют визуальные полярографы, в к-рых изменение напряжения производится от руки, а отсчет силы тока непосредственно по показаниям гальванометра. Эти приборы дешевы по сравнению с автоматическими, удобны в обращении и особенно пригодны для быстрых серийных определений.

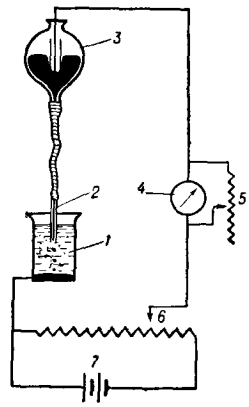


Рис. 4. Схема полярографической установки: *1* — электролизер; *2* — ртутный капельный электрод; *3* — резервуар с ртутью; *4* — гальванометр; *5* — шунт к гальванометру; *6* — реостат (потенциометр); *7* — аккумулятор.

Пользуясь обычными полярографич. методами, можно определять количества вещества при концентрации 10^{-3}—10^{-4} *моль/л*. Наибольшее применение полярографич. метод получил для определения меди, цинка, кадмия, свинца, таллия.

Полярографич. методы развиваются в направлении повышения чувствительности и избирательности. Так, предложено несколько схем дифференциальных установок, позволяющих измерять диффузионный ток в координатах $\frac{di}{dE}$ —E. Много внимания уделяется за последние годы осциллографич. полярографии: применение осциллографа в сочетании с различными схемами подачи напряжения на ртутный электрод позволяет фиксировать на экране осциллографа катодно-анодные процессы в различных координатах, что имеет особую ценность для исследовательских целей. Полярографич. метод имеет вообще большое значение как метод исследования электрохимич. процессов.

Кроме ртутного капельного электрода, в нек-рых случаях применяют амальгамный капельный электрод, позволяющий получать анодные полярограммы, то есть изучать анодное растворение металлов, находящихся в ртути. Этот же метод используется для изучения взаимодействия металлов, растворенных в ртути, приводящего к образованию интерметаллич. соединений.

За последние годы успешно развивается метод «амальгамной полярографии с накоплением», позволяющий определять нек-рые ионы в концентрациях порядка 10^{-6}—10^{-7} *М/л*; метод основан на накоплении определяемого иона в ртутной капле при катодной поляризации с последующим снятием анодной полярограммы. Ртутная капля в этом случае применяется неподвижная — «висячего» или иного типа.

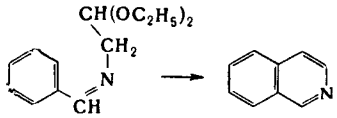
За последние годы намечаются новые области применения П. — неводные р-ры и расплавы.

Библиография публикуемых в периодич. печати работ систематически ведется Институтом полярографии Чехословацкой Академии наук. По данным на конец 1963, общее число работ по П. превышало 13000.

Лит.: Гейровский Я., Полярографический метод, теория и практическое применение, перевод, Л., 1937; Кольтгоф И. М., Лингейн Д. Д., Полярография, пер. с англ., М.—Л., 1948; Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, v. 1—2, 2 ed., N. Y., 1952; Vlček A. A., Tabulky půlvlnových potenciálů anorganických depolarisátorů, Praha, 1956; Zuman P., Kolthoff I. M., Progress in polarography, v. 1—2, N. Y.—L., 1962; Терентьева А. П., Яновская Л. А., Полярографический метод в органической химии, в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 5, М., 1957; Крюкова Т. А., Синякова С. И.,

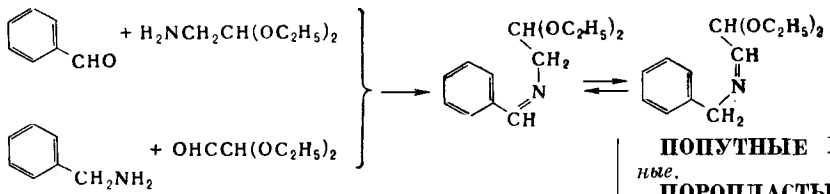
Арефьева Т. В., Полярографический анализ, М., 1959; Страдынь Я. П., Полярография органических нитросоединений, Рига, 1961. *О. А. Сонгина.*

ПОМЕРАНЦА — ФРИЧА РЕАКЦИЯ — синтез изохинолинов циклизацией бензальдиминоацеталей:

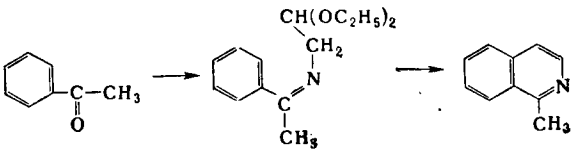


Конденсирующим средством в П.—Ф. р. является обычно H_2SO_4 (70%-ная и выше), иногда в смеси с HCl, CH_3COOH, P_2O_5 или $POCl_3$. Циклизация происходит по схеме электрофильного замещения и подчиняется правилу ориентации. Так, из *м*-этоксибензальдегида образуется 7-этоксиизохинолин; цикл замыкается в пара-положении относительно этокси-группы. Циклизация *м*-галогенобензальдегидов приводит к смеси 5- и 7-галогенизохинолинов. Из *м*-оксибензальдегида получают 64% 7-оксиизохинолина и 5% 5-оксиизохинолина. Циклизация значительно облегчается при наличии HO- и RO-заместителей, в особенности в мета-положении относительно к альдегидной группе, и затруднена в случае галогенов и в особенности нитрогруппы в бензольном ядре. Поэтому температурный интервал П. — Ф. р. в зависимости от заместителей изменяется в широких пределах — от 0° до 150°. Выходы изохинолинов обычно не превышают 50%. Удовлетворительные результаты получены из *м*-окси-, *м*-алкокси- и *м*-галогенобензальдегидов, тогда как выходы изохинолинов из соответствующих *о*- и *п*-производных незначительны.

Исходные бензальдиминоацетали гладко получаются при взаимодействии ароматич. альдегидов с аминоацеталем или бензиламинов с полуацеталем глиоксаля:



Расширением П.—Ф. р. является применение кетонов вместо альдегидов, что приводит к 1-замещенным изохинолинам, напр.:



Выходы в этих случаях очень низки. Несколько лучшие результаты получают, исходя из α-арилэтиламинов и полуацеталя глиоксаля.

Хотя П.—Ф. р. вследствие низких выходов и узкого круга объектов не имеет широкого препаративного применения, ценность ее состоит в том, что она дает возможность сразу синтезировать изохинолины и притом с таким расположением заместителей, к-рое с трудом может быть достигнуто другими методами. Реакция открыта Ц. Померанцем и П. Фричем в 1893. Другими методами получения изохинолинов являются *Бишлера—Напиральского реакция*, *Пиктэ—Шпенглера реакция* и Пикте — Гамса реакция.

Лит.: Генслер В. Дж., в кн.: Органические реакции, сб. 6, пер. с англ., М., 1953, с. 218; его же, в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 264. *Б. Л. Дяткин.*

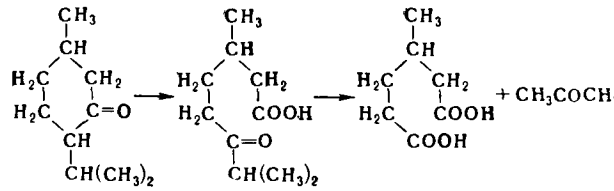
ПОПОВА ПРАВИЛО — правило, устанавливающее закономерности окисления *кетонов*. Согласно П. п., окисление кетонов приводит к разрыву любой углерод-углеродной связи при карбонильной группе, причем в случае кетонов, содержащих две метиленовых группы по обе стороны от карбонильной, образуется смесь из четырех карбоновых к-т:

$$RCH_2-CO-CH_2R' \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} RCOOH + R'CH_2COOH + RCH_2COOH + R'COOH$$

Третичный атом углерода окисляется легче вторичного, вторичный — легче первичного, а четвертичный не окисляется вовсе, поэтому часто кетоны окисляются более однозначно, чем этого требует П. п.:

$$RCH_2COCH_3 \longrightarrow RCOOH + CH_3COOH$$

$$R_2CHCOCH_2R' \longrightarrow R_2CO + R'CH_2COOH$$



$$R_3CCOCH_3 \longrightarrow R_3CCOOH + CO_2 + H_2O$$

Обычно кетоны окисляют нагреванием с энергичными окислителями (перманганат или бихромат в кислой среде), поэтому часто получаются кислоты с меньшим числом атомов углерода, чем предусматривается П. п.; это следует учитывать при установлении строения кетона по продуктам его окисления. П. п. сформулировано А. Н. Поповым в 1868—72.

Лит.: Royals E. E., Advanced organic chemistry, N. Y., 1956, p. 742; Traité de chemie organique, v. 7, P., 1950, p. 752. *Н. П. Гамбарян.*

ПОПУТНЫЕ ГАЗЫ — см. *Газы нефтяные попутные.*

ПОРОПЛАСТЫ (губчатые материалы) — газонаполненные пластмассы, в к-рых газ заполняет сообщающиеся между собой ячейки (полости). Физико-механич. и теплоизоляционные свойства П., так же как и *пенопластов*, определяются в основном степенью вспенивания полимера. Пористая структура П. обусловливает газо- и паропроницаемость и лучшие, чем у пенопластов, звукопоглощающие свойства, т. к. система сообщающихся пор создает «звуковой лабиринт», в к-ром теряется энергия звуковых колебаний. Типичная для П. зависимость коэфф. звукопоглощения от частоты колебаний приведена на рис. 1. Эластичные П. обладают способностью уменьшать вибрацию и являются прекрасным амортизирующим материалом (рис. 2). Ниже приведены основные способы получения П.

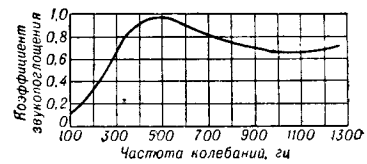


Рис. 1. Коэффициент звукопоглощения поропластов при различных частотах звуковых колебаний.

Спекание гранулированного или измельченного термопластичного полимера. Полимер (поливинилхлорид, полиэтилен и др.) нагревают до темп-ры размягчения, в результате чего отдельные зерна спекаются, образуя

П. Иногда при спекании применяют давление. Регулируя степень измельчения полимера и давление, можно получать П. с различным размером пор. Этим способом пользуются для производства пористых фильтров.

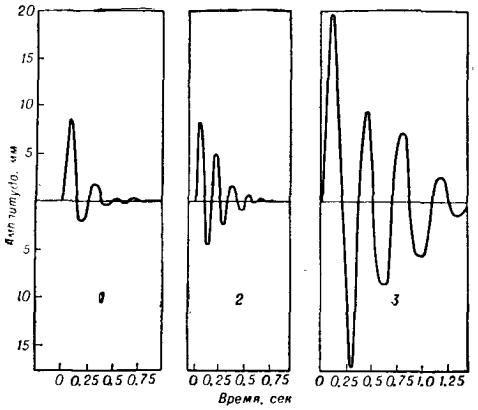


Рис. 2. Амортизационные свойства различных материалов: *1* — сидение из эластичного поропласта; *2* — пневматическая подушка; *3* — пружинное сидение.

Выщелачивание из пластмассы наполнителя. Наполнителем может служить материал, способный растворяться в соединениях, не растворяющих полимер. Размер и количество пор зависят от количества и степени измельчения наполнителя.

Вспенивание водных р-ров соединений, способных образовывать трехмерные структуры. Водные р-ры компонентов, образующих при взаимодействии трехмерный полимер (водорастворимая смола и отвердитель), с помощью быстровращающихся мешалок смешивают с воздухом в присутствии пенообразующих веществ (мыла, сапонин, сульфонафтенаты и т. п.), получая при этом жидкую пену. Стойкость жидкой пены определяется в основном прочностью и эластичностью структурированного полимера, образующего стенки газовых ячеек. При отверждении смолы и последующем высушивании пены происходит обычно значительная усадка материала, сопровождающаяся частичным разрушением стенок ячеек. Это обусловливает получение пористой структуры.

Вспенивание эластомера, насыщенного газом. Этот способ применяют для получения губчатых эластомеров на основе пластифицированного поливинилхлорида. Смесь полимера с большим количеством пластификатора (паста) насыщают газом (обычно CO_2). Насыщение производится либо в автоклаве при относительно небольшом давлении и при низкой темп-ре, обеспечивающей максимальное растворение газа в пасте, либо при высоких темп-рах и давлении в прессформе. В последнем случае CO_2 образуется за счет разложения карбонатов или бикарбонатов натрия и аммония. После насыщения газом давление резко снижается до атмосферного, в результате чего паста вспенивается. Снижение давления при автоклавном способе осуществляется путем выпуска насыщенной пасты из автоклава; последующий быстрый прогрев пены обеспечивает желатинизацию поливинилхлорида и получение готового П. При получении П. в прессформе снижение давления производится быстрым подъемом пуансона.

Лит. см. при ст. *Пенопласты.* *Н. А. Напалков.*

ПОРОХА — метательные *взрывчатые вещества*, твердые многокомпонентные системы, характеризующиеся способностью устойчиво гореть без доступа воздуха с образованием больших количеств нагретых газообразных продуктов. П. используются преим. в военной технике как источник энергии для метания снарядов и для приведения в движение ракет, а также в небольших количествах для изготовления воспламенителей, огнепроводного шнура, замедлителей (см. *Средства инициирования*), фейерверочных устройств, генераторов газа высокого давления и для др. целей. П. для ракетных двигателей часто называют твердыми ракетными топливами.

Возможность горения П. без доступа воздуха обеспечивается содержанием в их составе не только горючего, но и окислителя в виде неорганич. (напр., соли азотной или хлорной к-т) или органич. (*нитроэфиры*, нитросоединения) кислородсодержащих веществ. Устойчивость горения П., т. е. способность их к относительно медленному сгоранию параллельными слоями, не сопровождающемуся переходом во взрыв или детонацию, достигается гл. обр. изготовлением их в виде монолитных, лишенных трещин и пор зерен или шашек. Чтобы выдерживать без нарушения монолитности действие значительных нагрузок, возникающих в стволе орудия или ракетной камере (давление пороховых газов, инерционные и центробежные силы, ультразвуковые колебания и т. п.), пороховые зерна и шашки должны обладать достаточной прочностью, к-рая придается им введением в состав П. в качестве одного из основных компонентов высокомолекулярных веществ.

Скорость газообразования при горении П. пропорциональна величине поверхности заряда S и скорости горения u. Величина S задается размерами и формой пороховых зерен и шашек, изготовляемых в виде цилиндров (обычно с одним или несколькими каналами), призм, пластин, лент, шариков и т. п.

В зависимости от формы зерен величина S при горении меняется по-разному. Если при горении П. S уменьшается, то обычно уменьшается и скорость газообразования. Такое горение называют дегрессивным; если поверхность зерен возрастает,— прогрессивным. В том случае, если поверхность горения постоянна или растет, давление в стволе орудия или ракетной камере м. б. достаточно высоким в течение большей части периода горения заряда, чем при дегрессивном горении. Обычно при этом больше и энергия, передаваемая пороховыми газами метаемому объекту. Для получения постоянной скорости газообразования шашки ракетных П. нередко бронируют, покрывая поверхность или отдельные участки ее слоем негорючей пластмассы. Винтовочные П., обычно горящие прогрессивно, иногда подвергают флегматизации, пропитывая наружные слои зерна веществами, снижающими скорость горения (напр., камфарой).

Скорость горения П. зависит от давления (p) и начальной темп-ры (T_0), обычно увеличиваясь при их возрастании по закону:

$$u = Bp^{\nu}/(1 - AT_0) \text{ см/сек}$$

где A, B и ν — константы, зависящие от состава и структуры П., причем $0 < \nu < 1$. Чем меньше зависимость скорости горения П. от давления и темп-ры, тем, в частности, устойчивее может гореть П. в ракетном двигателе. Скорость горения большинства П. в ракетной камере, обычно работающей при давлении не выше 100 *ат*, порядка 1 *см/сек*; в артиллерийских орудиях, где давление составляет 2—3 тыс. *ат*, скорость горения на 1—2 порядка выше.

Время сгорания заряда определяется скоростью горения и наименьшим размером (толщиной горящего свода) зерна или шашки. В артиллерийских орудиях и стрелковом оружии заряд сгорает за сотые и тысячные доли секунды; П. в ракетном двигателе могут гореть десятки секунд. Соответственно толщина горящего свода меняется от долей миллиметра (напр., для пистолетных П.) до нескольких дециметров (для пороховых зарядов ракет дальнего действия). Длина шашки в последнем случае может достигать нескольких метров, а вес 10—20 *т*.

Основными энергетич. характеристиками П. являются теплота сгорания Q, обычно определяемая при постоянном объеме и воде жидкой ($Q_ж$), и приведенный к нормальным условиям объем газообразных продуктов горения V_0. Работоспособность П. характеризуют силой пороха $f = p_0 v_0 T_г/273°$, где p_0 — атмосферное давление, а $T_г$ — максимальная темп-ра газов (°К) ($T_г$ обычно тем выше, чем больше Q). Важной характеристикой ракетных П. является единичный импульс $J_{ед.} = 0{,}1 u_э$ *кг·сек/кг*, где $u_э$ — эффективная скорость истечения продуктов горения из сопла ракетной камеры

(*м/сек*). $J_{ед.}$ показывает, какую тягу может развить ракетный двигатель при сгорании в нем 1 *кг* П. в 1 *сек*, и обычно тем больше, чем выше Q и v_0.

Основные виды современных П.— нитроцеллюлозные, смесевые П. и дымный (черный) порох. П. на основе нитроцеллюлозы (бездымные П., ранее назывались коллоидными, или коллоидальными) представляют собой высокомолекулярное взрывчатое вещество — *нитроцеллюлозу*, пластифицированную тем или иным низкомолекулярным органич. растворителем. При этом получается твердое, прочное, роговидное вещество. Различают 3 основных вида нитроцеллюлозных П.: пироксилиновые (на легколетучем растворителе), баллиститные (на труднолетучем растворителе) и кордитные (на смешанном растворителе). Два последних вида называют также нитроглицериновыми П. Известны П. *без растворителя* — нитрованные *вискоза* или пергамент.

Пироксилиновые П. изготовляют желатинизацией пироксилина легколетучим органич. растворителем, чаще всего смесью этилового спирта и диэтилового эфира, и продавливанием полученной массы через матрицу нужного сечения на гидравлич. прессе. Полученную пороховую ленту или шнур режут на куски определенной длины, освобождают от части спирто-эфирной смеси подсушкой теплым воздухом, *вымачивают в воде для удаления остатков растворителя*, снова сушат и иногда флегматизируют и графитуют (обрабатывая камфарой и порошкообразным графитом). Для изготовления баллиститных П. (см. *Баллиститы*) обычно применяют коллоксилин, к-рый пластифицируют *нитроглицерином, диэтиленгликольдинитратом* или др. *нитроэфирами*. После пластификации растворитель остается в составе П., что значительно сокращает время его изготовления и позволяет получать шашки больших размеров. При изготовлении *кордитов* в качестве пластификаторов нитроцеллюлозы (в основном высокоазотной) применяют нитроглицерин и легколетучий растворитель (ацетон, спирто-эфирную смесь и т. п.); объем произ-ва кордитов очень невелик.

Кроме нитроцеллюлозы и труднолетучего (а также остатков легколетучего) растворителя, П. обычно содержат ряд добавок. Так, для облегчения пластификации в них вводят дибутилфталат, динитротолуол и др.; чтобы избежать разложения и самовоспламенения П. при их произ-ве и хранении применяют стабилизаторы — дифениламин, диэтил- или диметилдифенилмочевину (централит) и т. д. Для уменьшения образования пламени, ослепляющего расчет и демаскирующего орудие при выстреле, в П. вводят пламегасящие добавки, в частности K_2SO_4; чтобы уменьшить износ (разгар) ствола орудия, в П. добавляют вещества, уменьшающие теплоту сгорания, напр. динитротолуол. Зависимость скорости горения ракетных П. от давления и темп-ры регулируют, вводя в них катализаторы, напр. соли свинца и др. металлов. Составы нек-рых нитроцеллюлозных П. приведены в табл. 1 и 2. Помимо обычных П., применяют разного рода специальные составы: беспламенные, пламегасящие, малогигроскопичные, пористые, флегматизированные и т. д.

Для стрелкового оружия и артиллерийских орудий могут быть применены все 3 вида нитроцеллюлозных

Таблица 1. Состав и некоторые свойства пироксилиновых П.

Состав, %:		
Пироксилин	81	95
Спиртоэфирный растворитель	2	1
Дифениламин	1	1
Динитротолуол	10	—
Камфара	—	2
Дибутилфталат	4	—
K_2SO_4	1	1
Прочее	1	—
Свойства:		
$Q_ж$, *ккал/кг*	700	900
V_0, *л/кг*	1010	910
f, *кг·дм/кг*	880000	1020000

Таблица 2. Состав и некоторые свойства баллиститных и кордитных П.

	Баллиститы		Кордит
Состав, %:			
Нитроцеллюлоза	57	56	73
Нитроглицерин	40	28	18
Спирто-ацетоновый растворитель	—	—	2
Динитротолуол	—	11	—
Централит	1	7	3
Вазелин	—	—	3
Прочее	2	1	1
Свойства:			
$Q_ж$, *ккал/кг*	1200	880	850
V_0, *л/кг*			990
f, *кг·дм/кг*			1 030 000
$J_{ед.}$, *кг·сек/кг*	220	200	—

П. При изготовлении шашек больших размеров для ракетных двигателей используются баллиститные П. $Q_ж$ ракетных П., как правило, выше, чем артиллерийских (900—1300, вместо 700—900 *ккал/кг*). $J_{ед.}$ обычно *составляет 180—230 кг·сек/кг*.

Смесевые П. представляют собой твердые монолитные смеси порошкообразного окислителя и высокомолекулярного горючего; наполнителями обычно служат неорганич. вещества (NH_4ClO_4, $KClO_4$, NH_4NO_3 и др.). В качестве связующих в смесевых П., появившихся во время второй мировой войны, применяли битум и асфальт, в современных — используют в основном синтетич. каучуки и смолы, напр. полиуретановые, эпоксидные, полиэфирные и др.

Изготовление смесевых П. заключается в тщательном смешении окислителя с горючим и добавками (катализаторами, стабилизаторами, инициаторами полимеризации, порошкообразными высококалорийными металлами, напр. алюминием, и др.) и заполнении получившейся пластичной массой соответствующей изложницы или непосредственно ракетной камеры. Формование заряда производят заливкой (часто с виброусадкой), прессованием на шнекпрессах и др. методами. Если в качестве связки применен термопластичный высокополимер, смешение массы и формование заряда производят при нагревании. Необходимые твердость и прочность П. приобретают после охлаждения. Смесевые П. используются почти исключительно как твердое ракетное топливо. Такие П. обладают рядом преимуществ перед баллиститными: из них легче получить заряды больших размеров, теплота сгорания и уд. импульс их обычно больше, а зависимость скорости горения от темп-ры и давления меньше. Состав и свойства нек-рых смесевых П. приведены в табл. 3.

Таблица 3. Состав и некоторые свойства смесевых П.

Состав, %:		
Перхлорат аммония	74	70
Полистирол	18	—
Бутадиеновый каучук	—	19
Полиэфирные смолы	7	—
Алюминий	—	10
Прочее	1	1
Свойства:		
$Q_ж$, *ккал/кг*	1100	1400
$J_{ед.}$, *кг·сек/кг*	220	240

Своеобразной разновидностью смесевых П. является дымный (черный) порох, в к-ром цементатором служит сера. В качестве окислителя в дымных П. применяют, как правило, KNO_3, а основного горю-

чего — древесный уголь. Обычный состав дымного П.: 75% KNO_3, 10% S и 15% угля. $Q_ж \simeq 700$ *ккал/кг*, $V_0 \simeq 300$ *л/кг*. Изготовляют дымный П. смешением тонкоизмельченных компонентов и обработкой полученной смеси (т. наз. порохов ой мяк оти) на прессах, зернильных и др. машинах до получения плотных округлых зерен определенного размера (для разных типов П. от 0,1 до нескольких *мм*). Вследствие малой прочности порохового зерна, относительно низких теплоты и объема газообразных продуктов горения, образования при сгорании большого количества твердых веществ (большое количество дыма, нагар на стенках ствола) дымный П. почти совершенно вытеснен бездымными. Небольшие количества его применяют лишь для изготовления средств воспламенения, для стрельбы из охотничьих ружей и др. целей.

Лит.: Будников М. А. [и др.], Взрывчатые вещества и пороха, М., 1955; Жидкие и твердые ракетные топлива. Сб. переводов, М., 1959; Паушкин Я. М., Химия реактивных топлив, М., 1962; Серебряков М. Е., Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет, 3 изд., М., 1962; Уимпресс Р Н., Внутренняя баллистика пороховых ракет, пер. с англ., М., 1952; Горст А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, М., 1957; Зельдович Я. Б. [и др.], Импульс реактивной силы пороховых ракет, М., 1963; Davis T. L., The chemistry of powder and explosives, v. 1—2, N. Y.—L., 1941—43.

А. С. Бакаев, И. В. Тишунин, Б. Н. Кондриков.

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ (металлокерамика) — группа технологич. методов произ-ва металлич. порошков и спеченных изделий из них, а также — из композиций металлов с неметаллами.

Методы, близкие к современной П. м., минующие процессы литья, применялись еще с древних времен. В гробницах египетских пирамид и в древних памятниках культуры индейских племен Америки найдены порошкообразные драгоценные металлы. Железные колонны двухтысячелетней давности в г. Дели (Индия) были изготовлены спеканием в сочетании с ковкой из железной крицы (губки), восстановленной из богатой железной руды. Аналогичным методом изготовлялись стальные изделия в древней Киевской Руси. Эти древние варианты технологии спекания вызывались необходимостью преодоления трудностей литья такого тугоплавкого для того времени металла, как железо. Впоследствии, когда была развита выплавка чугуна и стали, спекание железного порошка было на длительное время прекращено. П. м. в ее современной форме возникла в результате исследований П. Г. Соболевского, разработавшего в 1826 метод произ-ва ковкой платины и изделий из нее спеканием. Спустя несколько десятилетий, в связи с разработкой метода плавления чистой платины металлокерамич. технология ее произ-ва была оставлена. Методы П. м. вновь приобрели важное значение в начале 20 в. в связи с возникшей потребностью произ-ва проволок для электрич. ламп из тугоплавкого вольфрама (т. пл. 410°) (см. ниже).

Современная П. м. развивается в двух основных направлениях : 1) создание материалов и изделий с такими составами, структурами и свойствами, к-рые недостижимы методами плавки; 2) создание материалов и изделий с обычными свойствами, но с более выгодными технико-экономич. показателями произ-ва, чем при технологии, основанной на плавке.

Часть производимых промышленностью металлич. порошков используется непосредственно: как катализаторы химич. процессов (Ni, Pt), для декоративных или защитных покрытий (Al, бронза), во взрывчатых, осветительных , горючих смесях (Mg, Zr), в припоях, в частности для пайки металлов с неметаллами (Ti, Mo), для обмазок сварочных электродов (Fe, ферросплавы), для усиления эффективности ацетиленовой сварки и резки (Fe), как термитные смеси ($Al+Fe_3O_4$) для сварки металлич. деталей и т. д. Однако законченная металлокерамич. технология произ-ва заготовок и изделий состоит из след. основных этапов: 1) получение порошков, 2) составление шихт, 3) формование заготовок (брикетов), 4) спекание, 5) обработка спеченных заготовок в изделия.

Иногда формование и спекание объединяют («горячее прессование»); иногда операция формования исключается, и спеканию подвергают порошок, свободно (или с вибрационной утряской) насыпанный в огнеупорную форму. В П. м. отсутствует полное расплавление шихты при спекании компактной заготовки или изделия, но процессы плавления не исключаются целиком. Иногда частичное и даже полное расплавление исходной шихты применяют как операцию, предшествующую получению порошка; так, напр., порошки хрупких сплавов и интерметаллидов удобно получать измельчением слитка, а алюминиевый и иногда железный порошки—распылением расплавленного металла. Частичное образование жидкой фазы встречается и в нек-рых вариантах спекания.

Важнейшие материалы, изготовляемые методами П. м. Тугоплавкие металлы. В этой области металлокерамич. технология не только позволила обойти трудности плавления тугоплавких металлов, но выявила и свои новые возможности: создание материалов со структурами и свойствами, недостижимыми методами плавки. Показателен пример вольфрама. Корольки плавленого W в начале 20 в. получали в инертной атмосфере в вольтовой дуге с вольфрамовыми электродами, но они были хрупки из-за следов неудаленных примесей, гл. обр. тончайших межкристаллитных окисных пленок, выкристаллизовавшихся при застывании металла, а также из-за неоднородной крупнокристаллич. структуры плавленого W.

Кулидж и Финк (США, 1912—14) разработали технологию прессования порошков W и Mo и последующего спекания в атмосфере H_2. При спекании образуются прочные металлич. бруски с равномерной мелкозернистой структурой, к-рую удается гибко регулировать видоизменением режима спекания и зернистости исходного порошка. Эти бруски оказалось возможным ковать, а затем и волочить в проволоку, катать из них листы, штамповать при нагревах ниже темп-р рекристаллизации. В СССР металлокерамич. технология произ-ва W, Mo, а затем и ряда других тугоплавких металлов — Ta, Nb и др., начала разрабатываться с 1922 и затем была освоена на московском Электрозаводе. В современной, видоизмененной, технологии произ-ва W удается при ковке и волочении достигать удлинения более чем в 100 000 раз без промежуточных рекристаллизующих отжигов. Тонкая вольфрамовая проволока имеет прочность до 400 *кГ/мм*². Спекание Ta и Nb, образующих хрупкие гидриды, проводят не в среде водорода, а в вакууме, что одновременно способствует улетучиванию примесей. Спеченные Ta и Nb куются и прокатываются на холоду с промежуточными отжигами в вакууме.

В последние годы развиваются новые методы плавки тугоплавких металлов: вакуумная, дуговая, электронолучевая, переплавка в сочетании с зонной очисткой и др., что позволяет получать пластичные тугоплавкие металлы наивысшей чистоты. В нек-рых случаях (для Nb, Zr и др.), а также для областей применения, требующих высокой степени дегазации металлов, вакуумпереплавленные тугоплавкие металлы оказываются предпочтительней спеченных. Для изготовления заготовок больших размеров метод плавки пока является и более удобным. Однако металлокерамич. и литейная технология в произ-ве тугоплавких металлов не исключают, а дополняют друг друга. Там, где не требуется особая дегазация и рафинировка путем вакуумной плавки, металлокерамич. технология в ряде случаев оказывается более экономичной и дает высококачественную продукцию.

Карбидные твердые сплавы. *Карбиды* тугоплавких металлов обладают весьма высокой твердостью и жаропрочностью. Одним из первых нашел промышленное применение карбид вольфрама WC. При попытках изготовить изделия из WC или из эвтектич. смеси $WC+W_2C$ плавлением или спеканием получались твердые, но хрупкие сплавы, что ограничивало области их применения. Выход был найден в

спекании брикетов из смеси порошка WC с небольшими добавками порошка кобальта (3—15%). При спекании происходит расплавление кобальта (с нек-рым количеством растворенного в нем WC) и усадка брикетов до практически беспористого состояния. После остывания спеченный сплав обладает специфич. структурой: прожилки вязкой кобальтовой фазы (твердый р-р W и C в Co) пронизывают всю структуру сплава, основой к-рой служит скелет соприкасающихся зерен WC. Такой сплав обладает высокой прочностью (сопротивление изгибу до 200 *кГ/мм*²), примерно в 7—8 раз большей, чем у литых карбидов, и высокой твердостью (1200—1600 *кГ/мм*²). Промышленностью освоен широкий ассортимент металлокерамич. твердых сплавов с различными соотношениями WC и Co, а также с введением в их состав других карбидов (TiC, TaC и др.). Эти сплавы используются как наиболее производительные инструментальные материалы в процессах резания и обработки металлов давлением, обработки неметаллич. материалов, бурения горных пород и т. д.

Пористые материалы. Регулированием зернистости исходных порошков и режимов прессования и спекания можно создать изделия с дисперсной и равномерно распределенной пористостью, что недостижимо методами плавки. К важнейшим изделиям из металлокерамич. пористых материалов относятся пористые подшипники, металлич. фильтры и др. Пористые подшипники производят из бронзы, железа, иногда на алюминиевой основе. Смесь исходных порошков и графита (2—3%) прессуют до заданной пористости (25—40%) и спекают в условиях, тормозящих усадку (см. ниже), после чего изделия калибруют в прессформе. Включения графита создают сухую смазку при эксплуатации подшипника. Поры подшипников пропитывают маслом или нек-рыми пластмассами. Такие «самосмазывающиеся» подшипники работают без внешней смазки, что важно в узлах машин, где затруднена подача смазки, или при опасности загрязнения продукции (в пищевой, текстильной пром-сти и др.).

Металлич. фильтры изготовляют спеканием металлич. порошков (медных, никелевых, бронзовых, железных, нержавеющей стали, тугоплавких металлов и т. п.) заданного гранулометрич. состава (напр., 30—100 *мк* для тонких фильтров, 100—200 *мк* для грубых фильтров). Металлич. фильтры служат для очистки различных жидкостей, масел, жидкого топлива, газов и т. п.; они прочны, теплопроводны, коррозионностойки, устойчивы при повышенных темп-рах, обладают долгим сроком службы, легко прочищаются, могут быть изготовлены в широком диапазоне пористости и проницаемости. Для создания сквозной открытой пористости и для повышения проницаемости фильтра применяют исходные порошки, близкие по размерам частиц и с гладкой поверхностью, получаемые обычно распылением жидких металлов и сплавов, гранулированием их в воду или обкаткой в шаровых, вихревых мельницах и т. п. Для предотвращения усадки при спекании в исходную шихту вводят вещества, улетучивающиеся или выделяющие газы (карбонаты, оксалаты и т. п.).

К пористым металлич. изделиям относятся также пористые аккумуляторные пластины (никелевые, алюминиевые), «потеющие» детали с непрерывным испарением соответствующей жидкости из их пор (для устранения обледенения крыльев самолетов, для охлаждения турбинных лопаток при высоких темп-рах и т. п.); пористое железо, пропитанное битумом для зачеканки стыков труб (взамен свинца) и т. д.

Фрикционные материалы. Высокие нагрузки и тепловыделения, развивающиеся в тормозных устройствах современных тяжелых машин (самолетов, автомашин, экскаваторов и т. п.), делают неустойчивыми прежние фрикционные материалы (пропитанный асбест, литые сплавы). Металлокерамич. фрикционные материалы — сложные многокомпонентные композиции с равномерным распределением разнородных по свойствам металлич. и неметаллич. частиц. Пример металлокерамич. композиции: 60—70% Cu; 5—10% Sn; 6—15% Pb; 5—10% Fe; 5—7% графита; 3—6% кварца. Смесь напрессовывают на предварительно омедненные и луженые стальные диски, и в процессе последующего спекания под нагрузкой антифрикционный слой прочно припекается к стальной основе. Cu и Sn образуют теплопроводную и прочную бронзовую основу; включения Fe увеличивают сопротивление износу; соотношение графита и кварца определяет коэфф. трения; свинец, расплавляясь при перегревах, снижает трение. Для повышения коэфф. трения и для работы до 850—900° применяют металлокерамич. композицию, основа к-рой железо — графит — фосфор.

Электрические контакты. Методы П. м. позволяют получать материалы для электрич. контактов из композиций металлов с неметаллами или из несплавляющихся металлов. Примером первых служат медно- (или бронзово-) графитовые скользящие контакты (электрощетки) для электрич. машин. Графитовые частицы предохраняют контакты от налипания и износа, устраняют искрообразование. Медно-графитовые контакты являются одним из первых продуктов в истории развития современной П. м. Примером композиции несплавляющихся металлов служат вольфрамово-медные контакты, применяемые для контактной сварки, троллейных контактов и т. п. Пористый спеченный брикет из вольфрамового порошка пропитывают в атмосфере водорода расплавленной медью, к-рая, хорошо смачивая вольфрам, заполняет все поры между его частицами. Для различных назначений применяют разнообразные контактные композиции W — Ag, Mo — Ag, Ag — Cd, Ag — CdO, WC — Cu и др. Важное значение имеют металлокерамич. контакты в мощных выключателях для линий электропередач и в других подобных устройствах.

Магнитные материалы. Методами П. м. производят разнообразные магнитные материалы: постоянные магниты, магнитомягкие материалы, магнитодиэлектрики.

Литые сплавы постоянных магнитов типа «алнико» (Al—Fe—Ni—Co), «алсифер» (Al—Si—Fe) и др. получаются крупнозернистыми и хрупкими с включениями Al_2O_3. При изготовлении из них изделий сложной формы бывает много брака и отходов (выше 50%) на операциях литья и обработки шлифованием (резание этих сплавов возможно только алмазными инструментами). Металлокерамич. метод устраняет эти затруднения, получаются изделия с мелкозернистой плотной структурой, лучше литых по прочности. Брикеты прессуют близкими по форме и размерам к конечным изделиям. Потери и отходы при прессовании и спекании составляют 2—3%. Алюминий вводят в исходную шихту в форме легко измельчаемых порошков хрупких лигатур Fe—Al или Fe—Co — Al. При необходимости спеченные изделия уплотняют дополнительным горячим прессованием.

Изделия из магнитомягких материалов (с высокими магнитной проницаемостью и остаточной индукцией и малой коэрцитивной силой) из порошка Fe или из сплавов типа пермаллой (78,5% Ni, ост. Fe, иногда ~ 4% Mo) также выгодно изготовлять металлокерамич. методом, дающим небольшие отходы. Чистота исходных порошков, возможность их точного шихтования в заданный состав, однородная мелкозернистая структура изделий обеспечивает их высокие и однородные магнитные свойства. Методом

П. м. изготовляют также окисные магнитомягкие материалы типа ферритов ($CoO \cdot Fe_2O_3$ и т. п.).

Магнитодиэлектрики. Для сердечников индукционных высокочастотных катушек, для устранения потерь на токи Фуко, магнитодиэлектрики изготовляют прессованием смеси мелкозернистых порошков железа или сплавов типа пермаллой и т. п. с электроизолирующими пластмассами, лаками, силикатами. В результате создается своеобразная структура, в к-рой частицы металла изолированы друг от друга тончайшими прослойками диэлектриков. Брикеты с пластмассовыми прослойками нагревают до 150—180° для полимеризации прослоек, а с силикатными и окисными прослойками — спекают. Подобные сердечники по сравнению с обычными индукционными катушками дают экономию в габаритных объемах в 5 раз, в весе — на 35—50%, в длине провода индукционной катушки — на 50—70%.

Металлы, упрочненные дисперсными твердыми включениями. Принцип упрочнения металлов дисперсными твердыми включениями получил развитие в произ-ве *САП* (спеченный алюминиевый порошок).

Плотные конструкционные металлические детали. Это направление П. м. имеет в виду более экономичные методы произ-ва изделий с обычными свойствами. В первую очередь экономичность металлокерамич. технологии по сравнению с обработкой литых металлов проявляется для мелких деталей сложной формы (шестерни, эксцентрики, скобы, сепараторы подшипников и т. п.), требующих трудоемкой станочной обработки, а также значительных отходов металла в стружку или в высечки. Прессованием порошков получают заготовки, близкие по форме к конечным изделиям с минимальным количеством отходов. Спекание придает прочность и плотность, к-рые могут быть приближены к свойствам литых металлов дополнительным обжатием с последующим, если понадобится, отжигом. Удешевлению и снижению трудоемкости произ-ва способствует применение автоматич. прессов и автоматизированных конвейерных печей для массового непрерывного спекания. Для произ-ва подобных деталей можно использовать дешевые металлич. порошки, получаемые из промышленных отходов (восстановлением стальной окалины, измельчением стружки или распылением расплавленных отходов различных металлов и сплавов). Развитие новых методов формования заготовок из металлич. порошков (см. ниже) способствует созданию экономичных металлокерамич. методов произ-ва и более крупных изделий.

Керметы. В общей форме керметами наз. спеченные композиции из металлов с тугоплавкими неметаллич. материалами, как правило, с преобладанием объема последних. Нек-рые примеры керметов указаны выше (твердые карбидные сплавы, композиции металл + окисел, меднографитовые щетки). Однако большей частью керметами наз. спеченные композиции металл + неметалл, имеющие основным назначением применение их в качестве жаропрочных и огнеупорных материалов (см. *Керметы*).

Общие технологические основы П. м. и перспективы ее дальнейшего развития. Производство порошков и составление шихт. Существуют механич. и физико-химич. методы произ-ва порошков. Механич. методы: 1) измельчение хрупких металлов и сплавов в молотковых, шаровых, вибрационных мельницах и т. д. (чугуны, высоколегированные стали, ферросплавы, интерметаллиды, карбиды, бориды и т. п.); 2) измельчение крупных частиц, стружки, обрезков проволоки в вихревых и струйных мельницах (где можно измельчать и вязкие металлы); 3) измельчение резанием в мельчайшую стружку (Mg); 4) распыление или гранулирование расплавленных металлов и сплавов (Al, Cu, Fe, Ni и их сплавы) и др. способы. Физико-химические методы: 1) восстановление окислов водородом, окисью углерода, конвертированным природным газом и т. п. (Fe, Ni, Co, W, Mo и др.); 2) электролиз водных р-ров (Cu, Ni, Fe и др.); 3) электролиз расплавленных сред (Ta, Zr, Ti, Be, Th и др.); 4) металлотермич. или углетермич. восстановление окислов и солей (Ti, Zr, Nb, Ta, V и др.); 5) термич. разложение летучих соединений, напр. карбонилов (Fe, Ni); 6) межкристаллитная коррозия (нержавеющая сталь); 7) совместные восстановления, карбидизация, нитрирование; 8) нагрев смесей порошков с диффузионным взаимодействием и последующее измельчение (для получения порошков сплавов, тугоплавких металлоподобных соединений — карбидов, боридов, нитридов и т. п.) и др. методы. Выбор того или иного метода получения порошков определяется видом сырья, требованиями к чистоте, гранулометрич. составу и форме частиц порошка и зависимости от направления его дальнейшего использования.

Перед формованием порошки подвергают дополнительной очистке (промывка, довосстановление), а также измельчению, отжигу, классификации по зернистости. К подготовительным процессам относятся также смешение шихт нужных составов в крупные однородные партии, добавление технологич. присадок (смазывающие и склеивающие вещества для облегчения формования заготовок и повышения их прочности; присадки, активирующие процесс спекания или обеспечивающие остаточную пористость после спекания, и т. п.).

Формование брикетов. В зависимости от формы и размеров заготовок, условий их дальнейшей обработки и требующейся пористости существуют разнообразные методы формования:

1. Прессование в стальных или более износостойких твердосплавных прессформах. Для массового произ-ва однотипных небольших деталей применяют быстроходные прессы-автоматы мощностью до 100—200 *т*, производительностью до нескольких десятков брикетов в минуту. Для прессования более крупных заготовок применяют гидравлич. прессы мощностью в несколько сот, а иногда и тысяч тонн. Одним из недостатков метода прессования в прессформах служит неравномерность распределения давления и плотности по объему брикета под влиянием трения порошка о стенки прессформы и торцы пуансонов, а также вследствие того, что коэфф. бокового давления в порошке меньше 1 (стенки прессформы оказывают на порошок меньшее давление, чем пуансон).

2. Гидростатич. прессование. В этом случае исключено трение порошка о прессформу, а давление распределяется равномерно со всех сторон. Этим методом можно получать большие заготовки с равномерным распределением плотности, без использования мощных прессов. Порошок в тонкой эластичной резиновой, пластмассовой или металлич. оболочке загружается в перфорированный контейнер, ограничивающий форму будущего брикета. Контейнер помещается в толстостенный стальной цилиндр, в к-рый нагнетают жидкость под высоким давлением (до 10000 *атм*). Жидкость равномерно сжимает порошок в оболочке. Возможно гидростатич. прессование и при темп-рах до 400—500° при использовании в качестве формующей жидкости, напр. расплавленного свинца или теплостойких соединений типа силанов.

3. Непрерывное формование. К этому методу относятся, напр., непосредственная прокатка металлич. порошков в ленту или выдавливание (мундштучное прессование) порошков в прутковые, трубчатые и профильные длинные заготовки. При мундштучном прессовании порошки предварительно смешивают с

пластификатором (парафин и т. п.), к-рый затем при спекании улетучивается.

4. Шликерное литье. Этот метод применяется гл. обр. для формования изделий сложной формы. Суспензию порошка в инертной жидкости заливают в форму из пористого материала типа гипса. Жидкость поглощается пористыми стенками, а затем ее испаряют, и полученный брикет вместе с формой спекают. Форму разрушают, ее материал измельчают и из него вновь готовят форму.

Спекание. В процессе спекания под влиянием повышенной темп-ры, усиливающей подвижность атомов, повышается межчастичное (контактное) сцепление, и тем самым упрочняется весь брикет. Как правило, спекание сопровождается также и усадкой. Существуют след. виды спекания:

1. Спекание в твердой фазе. Повышение темп-ры усиливает подвижность атомов как на поверхности частиц, так и по всему объему кристаллов. Поверхностная диффузия сглаживает как свободные, так и контактные поверхности частиц и вызывает приток атомов со свободных поверхностей в приконтактные участки; при этом площадь контактов увеличивается, что упрочняет брикет. При спекании в восстановительной атмосфере малоустойчивые окислы восстанавливаются, в результате чего возрастает площадь истинно металлич. контакта, что также приводит к возрастанию прочности всего брикета. Однако заметная усадка, т. е. сокращение объема пор, происходит в результате объемной деформации частиц, затекающих в поры под действием поверхностного натяжения, стремящегося сократить свободные поверхности. Усадка вызывает увеличение контактных поверхностей, что приводит к дальнейшему повышению прочности брикета. Механизм этой деформации частиц состоит в объемной самодиффузии атомов, передвигающихся по вакансиям, т. е. это — диффузионная ползучесть, направляемая напряжениями, создаваемыми поверхностным натяжением.

Кристаллы порошков обладают большим количеством дефектов. В начале выдержки при спекании эти дефекты в определенной своей части (в зависимости от темп-ры) снимаются, создавая при этом повышенную концентрацию вакансий, что способствует ускоренной диффузии атомов и вследствие этого быстрой усадке. Затем, с удлинением выдержки, концентрация вакансий уменьшается, приближаясь к равновесной для данной темп-ры, коэфф. объемной самодиффузии уменьшается и усадка замедляется. С уменьшением свободной поверхности уменьшаются и силы поверхностного натяжения — движущей силы усадки. Если при спекании происходит рекристаллизация с сильным ростом зерен, то определенная часть оставшихся изолированных пор оказывается внутри кристаллов, не пересекаясь с межкристаллич. границами (и сфероидизируясь при этом действием капиллярных сил). Эти поры далее затягиваются весьма медленно, т. к. диффузионное перемещение атомов и вакансий происходит по объему кристаллов на несколько порядков медленнее, чем по межкристаллич. границам. Брикеты из мелких порошков с высокой удельной поверхностью и повышенной концентрацией дефектов показывают при спекании бо́льшую и более быструю усадку, чем крупнозернистые порошки; предварительный отжиг порошков или медленный подъем темп-ры при спекании снимает часть дефектов и поэтому усадка идет медленнее и не так далеко. Наоборот, быстрый подъем темп-ры способствует большей усадке в период выдержки (при заданной темп-ре). Но это справедливо только для чистых порошков. В случае летучих примесей или значительного количества восстанавливаемых окисных пленок выдержка на промежуточной темп-ре или медленный подъем полезны, чтобы удалить примеси или довосстановить окислы, пока брикет сохраняет повышенную пористость (во избежание торможения, усадки или появления «вздутий»).

2. Спекание многокомпонентных смесей с частичным образованием жидкой фазы. Примеры двух основных типов спекания с образованием жидкой фазы представлены в системах: WC + Co и Cu + Sn.

а) WC + Co : низкоплавкая жидкая фаза (Co) не растворяется в твердой фазе (WC), а зерна WC, частично растворяясь в заэвтектич. расплаве на основе кобальта, перекристаллизовываются и растут через жидкую фазу. При этом они приобретают нек-рую подвижность, что способствует стягиванию их силами поверхностного натяжения (на разделе твердой и жидкой фаз). Жидкая фаза сохраняется на протяжении всей выдержки, и регулированием продолжительности и темп-ры спекания, в зависимости от количества Co в сплаве, можно достигнуть практически нулевой пористости и нужной величины зерен WC в спеченном изделии.

б) Cu + Sn: низкоплавкая жидкая фаза (Sn) растворяется в твердой фазе и вскоре исчезает во время выдержки при спекании (800°). В случае необходимости получения изделия с большой остаточной пористостью используют крупнозернистый исходный порошок тугоплавкой фазы (Cu). По данному типу спекания, при соответствующем выборе легкоплавкого металла можно достичь и высокой плотности, если использовать мелкозернистый порошок тугоплавкой фазы, активная перекристаллизация к-рого через жидкую фазу успеет привести к интенсивной усадке раньше, чем исчезнет жидкая фаза. Различные легкоплавкие добавки часто используются в весьма небольших количествах с целью активизации спекания и достижения высокой плотности. Операции спекания проводят или в атмосфере защитных газов (H_2, Ar) или в вакууме.

3. Горячее прессование (совмещение процессов прессования и спекания) для материалов, спекающихся при умеренных темп-рах (ниже 800°) , осуществляют в нагреваемых прессформах из жаропрочных сталей или сплавов, а для темп-р выше 1000° до 2500° (для тугоплавких карбидов, боридов и т. п.) применяют графитовые прессформы, нагреваемые пропусканием электрич. тока или индукционным способом.

Существуют другие многообразные технологич. варианты П. м.: восстановление порошков в кипящем слое; использование ультратонких порошков; применение вибраций или взрыва для формования брикетов; активирование спекания введением специальных газовых добавок в зону спекания или циклич. изменением темп-р; спекание сверхпористых изделий («пенометалл»).

Обработка спеченных заготовок и изделия осуществляется применением обычных методов обработки металлов давлением (калибрование, прокатка, штамповка, ковка, волочение и т. п.), резанием, химико-термич. методами поверхностной обработки, с учетом специфич. свойств спеченных заготовок, если они сохраняют значительную пористость; иногда пористые изделия пропитывают маслом, пластмассами и т. п. Во многих случаях как самые заготовки, так и изделия из них доводятся до беспористого состояния и тогда условия их обработки не отличаются от условий обработки монолитных металлов.

«Металлургия волокна». В последнее время развивается аналогичная П. м., но с использованием удлиненных частиц металлов (обрезков проволочек, частиц, полученных центробежным распылением расплавленных металлов, и т. п.) вместо порошка. Из таких проволочек (волокон) после прессования и спекания можно, напр., получить высокопористые

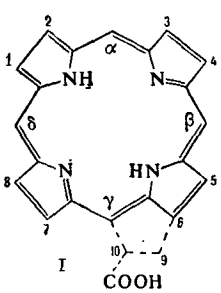
изделия с гораздо большей прочностью, чем спеканием из порошков. Сочетание порошков с «волокном» также приводит к более прочным изделиям. Весьма интересны перспективы упрочнения окисных, керамических и огнеупорных изделий включениями «металлического волокна», а также сочетания металлич. волокна с пластмассами и т. п.

Металлокерамич. изделия используют во всех отраслях техники, их распространение все более расширяется и находит все новые области применения.

Лит.: Бальшин М. Ю., Порошковая металлургия, М., 1948; Федорченко И. М., Андриевский Р. А., Основы порошковой металлургии, Киев, 1961; Третьяков В. И., Металлокерамические твердые сплавы, М., 1962; Меерсон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Самсонов Г. В., Плоткин С. Я., Производство железного порошка, М., 1957; Айзенкольб Ф., Порошковая металлургия, [пер. с нем.], М., 1959; Раковский В. С., Саклинский В. В., Порошковая металлургия в машиностроении, 2 изд., М., 1963; Вяников Н. Ф., Ермаков С. С., Применение изделий порошковой металлургии в промышленности, М.—Л., 1960; Джонс В. Д., Основы порошковой металлургии, пер. с англ., М., 1964; Eisenkolb F., Fortschritte der Pulvermetallurgie, Bd 1—2, B., 1963; Кларк Ф., Новые достижения в порошковой металлургии, пер. с англ., М., 1965 (в печати). *Г. А. Меерсон.*

ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТ — см. *Цементы.*

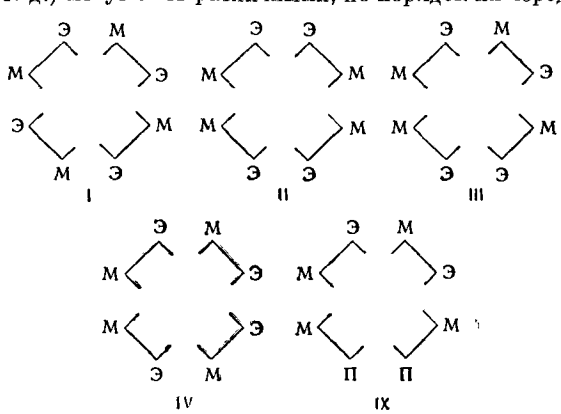
ПОРФИРИНЫ — природные органич. пигменты, играющие существенную роль в процессах жизнедеятельности растений и животных. К группе П. относятся такие важнейшие пигменты, как *гемоглобины* и *хлорофиллы*. В основе скелета молекулы П. лежит порфин (I), содержащий замкнутый цикл из четырех пиррольных колец, связанных метиновыми мостиками, в к-ром β-атомы водорода пиррольных колец замещены различными группами. Наиболее распространенными заместителями являются: CH_3(М), C_2H_5 (Э), CH_2CH_2COOH (П), CHO (Ф), $CH(OH)CH_3$ (ОЭ), $CH{=}CH_2$ (В), CH_2COOH (А). Большинство пигментов группы П. в природе встречается в виде комплексов с металлами (железо, магний, медь, кобальт). Отличительной чертой молекулы хлорофиллов является наличие 5-членного карбоциклич. кольца, связывающего 6- и γ-атомы углерода и содержащего свободную карбоксильную группу в положении 10 (на схеме I обозначено пунктиром).



I

В зависимости от характера и расположения заместителей природные П. делятся на пять основных групп, как это видно на условной схеме, предложенной Г. Фишером.

Как видно из приведенной ниже таблицы, комбинации заместителей в природных П. (А, П; М, Ф; М, В; и т. д.) могут быть различными, но порядок их чередования строго сохраняется для каждого структурного типа (I—IV, IX).



Встречающиеся в природе П. приведены в таблице:

Название	Заместители *							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Протопорфирин IX[а]	М	В	М	В	М	П	П	М
Мезопорфирин IX[б]	М	Э	М	Э	М	П	П	М
Дейтеропорфирин IX[в]	М	—	М	—	М	П	П	М
Гематопорфирин IX[г]	М	ОЭ	М	ОЭ	М	П	П	М
Хлорокруоропорфирин[д]	М	Ф	М	В	М	П	П	М
Копропорфирин I[е]	М	П	М	П	М	П	М	П
Копропорфирин III[е]	М	П	М	П	М	П	П	М
Уропорфирин I[е]	А	П	А	П	А	П	А	П
Уропорфирин III[е]	А	П	А	П	А	П	П	А

* Положение заместителей дано в соответствии с нумерацией, приведенной на схеме I.

Нахождение в природе: [а] простетич. группа гемоглобина (Fe-комплекс) и цитохрома *a* (другой белок); в кале, дрожжах, салате, шпинате, картофеле и др.; в оперении птиц; в виде Mg-комплекса в мутантах Chlorella vulgaris; [б] в кале, *моче (патология)*, в амбре; [в] в *кале*; [г] *в мутантах Chlorella* vulgaris; [д] простетич. группа пигмента хлорокруорина из Spirographis; [е] в кале, моче, дрожжах, оперении птиц.

К П. относится также цитопорфирин — простетич. группа (Fe-комплекс), цитохром-оксидазы (цитохром a_3) и витамин B_{12}, в к-ром порфиновое кольцо находится в виде Co-комплекса. Большинство природных П. синтезировано.

Лит.: Schroeder W. A., Fortschr. Chem. organischer Naturstoffe, 1959, 17, 322—78; Lemberg R., там же, 1954, 11, 299—349; Stoll A., Wiedemann E., там же, 1938, 1, 159—254; Karrer W., Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (Exclusive Alkaloide), Basel — Stuttgart, 1958, S 1028—34; Bentley K. W., The natural pigments, N. Y.—L., 1960, p. 94—147; Степаненко Б. Н., Усп. химии, 1944, 13, вып. 6, 462. *Н. С. Вульфсон.*

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР (атомный номер)— номер химич. элемента в соответствии с местом, занимаемым им в периодич. системе Менделеева. Обозначается Z. Равен числу протонов в атомном ядре или, соответственно, числу электронов в нейтральном атоме. Согласно современной трактовке периодич. закона Менделеева, свойства элементов находятся в периодич. зависимости от П. н.

ПОРЯДОК БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ — понятия, обычно применяемые по отношению к конденсированным состояниям вещества и введенные для обозначения соответствующей степени порядка во взаимном расположении частиц (атомов, ионов, молекул), из к-рых построено вещество. Дальний порядок означает строгую периодическую повторяемость элемента структуры, распространяющуюся на бесконечное число периодов. Ближний порядок — менее четкое понятие, означающее наличие нек-рого порядка во взаимном расположении близлежащих частиц при отсутствии корреляции между расположением отдаленных друг от друга частиц.

Структура идеальных *кристаллов* обладает трехмерным дальним порядком расположения частиц (см. также *Кристаллическое состояние*). Это означает, что в кристалле во всех трех измерениях существует бесконечное множество направлений, вдоль к-рых любой выбранный элемент структуры повторяется через одинаковые интервалы много тысяч и десятков тысяч раз. Однако следует иметь в виду, что дальний порядок — понятие чисто математическое и не вполне строго приложимо к реальным кристаллам из-за конечных размеров кристаллов и наличия в них тепловых колебаний частиц, механич. дефектов, дислокаций, блочной структуры и примесных частиц (см. *Дефекты структуры*).

Кроме кристаллов, существует ряд других тел, обладающих самыми различными сочетаниями элементов порядка и беспорядка в структуре. Это жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, кристаллы с вращающимися молекулами (ротационно-кристаллич. состояние), высокомолекулярные соединения, биополимеры и др. (см. *Аморфное состояние*, *Жидкости*, *Жидкие кристаллы*, *Кристаллическое состояние полимеров*). Изучение структуры таких тел в значительной мере состоит в установлении элементов и степени порядка и беспорядка во взаимном расположении частиц. При этом существенную роль приобретает понятие ближнего порядка. Ближний порядок может выражаться в наличии преимущественных расстояний между атомами соседних или близко расположенных молекул (дистанционный ближний порядок) и во взаимном влиянии ориентаций близко расположенных друг к другу молекул (ориентационный ближний порядок). Основная причина существования такого ближнего порядка заключается в том, что частицы не могут подходить друг к другу на расстояние, меньшее суммы их радиусов. Кроме этих двух типов ближнего порядка, может также существовать «сортовой» ближний порядок, определяемый взаимном расположении атомов различного сорта, напр. в структуре твердых р-ров и сплавов. Если дистанционный ближний порядок в принципе существует всегда, то сортовой может полностью отсутствовать.

Дальний порядок, ближний порядок и беспорядок могут сочетаться в самых различных комбинациях. Особенно ярко это проявляется в высокомолекулярных соединениях. Так, если система состоит из жестких прямолинейных молекулярных цепочек с дальним порядком расположения атомов вдоль них, а сами цепи располагаются друг относительно друга случайным образом, то можно сказать, что такая система обладает неориентированным дальним порядком одного измерения. Точно так же могут существовать системы с ориентированным дальним порядком одного измерения, с неориентированным и ориентированным дальним порядком двух измерений (расположение сеток) и т. д. С рассматриваемой точки зрения структура кристалла обладает ориентированным дальним порядком трех измерений.

Основным методом исследования элементов дальнего и ближнего порядка в структуре является *рентгеноструктурный анализ*, основанный на явлении *дифракции рентгеновских лучей*.

Лит.: Китайгородский А. И., Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952; Вайнштейн Б. К., Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., 1963. *Ю. В. Мнюх.*

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ — сумма показателей степени $l + m + \ldots$ при концентрациях веществ c_L, $c_M \ldots$ в ур-нии для скорости $\vec{\omega}$ химич. реакции:

$$\vec{\omega} = \vec{k} c_L^l \, c_M^m \ldots \qquad (1)$$

($\vec{k}$ — константа скорости). Реакции, порядок к-рых равен 1, 2 и т. д., наз. реакциями первого, второго и т. д. порядка. Наряду с общим порядком реакции рассматривают порядок реакции по данному исходному веществу, т. е. один из показателей степени в ур-нии (1). Порядок простой гомогенной реакции совпадает с числом молекул, участвующих в элементарном акте реакции (см. *Кинетика химическая*). Скорости нек-рых сложных реакций выражаются ур-ниями вида (1); при этом П. р. не имеет указанного выше смысла и может не быть целым числом. Напр., скорость высокотемп-рной реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ подчиняется ур-нию $\vec{\omega} = \vec{k} c_{O_2}^{1/2} c_{N_2}$ (если концентрация NO мала). Это ур-ние выводится из цепного механизма реакции. Известны и другие цепные реакции полуторного порядка.

Большое разнообразие порядков наблюдается в случае гетерогенных каталитич. процессов. Наряду с целыми порядками обычны дробные; встречаются нулевые порядки, а также отрицательные порядки по одному из исходных веществ. Примеры: разложение PH_3 на стекле, $\vec{\omega} = \vec{k} c_{PH_3}$ (первый порядок); разложение SbH_3 на Sb, $\vec{\omega} = \vec{k} c_{SbH_3}^{0,6}$ (дробный порядок); разложение NH_3 на W, $\vec{\omega} = \vec{k}$ (нулевой порядок); реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ на Pt, $\vec{\omega} = \vec{k} c_{O_2}/c_{CO}$ (порядок по CO равен —1).

Часто гетерогенно-каталитич. реакции тормозятся их продуктами; напр. скорость реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ на V_2O_5 описывается ур-нием $\vec{\omega} = \vec{k} c_{SO_2}^{0,8}/c_{O_2}/c_{SO_2}^{0,8}$. Указанные зависимости получают объяснение в химич. кинетике на основе свойств поверхностей твердых тел и конкретного механизма реакций. *М. И. Темкин.*

ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ УПРУГОЕ (в полимерах) — см. *Релаксация*.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (консекутивные реакции). *Реакции наз. последовательными*, если продукт одной из реакций является исходным веществом для другой. Напр., при хлорировании метана последовательно образуются CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Простейший случай — две необратимые П. р. 1 порядка

$$A \xrightarrow{k_1} B; \quad B \xrightarrow{k_2} C$$

где k_1 и k_2 — константы скорости; в статич. системе при постоянном объеме изменения концентраций со временем (t) определяются ур-ниями:

$$d[A]/dt = -k_1 [A]; \quad d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B]$$
$$d[C]/dt = k_2 [B]$$

Интегрирование этих ур-ний дает:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}; \quad [B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right\}$$

где $[A]_0$ — начальное значение [A]; предполагается, что $[B]_0 = [C]_0 = 0$. Концентрация B вначале растет, затем убывает. Более сложные случаи были впервые рассмотрены А. В. Раковским (1906).

Лит.: Раковский А. В., Введение в физическую химию, М., 1938, § 459; Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Курс химической кинетики, М., 1962, гл. 6, § 1; Родигин Н. М., Родигина Э. Н., Последовательные химические реакции. Математический анализ и расчет, М., 1960; Frost A. A., Pearson R. G., Kinetics and mechanism, 2 ed., N. Y.—L., 1961, Ch 8; Бенсон С., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1964, гл. 3. *М. И. Темкин.*

ПОСЛЕРАДИАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ — химич. реакция, наблюдающаяся в системе после прекращения воздействия ионизирующего излучения. П. э. наиболее характерен для цепных радиационных реакций и обусловлен образованием реакционноспособных промежуточных продуктов радиолиза. Последними могут быть соединения типа перекисей, сравнительно долгоживущие свободные радикалы и др. П. э. наблюдается во многих системах: в водных р-рах нек-рых соединений, при радиационной полимеризации ряда мономеров, в облученных полимерах и т. д. Продолжительность П. э. зависит от природы исходных соединений и промежуточных продуктов, их концентрации, поглощенной дозы, мощности поглощенной дозы и темп-ры. В случае водного р-ра ферросульфата и этилового спирта, насыщенного воздухом, он длится около 2 часов и обусловлен перекисными органич. соединениями, возникшими при облучении, к-рые медленно окисляют ионы Fe^{2+}. При

радиационной полимеризации нитроэтилена П. э. продолжается несколько десятков часов; поскольку полинитроэтилен нерастворим в мономере, он, выпадая в осадок, захватывает макрорадикалы, к-рые и осуществляют П. э. Особенно длителен П. э. при облучении нек-рых мономеров в твердом состоянии. Для акриламида он протекает много дней (при 25°). Скорость П. э. возрастает при увеличении темп-ры; напр., полимеризация формальдегида, облученного при низкой темп-ре, при последующем нагревании сопровождается взрывом (здесь П. э. также обусловлен захваченными радикалами).

На современном этапе развития *радиационной химии* различия между непосредственно радиационным эффектом и П. э. стираются. С помощью импульсного электронного излучения и современных методов оптич. спектроскопии уже исследуются послерадиационные реакции, продолжительность к-рых составляет всего несколько микросекунд.

Лит. см. при ст. *Радиационная химия.* *А. К. Пикаев.*

ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА ЗАКОН — один из основных законов химии, заключающийся в том, что каждое определенное химич. соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же элементов, весовые отношения между к-рыми всегда постоянны. Утвердился в химии в результате спора (1801—08) между К. Бертолле, считавшим, что состав химич. соединений является переменным, т. е. изменяется непрерывно, и Ж. Прустом, по мнению к-рого отношение между элементами, образующими соединение, должно быть постоянным. Установление П. с. з. способствовало укреплению химич. атомистики и направило усилия химиков на изучение определенных химич. соединений, в связи с чем изучению т. н. неопределенных соединений, к к-рым причислялись растворы, сплавы, стекла, в 19 в. уделялось мало внимания. В 1912—13 Н. С. Курнаков показал, что наряду с химич. соединениями, состав к-рых удовлетворяет П. с. з., существуют и соединения переменного состава (см. *Дальтониды и бертоллиды*).

ПОТЕНЦИАЛ ДИФФУЗИОННЫЙ — см. *Диффузионный потенциал.*

ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ — см. *Ионизации потенциал.*

ПОТЕНЦИАЛ НОРМАЛЬНЫЙ — см. *Нормальный потенциал.*

ПОТЕНЦИАЛ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ — см. *Нормальный потенциал, Электродный потенциал.*

ПОТЕНЦИАЛ ХИМИЧЕСКИЙ — см. *Химический потенциал.*

ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОДНЫЙ — см. *Электродный потенциал.*

ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ — см. *Электрокинетические явления.*

ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИОНЫ — ионы, участвующие в электродной реакции, от активности к-рых в объеме раствора зависит величина обратимого электродного потенциала. При одной и той же активности П. и. строение двойного электрич. слоя не влияет на равновесное значение *электродного потенциала.* Если на электроде протекают две или более конкурирующих реакции, то потенциал определяется ионами той реакции, к-рая является более обратимой. Если степени обратимости конкурирующих реакций соизмеримы, то на электроде устанавливается т. наз. стационарный потенциал, к-рый отличается от равновесного электродного потенциала каждой из реакций, протекающих на электроде. *Л. И. Богуславский.*

ПОТЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ — см. *Термодинамические потенциалы.*

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР — см. *Энергия активации.*

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ — способ титриметрич. анализа, основанный на изменении электродвижущей силы анализируемого р-ра при добавлении р-ра титрующего вещества. Подробнее см. *Потенциометрия.*

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ — метод определения различных физико-химич. величин, основанный на измерении электродвижущих сил (эдс) обратимых гальванич. элементов. Особенно широко применяют П. в аналитич. целях для определения концентрации веществ в р-рах. Обычно гальванич. элемент, используемый в П., включает пару электродов, к-рые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (элемент с переносом). Специально построенные элементы без переноса применяют для определения изменений термодинамич. потенциалов ($\Delta\Phi$), энтропий (ΔS) и энтальпий (ΔH) при различных процессах, за счет к-рых гальванич. элемент может совершать работу. Эдс элемента (E) связана с соответствующими величинами ур-ниями:

$$\Delta\Phi = -zFE \quad (1)$$

$$\Delta S = zF\,(\partial E/\partial T)_p \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta\Phi + zFT\,(\partial E/\partial T)_p \quad (3)$$

Здесь zF — количество электричества, перенесенного в цепи элемента за период реакции.

Эти же элементы применяют для изучения активностей и коэфф. активностей электролитов (a) в растворах

$$E = E^0\,(p,\,T) + \frac{RT}{zF}\ln a \quad (4)$$

а также для определения констант равновесия различных реакций.

Менее строгим в термодинамич. отношении является применение П. для определения активностей ионов (ионов H^+, напр., в pH-метрии). Для определения активностей (концентраций) ионов в растворах применяют обычно элементы с переносом. Такой элемент включает индикаторный электрод, действующий обратимо по отношению к иону, активность (или концентрация) к-рого определяется, и второй электрод—вспомогательный. Вспомогательный электрод должен иметь постоянный потенциал. В качестве вспомогательного электрода в зависимости от поставленной задачи применяют: каломельный электрод, хлоросеребряный электрод и нек-рые др. Электродами, применяемыми для измерения активностей ионов, могут быть: 1) металлич. электроды, обратимые к ионам металла, активность к-рого измеряется; 2) электроды первого рода, обратимые к анионам: хлорный, бромный и др.; 3) электроды второго рода: хлоросеребряный, сульфатно-ртутный и др.; 4) индифферентные электроды, применяемые при измерениях окислительного потенциала: золотые, платиновые и т. д.; 5) стеклянные и ионитовые электроды с водородной и металлич. функциями.

Потенциометрическое измерение активности ионов. Потенциал обратимого электрода связан с активностью электромоторно-активных ионов ур-нием (для катионов):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{n}\lg a \approx \varphi^0 + \frac{\vartheta}{n}\lg C \quad (5)$$

Здесь φ— потенциал электрода; a — активность иона; n — его валентность; C — концентрация; $\vartheta = 2{,}3\,RT/F$; R — газовая постоянная; T — абс. темп-ра; F — число Фарадея.

Если π — потенциал вспомогательного электрода, то эдс элемента E равна:

$$E = \varphi - \pi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{n}\lg a - \pi,\quad \lg a = (E + \pi - \varphi^0)n/\vartheta \quad (6)$$

Как отмечено выше, при потенциометрич. измерениях активности ионов обычно измеряется эдс элементов с переносом. Поэтому к потенциалу вспомогательного электрода необходимо добавить диффузионный потенциал. Вследствие того, что величина последнего не может быть точно вычислена или измерена, ур-ние (6) не является строгим. Однако в большинстве случаев величина диффузионного потенциала бывает мала, и это ур-ние выполняется с достаточной степенью точности. Уменьшение величины диффузионного потенциала достигается применением элементов без переноса или элиминированием диффузионного потенциала с помощью солевых мостиков (насыщенный р-р KCl). При измерениях окислительного потенциала потенциал индикаторного индифферентного электрода связан с активностями окисленной (a_{ox}) и восстановленной (a_{Red}) форм вещества ур-нием:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \approx \varphi^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{C_{ox}}{C_{Red}} \qquad (7)$$

На уравнениях (5) и (6) основаны потенциометрические измерения активностей (концентраций) ионов, а также потенциометрич. методы титрования.

Потенциометрическое титрование. С помощью потенциометрич. титрования можно решать задачи как аналитич., напр. определение концентрации каждого из нескольких веществ, присутствующих в растворе, так и физико-химич.: определение «кажущихся» констант диссоциации слабых к-т и оснований, констант нестойкости комплексов, произведений растворимости, нормальных окислительных потенциалов. Все эти величины называются «кажущимися» потому, что при их расчете не принимаются во внимание коэфф. активности ионов и погрешность измерения за счет диффузионного потенциала. В зависимости от типа реакции методы потенциометрич. титрования подразделяются по типам реакций на: осаждение, комплексообразование, окисление и восстановление, а также на алкалиметрию и ацидиметрию.

При аналитич. потенциометрич. титровании существенным является резкое изменение потенциала в момент конца титрования. Поэтому потенциометрич. титрование может проводиться как при непрерывном измерении эдс компенсационным методом, так и с помощью различных упрощенных схем, позволяющих определить только скачок эдс в момент конца титрования (титрование по «скачку» потенциала). Потенциометрич. измерения применяют не только при работе с водными р-рами, но также и в неводных и смешанных растворителях. Однако в этом случае возникают значительные трудности, связанные с элиминированием диффузионного потенциала (фазового) на границе раствор—вспомогательный электрод. Поэтому в неводных и смешанных растворителях потенциометрич. титрование применяется чаще всего как аналитич. метод.

По сравнению с индикаторным титрованием этот метод позволяет достигнуть большей точности; в нек-рых случаях позволяет титровать такие вещества, для к-рых не имеется цветных индикаторов, а также в условиях, когда невозможно применение цветных индикаторов (напр., окрашенные р-ры). Часто потенциометрически за один прием титрования можно определить несколько веществ, присутствующих в р-ре. При пользовании П. возможна автоматизация процесса титрования. П. во многих случаях дает возможность вести непрерывный контроль произ-ва и автоматизировать многие производственные процессы.

Лит.: Пчелин В. А., Измерение активности водородных ионов (pH) окислительно-восстановительных потенциалов и потенциометрическое титрование, М., 1955; Кольтгоф И. М., Лайтинен Г. А., Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, пер. с англ., М., 1947; Ляликов Ю. С., Физико-химические методы анализа, 4 изд., М., 1964; Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Харьков, 1959; Кольтгоф И., Фурман Н., Потенциометрическое титрование, пер. с англ., Л., 1935; Юинг Г. В., Инструментальные методы химического анализа, пер. с англ., М., 1960; Бусев А. И., Применение соединений двухвалентного хрома в аналитической химии, М., 1960; Čihalík J., Potenciometrie, Praha, 1961; Berka A., Vulterin J., Zyka J., Vybrané oxydační redukční odměrné metody, Praha, 1961. *М. С. Захарьевский, М. М. Шульц.*

ПОЧВЕННЫЙ АНАЛИЗ (химический) — определение колич. состава и химич. свойств почвы. При П. а. производят: валовой анализ почвы, анализ водной вытяжки, определение обменных катионов и определение степени обеспеченности почвы доступными для питания растений соединениями азота, фосфора и калия. Валовой анализ позволяет установить элементарный состав почвы, т. е. выявить колич. содержание в ней химич. элементов и вычислить их запасы. Этот анализ слагается из определения углерода и азота гумусовых в-в и установления состава минеральной части почв. Кроме того, в валовом анализе определяют величину потери при прокаливании и содержание гигроскопич. воды в почве. В карбонатных почвах, помимо того, определяют карбонатную CO_2.

Минеральную часть почвы разлагают сплавлением точной навески почвы с K_2CO_3 и Na_2CO_3 (чаще всего с одним безводным Na_2CO_3) или же разлагают почву фтористоводородной к-той. Содержание K и Na находят путем разложения почвы спеканием с NH_4Cl и $CaCO_3$ или в р-ре, полученном при разложении почвы фтористоводородной к-той. Анализ минеральной части почвы включает установление общего содержания Si, Al, Fe, а также K, Na, Mn, Ti, Ca, Mg, S и P. Во многих случаях в почве определяют валовое содержание микроэлементов B, Mo, Cu, Zn, V, Cr, Ni, Co, J, Br и др.; определение проводят химич., спектрографич. и полярографич. методами.

Образцы почв для валового анализа берут из генетич. горизонтов почвенного профиля. Результаты определений выражают обычно в процентах на высушенную при 100—105° почву, а затем в нек-рых случаях — в процентах на прокаленную навеску почвы.

Анализ водной вытяжки дает представление о составе и содержании водорастворимых в-в почвы. Он производится обычно при исследовании засоленных почв для установления степени и характера засоления. В этом случае в водной вытяжке определяют общее количество водорастворимых в-в (т. наз. плотный, или сухой, остаток), общую щелочность, щелочность от нормальных карбонатов, содержание Cl^- и SO_4^{2-}. Из катионов в вытяжке определяют Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ и Na^+. В случае, если общее количество водорастворимых в-в превышает 0,25%, почвы считаются засоленными. В зависимости от преобладания в почве хлоридов или сульфатов говорят о сульфатно-хлоридном или хлоридно-сульфатном засолении. Особенно вредно для растений содовое засоление, т. к. присутствие в почве Na_2CO_3 даже в количестве 0,005% вызывает гибель растений. Методом водной вытяжки, кроме того, пользуются при исследовании динамики почвенных процессов, а также при изучении динамики распределения питательных веществ почвы. В последнем случае анализ водной вытяжки может ограничиться определением содержания в ней нитратов и фосфатов. При исследовании динамики почвенных процессов особое внимание уделяют определению pH водной суспензии и содержанию водорастворимых органич. (перегнойных) в-в почвы. Водную вытяжку получают при отношении почвы к воде (1 : 5) и 3-минутном взбалтывании водной суспензии. В зависимости от задач исследования и состава почвы принятое отношение почвы к воде и продолжительность взбалтывания могут быть изменены в ту или

другую сторону. Результаты анализа водной вытяжки выражают в процентах на высушенную при 100—105° почву, а также в *мг-экв* на 100 *г* сухой почвы. Содержание азота нитратов выражают в *мг* на 1 *кг* почвы, а содержание фосфора фосфатов в *мг* на 100 *г* почвы. Определеиие обменных катионов проводят с целью изучения поглотительной способности почвы. Обменными или поглощенными, т. е. адсорбированными на поверхности коллоидных частиц почвы, катионами могут быть Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, H^{+}, Al^{3+} и др. Вытеснение (десорбцию) обменных катионов производят обработкой почвы солевым или слабокислым р-ром с последующим аналитич. определением катионов общепринятыми химич. методами (за исключением K и Na, содержание к-рых часто устанавливают пламенно-фотометрич. методом). В некарбонатных почвах обменные катионы вытесняют при помощи 1 н. р-ра NH_4Cl или CH_3COONH_4, реже 0,05 н. р-ром HCl. В карбонатных почвах вытеснение проводят р-ром NaCl. Общее количество обменных катионов, выраженное в *мг-экв* на 100 *г* сухой почвы, наз. емкостью обмена, или емкостью поглощения. Величина емкости обмена и состав обменных катионов характерны для каждого типа почв и обусловливают многие их свойства. Поэтому указанное определение проводят при исследовании всех почв, варьируя его в зависимости от состава обменных катионов. Так, в почвах, насыщенных основаниями (черноземы и несолонцеватые каштановые почвы), определяют только обменный Ca и Mg, поскольку поглощающий комплекс этих почв насыщен только этими катионами, а в солонцах и солонцеватых почвах также и Na. В подзолистых и дерново-подзолистых почвах дополнительно к определению обменных катионов устанавливают величину обменной и гидролитич. кислотности, определяют pH солевой вытяжки, а также содержание в них обменного Al.

Определение обеспеченности почв доступными для питания растений соединениями N, P и K дает возможность составить представление о нуждаемости почв в удобрениях. Содержание усвояемых растением минеральных форм азота устанавливают по количеству нитратов и аммонийных солей. Нитраты определяют в водной вытяжке дисульфофеноловым или другим колориметрич. методом. Аммонийный азот извлекают р-ром KCl и определяют колориметрич. феноловым методом или по Несслеру. Содержание доступного для питания растений азота выражают в *мг* на 1 *кг* сухой почвы. Содержание усвояемого азота в почве может сильно колебаться, поэтому оно не берется за основу суждения о нуждаемости почв в азоте, как это делается в отношении P и K. Извлечение усвояемых растением форм соединений фосфора проводят различными вытяжками: в некарбонатных почвах — 0,2 н. HCl, 0,5 н. $C_2H_4O_2$, 0,002 н. H_2SO_4; в случае карбонатных почв — 1%-ным р-ром $(NH_4)_2CO_3$ или K_2CO_3. Фосфор в указанных вытяжках определяют колориметрич. методом Дениже в той или иной модификации; результаты выражают в *мг* P_2O_5 на 100 *г* почвы. Легко усвояемые растением соединения калия извлекают из некарбонатных почв 1 н. р-ром CH_3COONH_4 или NaCl. В карбонатных почвах для извлечения K пользуются 0,2 н. р-ром $(NH_4)_2CO_3$. Определение K в указанных вытяжках проводят кобальтинитритным или пламенно-фотометрич. методом. Результаты выражают в *мг* K_2O на 100 *г* почвы.

Лит.: Гедройц К. К., Избр. соч., т. 2, М., 1955; Агрохимические методы исследования почв, 3 изд., М., 1960; Аринушкина Е. В., Руководство по химическому анализу почв, М., 1962; Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм, М., 1965; Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах, 3 изд., Ташкент, 1963.

Е. В. Аринушкина.

ПРАЗЕОДИМ (Praseodymium) Pm — химич. элемент с п. н. 61, относится к *лантанидам.*

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (насыщенные, парафиновые, метановые углеводороды, алканы) — гомологический ряд углеводородов общей ф-лы C_nH_{2n+2}; относятся к классу ациклич. углеводородов, в к-рых все атомы углерода соединены между собой простыми связями в неразветвленные или разветвленные цепи. Длина связи атомов C—C в П. у. составляет 1,54 Å, связи C—H 1,09Å; угол между связями C—C—C в газообразном состоянии 109°28′, в кристаллич. состоянии этот угол на 2°, а в нек-рых случаях и больше, превосходит эту величину.

Названия всех членов ряда П. у. имеют групповое окончание «ан». Первые четыре члена называются: *метан* CH_4, *этан* C_2H_6, *пропан* C_3H_8, *бутан* C_4H_{10}; названия последующих гомологов производят от греч. числительных: пентан C_5H_{12}, гексан C_6H_{14}, гептан C_7H_{16} и т. д. Начиная с этана, у П. у. появляются поворотные изомеры (см. *Изомерия*), с бутанов — структурные изомеры (*н*-бутан и изобутан), с *гептанов*—также оптич. изомеры (3-метилгексан). Количество изомеров быстро возрастает с увеличением числа атомов C в молекуле углеводорода. Имеется три изомерных пентана; октаны C_8H_{18} представлены 18 изомерами; у декана $C_{10}H_{22}$ их 75, а у эйкозана $C_{20}H_{42}$—366 319.

Низшие члены ряда до бутанов (и неопентан) — газы, от C_5H_{12} до гептадекана $C_{17}H_{36}$ — жидкости, далее твердые тела. Все П. у. бесцветны: низшие, жидкие обладают характерным, «бензиновым» запахом. Высококипящие и твердые П. у. запаха не имеют. Основные физич. константы П. у. приведены в таблице. Наиболее высокие темп-ры кипения среди изомеров имеют углеводороды нормального строения, темп-ра плавления для них — при увеличении числа атомов углерода в молекуле — стремится к 141°, а их плотность — к 0,855. Разветвления у концов цепи уменьшают плотность, а в середине цепи увеличивают ее. Большинство П. у. имеет несколько аллотропич. модификаций, кристаллизуясь в гексагональной, триклинной, моноклинной и орторомбич. формах; нек-рые П. у. при охлаждении застывают в стекловидную массу. В кристаллах углеродные цепи *н*-П. у. имеют зигзагообразную форму и лежат параллельно друг другу и в сечении, перпендикулярном длине цепи, имеют гексагональную или кубич. систему упаковки. П. у. обладают большой теплотворной способностью; теплота сгорания (в *ккал/кг*): метана CH_4 — 11954, гексана C_6H_{14} — 10780, эйкозана $C_{20}H_{42}$ — 10568. П. у. являются хорошими диэлектриками: диэлектрич. проницаемость твердого парафина равна 2,2 (20°), уд. электросопротивление 10^{15}—10^{18} *ом·см*, благодаря этому технич. смесь твердых П. у.— парафин — широко применяется в радиотехнич. и электротехнич. пром-сти как изолятор.

П. у. практически нерастворимы в воде и не растворяют ее. Так, в воде при 20° растворяется 2,065 об.% бутана. В 100 *г* воды при 25° растворяется 0,005 *г* гептана, а в 100 *г* гептана при 25° — 0,0151 *г* воды. П. у. растворяют хлор, бром, иод, нек-рые соли, как, напр., BF_3, $CoCl_2$, $NiCl_2$, нек-рые модификации серы, фосфора.

П. у. хорошо растворимы в углеводородах, их галогенопроизводных (напр., CCl_4, $C_2H_4Cl_2$), простых и сложных эфирах; хуже растворимы в этаноле, пиридине, алифатич. аминах; малорастворимы в метаноле, фурфуроле, феноле, анилине, нитробензоле и др. Практич. нерастворимы в глицерине, этиленгликоле, воде. Как правило, растворимость П. у. падает с увеличением числа полярных групп в растворителе и возрастает с увеличением длины углеродной цепи растворителя.

Естественными источниками, из которых получают основную массу П. у., являются нефти, содержащие до 60% П. у. Так, например, в дистиллятах, выкипающих до 550° и представляющих почти всю нефть, содержание П. у. составляет: для

Некоторые физические свойства предельных углеводородов

Наввание	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_6^{20}
Метан	CH_4	—182,48	—161,49	0,416[а]	
Этан	C_2H_6	—183,27	—88,63	0,546[а]	—
Пропан	C_3H_8	—187,69	—42,07	0,5005[б]	—
н-Бутан	C_4H_{10}	—138,35	—0,50	0,5788[б]	1,3326[в]
Изобутан	$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$	—159,60	—11,73	0,5572[б]	—
н-Пентан	C_5H_{12}	—129,72	+36,07	0,6262	1,3575
Изопентан (2-метилбутан)	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	—159,90	27,85	0,6197	1,3537
Неопентан (2,2-диметилпропан)	$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$	— 16,55	9,50	0,5910[б]	1,342[б]
н-Гексан	C_6H_{14}	— 95,35	68,74	0,6594	1,3749
Неогексан (2,2-диметилбутан)	$(CH_3)_3C—CH_2—CH_3$	— 99,87	49,74	0,6492	1,3688
н-Гептан	C_7H_{16}	— 90,61	98,43	0,6838	1,3876
н-Октан	C_8H_{18}	— 56,80	125,67	0,7025	1,3974
н-Нонан	C_9H_{20}	— 53,52	150,80	0,7176	1,4054
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	— 29,66	174,12	0,7301	1,4119
н-Гексадекан (цетан)	$C_{16}H_{34}$	+ 18,17	286,79	0,7734	1,4345
н-Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,8	342,7	0,7887[в]	1,4426[в]
н-Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	65,8	446,4	0,8097[в]	1,4536[в]
н-Тетраконтан	$C_{40}H_{82}$	81,5	520	0,8205[в]	1,4593[в]
н-Гектан	$C_{100}H_{102}$	115,4	—	—	—

[а] При темп-ре кипения. [б] В жидком состоянии под давлением. [в] Жидкость, переохлажденная ниже темп-ры плавления.

балахнинской нефти 4,3%, для грозненской парафинистой 27,3%, для озексуатской ок. 50%, а для ромашкинской, пенсильванской (США), нефти Южного Борнео содержание П. у. еще выше. Вторым по значению источником П. у. является природный газ (см. *Газы природные горючие*), содержащий до 98% метана. Меньшее значение имеет *озокерит*, состоящий почти целиком из П. у. Метан содержится также в рудничном и болотном газах, он был обнаружен в атмосфере Земли и составляет значительную часть атмосфер Сатурна, а также Юпитера, Урана, Нептуна. Часто встречаются П. у. (в основном с 24—26 атомами С) в растениях, где они составляют иногда до 50% восковых оболочек, покрывающих листья, ветви, цветы, семена. Так, в восковице яблок были найдены *н*-П. у. $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$, в пчелином воске, кроме того, $C_{31}H_{64}$. Из нек-рых растительных смол был выделен *н*-гептан. В небольших количествах П. у. содержатся в душистых маслах, напр. в розовом; их находят в оболочках нек-рых бактерий.

В пром-сти П. у. получают в составе технич. продуктов или выделяют из них при переработке гл. обр. нефти, а также каменного угля, горючих сланцев, гидрировании бурого и каменного углей, синтезе из CO и H_2 по Фишеру — Тропшу. В лаборатории отдельные, индивидуальные, П. у. выделяют из бензинов или получают б. ч. гидрированием синтезированных олефинов, *Вюрца реакцией*, *Кижнера реакцией*, пиролизом щелочных солей жирных к-т или электролизом их солей. П. у. образуются из циклич. соединений, напр. гидрогенолизом циклопентановых углеводородов, восстановлением фурана и др.

Промышленное развитие нефтепереработки и особенно нефтехимии стимулировало исследования П. у., к-рыми доказана возможность их химич. переработки. Оказалось, что низшие газообразные П. у. способны образовывать с водой, особенно под давлением, молекулярные соединения общей ф-лы (П. у.)·$6H_2O$, для к-рых темп-ра разложения при 1 *ат* и критич. темп-ра соответственно равны: с метаном —29° и +21,5°, с этаном —15,8° и +14,5°, с пропаном 0° и +8,5°. Эти соединения часто вымерзают на внутренних стенках газопроводов.

В последнее время соединения П. у. с водой рассматривают как один из примеров клатратных соединений (*соединений включения*). Жидкие и твердые *н*-П. у., в отличие от *изо*-П. у., образуют клатратные соединения с мочевиной. Такие соединения нашли применение в промышленном процессе карбамидной депарафинизации нефтепродуктов; газообразные и жидкие. *н*-П. у. часто выделяют с помощью цеолитов. *Изо*-П. у. способны также образовывать клатратные соединения, напр. с тиомочевиной, циклодекстрином и холиевой к-той; однако эти соединения *изо*-П. у. еще не нашли промышленного применения.

Под действием тепла при 450—750° П. у. претерпевают распад, в основном по связям С—С, приводящий к дальнейшим химич. превращениям по радикально-цепному механизму. Термич. устойчивость П. у. уменьшается в след. порядке: метан, этан, пропан, изобутан, *н*-бутан, неопентан, *н*-пентан, изопентан, *н*-гексан, 2-метилпентан и дальше падает по мере увеличения мол. веса П. у. В пром-сти используют разнообразные термич. и каталитич. превращения П. у. При *пиролизе*, термич. и каталитич. *крекинге* П. у. получают предельные и непредельные углеводороды меньшего мол. веса, чем исходное сырье. При действии H_2 на П. у. в присутствии катализаторов (Ni, Pt) при повышенных темп-рах и давлении также происходит разрыв С—С связей (гидрокрекинг, гидрогенолиз) с образованием П. у. меньшего мол. веса. Дегидрированием П у. в присутствии алюмохромовых и др. катализаторов получают олефины (*пропилен*, *бутилены*, *амилены*) и диолефины (*бутадиен*, *изопрен*). Каталитич. изомеризация П. у. ($AlCl_3$, Pt на Al_2O_3) используется для получения изобутана, *изопентана*. Алкилированием первого из этих П. у. олефинами получают *изооктан*, *неогексан*. Потенциальный промышленный интерес представляют реакции каталитич. дегидроциклизации П. у., приводящие к получению ароматич. (Cr_2O_3, MoO_2 на Al_2O_3, Pt на угле) и циклопентановых (Pt на угле) углеводородов: $H_2 + C_5H_9CH_3 \leftarrow C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$. П. у. реагируют в присутствии $AlCl_3$ с CO и хлорангидридами карбоновых к-т, образуя кетоны.

В последние годы предприняты интенсивные исследования по действию высоких энергий на П. у. Оказалось, что они весьма нестабильны к воздействию радиации. Из продуктов радиолиза П. у. при 300° К 80% образуются разрывом С—Н-связей, а 20% — разрывом С—С-связей. Полученные при 600° К продукты радиационно-термич. крекинга и полученные при более высоких темп-рах продукты термич. крекинга близки по составу, но в первых относительно больше олефинов. Реакции радиационного крекинга близки по механизму к реакциям П. у. под влиянием

теплового удара, напр. в плазменных горелках и генераторах, ударных трубках. Под воздействием на П. у. высоких энергий образуются молекулярные ионы и горячие молекулы, претерпевающие дальнейшие превращения большей частью с образованием свободных радикалов.

Большинство химич. превращений П. у. начинается с разрыва С—Н-связи. К ним относятся радикально-цепные реакции замещения атомов водорода в П. у. другими атомами и группами. Так, из П. у. при термич. хлорировании или в присутствии катализаторов (тетраэтилсвинец, гексафенилэтан) получают хлористые алкилы, а также ди-, три- и полихлорсоединения. Действием CoF_3 на П. у. при повышенной темп-ре получают перфторпроизводные П. у. Нитрованию в жидкой фазе или газофазному нитрованию с N_2O_5 подвергают обычно низшие и средние П. у. с целью получения мононитросоединений; при этом происходит частичная деструкция П. у. с разрывом С—С-связей и образованием продуктов окисления П. у. и нитросоединений меньшего мол. веса. Облучением УФ-лучами смеси SO_2 и Cl_2 с П. у. получают сульфохлориды: $C_nH_{2n+2}+SO_2+Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl+HCl$ реакция, применяемая в пром-сти с П. у., начиная от $C_{12}H_{26}$ и выше. Реакцией П. у. с SO_2 и O_2 (сульфоокисление) получают сульфоновые к-ты, действием PCl_3 и O_2 (фосфонилирование) — хлорангидриды алкилфосфорных к-т: $C_nH_{2n+2}+2PCl_3+O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}POCl_2+POCl_3+HCl$. Окислением низших П. у., часто под давлением, получают в зависимости от условий спирты, альдегиды, кетоны, кислоты. С хорошими выходами получаются гл. обр. вторичные спирты из жидких П. у. с 12—28 атомами С в молекуле при мягком окислении в присутствии борной к-ты. Особое значение в пром-сти приобрело окисление твердых П. у. (парафина) в присутствии солей марганца с целью произ-ва жирных к-т, преимущественно с 12—18 атомами С (см. *Высшие жирные кислоты*). Окисление П. у. сопровождается обычно разрывом С—С-связей. Скорости реакций замещения атома Н возрастают от первичного углерода к третичному: $CH_3<CH_2<CH$; однако при сульфохлорировании третичные атомы не реагируют. Снижение темп-ры, повышение давления, проведение реакции в жидкой фазе способствуют относительному ускорению замещения в метильной группе.

П. у. находят широкое применение в пром-сти. Они составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах, применяются в качестве растворителей. В современной нефтехимич. пром-сти П. у. являются базой для получения разнообразных органич. соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для произ-ва пластмасс, каучуков, синтетич. волокон, моющих средств и многих других продуктов. Нормальные П. у. среднего мол. веса используют как питательный субстрат в микробиологич. синтезе белка из нефти.

Лит.: Россини Ф. Д., Мэйр Б. Дж.; Стрейф А. Дж., Углеводороды нефти, пер. с англ., Л., 1957; Rossini F. D. [a. o.], Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Pittsburgh, 1953; Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, 2 изд., М.—Л., 1953; Введенский А. А., Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Л., 1960; Добрянский А. Ф., Химия нефти, Л., 1961; Наметкин С. С., Химия нефти, М., 1955; Петров А. Д., Химия моторных топлив, М., 1953; Рапопорт И. Б., Искусственное жидкое топливо, 2 изд., М., 1955; Химия углеводородов нефти, под ред. Б. Т. Брукса [и др.], пер. с англ., т. 1—3, М.—Л., 1958—59; Азингер Ф., Химия и технология парафиновых углеводородов, пер. с нем., М., 1959; Основы технологии нефтехимического синтеза, под ред. А. И. Динцеса и Л. А. Потоловского, М., 1960; Неницеску К. Д., Органическая химия, пер. с румынск., т. 1, М., 1962; Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., 1962; Гольдштейн Р., Химическая переработка нефти, 2 изд., пер. с англ., М., 1961.

М. И. Розенгарт.

ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК — значение тока электролиза в условиях, когда скорость замедленной стадии электродного процесса достигает предельной (для данных условий) величины. Напр., если концентрация реагирующих частиц вблизи электрода уменьшается до нуля, то скорость диффузии к электроду реагирующих на нем ионов или молекул достигает предельного значения и лимитирует скорость электродного процесса. При этом возникает диффузионный П. т. Для электрода в форме вращающегося в жидкости диска плотность диффузионного П. т. рассчитана теоретически:

$$i_d = 0,62nFD^{2/3}c\,\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимич. реакции, F — число Фарадея, D — коэфф. диффузии реагирующих частиц, c — их концентрация, ν — кинематич. вязкость р-ра, ω — угловая скорость вращения электрода. Для капельного ртутного электрода сила диффузионного П. т. составляет:

$$i_d = 0,627nFD^{1/2}cm^{2/3}\tau^{1/6}$$

где m — скорость вытекания ртути из капилляра, τ — среднее время образования капли. В случае стационарной диффузии в капилляре длины l плотность диффузионного П. т. равна $i_d = nFDc/l$. Если доставка ионов к электроду осуществляется одновременно путем диффузии и миграции под действием электрич. поля (как это имеет место в отсутствии избытка индифферентного электролита в р-ре), то П. т. увеличивается по сравнению с диффузионным П. т. (напр., в случае стационарной диффузии одно-одновалентного электролита в капилляре — в 2 раза).

Лит.: Левич В. Г., Физико-химическая гидродинамика, 2 изд., М., 1959; Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952. *Ю. В. Плесков.*

ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА — специальные *взрывчатые вещества* (ВВ), допущенные для работ в подземных выработках, где возможно образование взрывоопасных газо- или пылевоздушных смесей (в кам.-уг. шахтах, а также в серных, калийных и др. рудниках). Применение П. в. в. в соединении с др. мероприятиями (вентиляция и т. п.) резко уменьшает опасность воспламенения газа и пыли при взрывных работах. Опасность воспламенения газа и пыли П. в. в. оценивают путем подрыва их зарядов в искусственно созданных опасных условиях, в присутствии газо- или пылевоздушной смеси. В разных шахтах и на разных участках опасность воспламенения газа или пыли может существенно отличаться. Поэтому по безопасности П. в. в. делят на несколько классов, соответственно выбирая условия испытаний. Поскольку уменьшения опасности достигают, как правило, за счет уменьшения энергии взрыва и соответственно работоспособности П. в. в., деление их на классы позволяет наименее работоспособные П. в. в. применять лишь в наиболее опасных условиях. Энергия взрыва обычных П. в. в. находится в интервале 500—900 *ккал/кг*.

Все П. в. в. являются смесями, содержащими нитрат аммония, реже — натрия или калия, взрывчатые и горючие вещества такие же, как в обычных *аммонитах* и *динамитах*. Для уменьшения опасности воспламенения газа (пыли) в состав П. в. в. вводят значительные (5—60%) количества веществ, неспособных участвовать в экзотермич. реакциях взрывчатого превращения. Часть энергии взрыва расходуется на нагрев этих веществ, называемых часто пламегасителями. Обычно пламегасителем служит хлорид натрия, иногда хлорид калия и, реже, др. соли щелочных металлов. Действие этих солей не ограничивается поглощением части теплоты взрыва; они уменьшают опасность воспламенения сильнее, чем др. добавки равной теплоемкости, т. к.,

будучи диспергированны взрывом в шахтной атмосфере, затрудняют ее вспышку, тормозя развитие цепных реакций окисления метана. Наиболее эффективные пламегасители, кроме того, способствуют завершению реакций превращения ВВ, предотвращая таким образом попадание в горючую атмосферу опасных промежуточных продуктов и горящих частиц ВВ. Иногда в состав П. в. в., предназначенных для работ в опасных условиях, вводят лишь часть необходимого количества пламегасителя, но при этом каждый патрон окружают по боковой поверхности т. наз. предохранительной оболочкой (слой 3—5 *мм* из смеси пламегасителя с вяжущими веществами либо из прессованных солей и т. п.). Оболочка дробится при взрыве, распыляется в атмосфере шахты и выполняет примерно ту же роль, что и пламегаситель в составе П. в. в. В последнее время предохранительные оболочки вытесняются т. наз. эквивалентными П. в. в., в к-рых все необходимое количество пламегасителя введено в состав П. в. в.

В забоях с особо опасными условиями применяют также П. в. в., детонирующие селективно. Компоненты таких П. в. в. резко отличаются по реакционной способности. Компоненты с малой реакционной способностью участвуют в реакции только в случае, если заряд взрывается в замкнутом объеме (в шпуре), когда опасность воспламенения газа мала. Наиболее опасен возможный в практике случай, когда хотя бы часть заряда открыта и непосредственно контактирует с газовоздушной смесью. В открытом заряде селективно детонирующего П. в. в. реагируют только наиболее реакционноспособные компоненты, соответственно выделяется лишь часть полной энергии взрыва, что предотвращает воспламенение газа и в таком опасном случае.

Расход П. в. в. в основных угледобывающих странах достигает десятков тысяч тонн в год, составляя существенную часть (10—25%) общего расхода промышленных ВВ всеми отраслями техники.

Лит.: Андреев К. К., Беляев А. Ф., Теория взрывчатых веществ, М., 1960, гл. X; Дубнов Л В., Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности, М.—Л, 1953; Гольбиндер А. И., Андреев К. К., Антигризутные взрывчатые вещества, М., 1947.

А. И. Гольбиндер.

ПРЕПАРАТЫ ИОДА — индивидуальные химич. соединения или смеси, содержащие свободный или связанный иод и применяемые в лечебных целях. Различают П. и.: 1) обладающие антисептич. действием (*иодоформ*, настойка иода, р-р Люголя, иодинол); 2) способствующие рассасыванию патологич. образований при атеросклерозах, сифилисе и др. (*сайодин*, бийохинол); 3) применяемые для лечения щитовидной железы (тироксин, *дииодтирозин*, *бетазин* и др.); 4) *рентгеноконтрастные препараты*. Ниже приведены данные об основных П. и. (за исключением тех, к-рые даны в виде отдельных статей — см. *Бетазин*, *Дииодтирозин*, *Иодоформ*, *Рентгеноконтрастные препараты*, *Сайодин*).

Настойка иода — 5%-ный р-р иода в смеси 95%-ного спирта и воды (1 : 1) с прибавлением для стабилизации 2% KJ; применяется для асептич. обработки ран, рук хирургов и др. Для профилактики атеросклероза употребляют 10%-ный р-р иода в 95%-ном этаноле (р-р мало устойчив, особенно на свету).

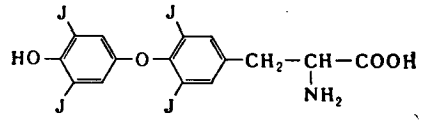
Раствор Люголя — состоит из 1 вес. ч. иода и 2 вес ч. KJ, растворенных в 17 вес. ч. воды; употребляется для смазывания слизистых оболочек.

Иодинол — комплексное соединение иода в р-ре KJ с р-ром поливинилового спирта; окрашен в синий цвет. Иодинол получают растворением 10 *г* поливинилового спирта в 800 *мл* воды, приливают 100 *мл* р-ра, содержащего 1 *г* J и 3 *г* KJ, и доливают водой до 1 *л*. Иодинол обладает антимикробным действием.

Бийохинол — 8%-ная взвесь порошкообразного иодвисмутата *хинина* $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HJ \cdot BiJ_3$ в растительном масле. Бийохинол получают взаимодействием нитрата висмута, растворенного в уксусной к-те, и р-ра KJ. К образовавшемуся $KBiJ_4$ (в р-ре) добавляют р-р хинина в разб. уксусной к-те — выпадает красный осадок иодвисмутата хинина; применяют для лечения сифилиса.

Тиреоидин — мелкий аморфный порошок буровато-желтого цвета, получаемый из высушенной и обезжиренной щитовидной железы животных; содержит 0,17—0,23% органически связанного иода, применяется при недостаточности щитовидной железы.

Тироксин [L-0-(3,5-дииод-4-оксифенил)-3,5-дииодтирозин] кристаллич. порошок, т. пл. 235—236°, мало растворим в воде, $[\alpha]^{21}_{546,1} = -38°$.



Тироксин — активная составная часть гормона щитовидной железы; содержит 60—65% иода; с кислотами и щелочами образует соли. Впервые выделен при щелочном гидролизе щитовидной железы, получен также синтетически в виде рацемата (т. пл. 231—233°), исходя из смеси 3,5-дииодметоксифенолята калия и 3,4,5-трииод-1-нитробензола (по Харингтону). Тироксин повышает обмен веществ в организме, стимулирует рост тканей, активирует фермент каротиназу с образованием витамина А; применяется гл. обр. для научно-исследовательских целей.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Фармацевтические препараты, М.—Л., [1934]; Мохнач В. О., Соединения йода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства, М.—Л., 1962; Harington C. R. [a. o.], Biochem. J., 1945, **39**, № 2, 164; Clayton J. C., Hems B. A., J. Chem. Soc., 1950, 840.

О. Ю. Магидсон.

ПРЕПАРАТЫ РТУТНЫЕ (применяемые в сельском хозяйстве) — органич. соединения ртути, используемые гл. обр. как протравители семян, для борьбы с грибными и бактериальными болезнями растений; кроме того, П. р. применяют в качестве *антисептиков* для неметаллич. материалов, для борьбы со слизеобразованием в бумажной пром-сти, а также для борьбы с нек-рыми сорными растениями.

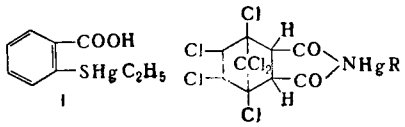
Для сухого протравливания семян используют П. р., содержащие 1—5% органич. соединений ртути, наполнитель, инсектицид и вспомогательные вещества. Примером таких препаратов могут служить *гранозан*, меркуран (содержащий, кроме этилмеркурхлорида, 12—14% гамма-гексахлорциклогексана), меркургексан (1% этилмеркурхлорида, 20% гексахлорбензола и 20% гамма-гексахлорциклогексана). Протравители семян для влажного протравливания обычно содержат хорошо растворимое в воде соединение ртути. В последние годы появились препараты, содержащие р-ры органич. соединений ртути в маслах или др. органич. растворителях. В этом случае протравливание ведут эмульсией препарата или его раствором.

Положительным свойством П. р. является стимулирование роста растений, что способствует существенному повышению урожая. Серьезным недостатком этих препаратов является их высокая токсичность для человека и животных; особенно опасно хронич. отравление, т. к. ртуть способна накапливаться в организме

Для борьбы с болезнями плодовых культур получил довольно широкое применение фенилмеркур-

ацетат, водными р-рами которого опрыскивают растения в период вегетации. Применение этого препарата позволяет не только вести профилактич. борьбу с болезнями растений, но и проводить лечение растений. Для этой цели часто используют и другие хорошо растворимые в воде соединения ртути.

Нек-рые соединения, используемые в качестве протравителей семян, антисептиков и фунгицидов в с. х-ве, приведены в таблице.



Название	Формула	Т. пл., °С	Смертельная доза ($ЛД_{50}$), *мк/кг**
Этилмеркурхлорид (гранозан)	C_2H_5HgCl	192	30—40
Этилмеркурфосфат (улучшенный церезан)	$(C_2H_5Hg)_3PO_4$	178	30—40
Метоксиэтилмеркурсиликат (церезан)	$(CH_3OCH_2CH_2Hg)_3HSiO_4$	—	50
Метилмеркурдицианди амид (паногeн)	$CH_3HgNH—C(=NH)—NHCN$	156—157	25—45
Этилмеркур — *n*-толуолсульфанилид (гранозан-М)	$C_6H_5N(HgC_2H_5) — SO_2C_6H_4CH_3$	156	200
Этилмеркуртиосалициловая к-та (мертиолат)	I	111	40
Этилмеркур 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид (ЕММИ)	II	190—192	148
Метилмеркур 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид (МЕММИ) . . .	III	225—226	160
Фенилмеркурацетат (ФМА) . . .	$C_6H_5HgOCOCH_3$	148—150	20—80
Фенилмеркур 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид (ФИММ)	IV	228—230	122
Фенилмеркуртриэтанола минлактат (ФМЦ)	$C_6H_5HgN(CH_2CH_2OH)_3 \times HOCOCH(OH)CH_3$	126	30

* При введении экспериментальным животным с пищей (per os).

При использовании сухих протравителей семян на тонну зерна расходуется 15—20 *г* ртути (в пересчете на металлическую); при влажном протравливании 1—1,5 *г*.

Лит.: Андреева Е. И., Химия в сельском хозяйстве, 1964, № 6, 25.

Н. Н. Мельников.

ПРЕССОВАНИЕ — процесс обработки давлением разных материалов, с целью их уплотнения, изменения механич. и иных свойств, а также придания им заданной формы. Различают П. в закрытых или частично открытых прессформах и П. продавливанием материала сквозь формующее отверстие. Примером П. в закрытых прессформах является таблетирование сыпучих материалов. На рис. 1,*а* изображена прессформа простейшей конструкции. Навеска порошка засыпается в полость матрицы, закрытую снизу поддоном. Усилие пресса передается материалу через пуансон, при перемещении к-рого происходит заполнение пустот между частицами, а затем их излом, скалывание выступов и пластич. деформация. В процессе П. порошок сжимается в направлении движения пуансона и, кроме того, стремится растекаться в стороны, оказывая давление на стенки прессформы. Спрессованная таблетка (или брикет) после снятия давления на пуансон прочно удерживается в матрице и для ее удаления необходимо приложить давление, наз. усилием выталкивания.

Потери усилия прессования на трение о стенки цилиндрич. матрицы могут быть вычислены по ф-ле:

$$P' = P \exp\left(-4\frac{h}{D}\xi\mu\right)$$

где P' — усилие на дне прессформы, P — усилие верхнего пуансона, μ — коэфф. трения, h и D — высота и диаметр прессуемого брикета, ξ — коэфф. бокового давления (отношение уд. давления на стенки матрицы к уд. давлению П.). Потери на трение могут быть снижены применением различных смазок, напр. графита или масел. Неравномерность плотности брикета может быть существенно уменьшена двухсторонним прессованием (рис. 1, *б*), т. е. применением двух пуансонов.

Для достижения более равномерной плотности брикета и уменьшения прессующего усилия применяют вибрирующие пуансоны и прессформы. Строгая аналитич. зависимость между давлением прессования и плотностью до сих пор не установлена. Предложенные различными авторами ф-лы справедливы только для нек-рых материалов в определенном интервале давлений. Так, напр., по М. Ю. Бальшину:

$$\varrho^m = p/p_{макс.}$$

где ϱ — относительная плотность П. (отношение плотности при давлении П. к плотности монолитного материала); m — коэфф.; p — уд. давление прессования, $p_{макс.}$ — уд. давление при плотности монолитного материала, приближенно равное твердости по Мейеру. Значение $p_{макс.}$ снижается с ростом темп-ры. Поэтому П. стремятся проводить при повышенной темп-ре (когда это не ограничивается практич. затруднениями, напр износостойкостью и прочностью прессформы и др. соображениями).

Прочность брикета, спрессованного при нормальной темп-ре до уд. давления в несколько тысяч *кг/см²*, на сжатие составляет несколько сот *кг/см²*, а на растяжение она не превышает единиц или десятков *кг/см²* В случаях, когда при приемлемых темп-рах и давлениях не удается получать из порошка прочного брикета, для этих целей часто применяют связующие материалы (напр., каменноугольный пек, известь и др.).

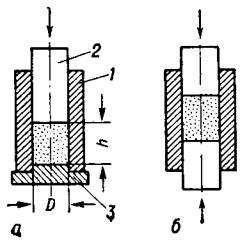


Рис. 1.

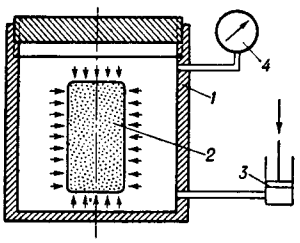


Рис. 2.

Рис. 1. Схемы простейших прессформ: *а* — для одностороннего прессования; *б* — для двухстороннего прессования; *1* — матрица; *2* — пуансон; *3* — поддон.

Рис. 2. Схема гидростата: *1* — корпус; *2* — прессуемое изделие; *3* — насос; *4* — манометр.

Для получения брикетов крупных размеров и достаточно равномерной плотности применяют гидро-

статич. П. (рис. 2). Прессуемый материал, заключенный в упругую (обычно резиновую) оболочку, помещают в т. наз. гидростат, заполненный жидкостью. Необходимое давление создается насосом. При гидростатич. способе П. заданная плотность брикета достигается при меньшем уд. давлении, чем при П. в матрице.

Для непрерывного П. трубчатых или профильных изделий из пластич. масс методом продавливания через формующее отверстие часто применяют червячные прессы с одним, двумя и большим числом червяков. На рис. 3 показаны рабочие зоны одночервячного пресса. Для подпрессовки материала червяк имеет уменьшающуюся в сторону движения материала глубину нарезки при постоянном наружном диаметре червяка. В нек-рых конструкциях подпрессовка достигается либо переменным шагом червяка (с уменьшением шага в сторону формующего отверстия), либо конической формой червяка при постоянном шаге. В червячном прессе протекают след. процессы: передвижение перерабатываемого материала, его нагрев с помощью наружных нагревателей и за счет внутреннего превращения механич. энергии в тепловую; пластикация, расплавление и выдавливание через

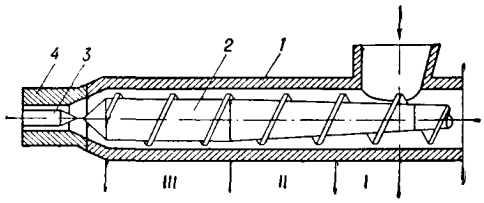


Рис. 3. Схема одночервячного пресса: I — зона загрузки; II—зона пластикации; III—зона нагнетания; 1—цилиндр; 2—червяк; 3—дорн; 4—мундштук.

формующий инструмент. Помимо червячных прессов, для этих целей применяют также поршневые прессы (рис. 4) с возвратно-поступательным движением поршня и загрузкой материала при каждом ходе поршня.

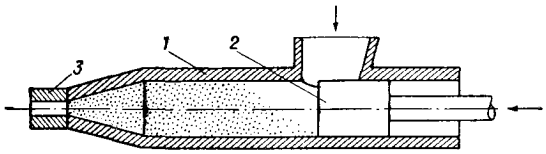


Рис. 4. Схема поршневого пресса: 1 — цилиндр; 2 — поршень; 3 — мундштук.

П. широко применяют в ряде отраслей пром-сти. Так, напр., в *порошковой металлургии* большинство изделий получают П порошковых материалов и последующей термич. обработкой (спеканием). Таким образом удается получить так называемые псевдосплавы, состоящие из несплавляющихся материалов (напр., карбид — вольфрам — кобальт, применяющийся для изготовления режущего инструмента, железо — графит или медь — графит, являющиеся антифрикционными материалами, и т. п.). В фармацевтич. пром-сти значительная часть порошковых лекарственных средств подвергается П. и выпускается в виде таблеток. В химич. пром-сти П. применяют гл. обр. для изготовления изделий из пластич. масс и резины.

На рис. 5 приведена схема эксцентрикового таблетировочного пресса. При опускании нижних пуансонов материал из питателя засыпается в полость матрицы, после чего питатель сдвигается из рабочего пространства. При движении верхних пуансонов вниз производится П., а при движении нижних пуансонов вверх — выталкивание таблеток. После этого цикл повторяется. На рис. 6 изображен ротационный таблетировочный пресс, П. в к-ром производится при непрерывном равномерном вращении ротора. П. и выталкивание производятся верхними и нижними пуансонами, к-рые, в свою очередь, приводятся в движение ползунами, движущимися по круговым направляющим. Засыпка материала в матрицы происходит при их прохождении под неподвижным питателем. Уд. давление таблетирования обычно со-

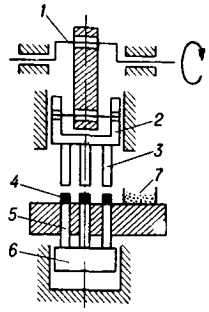


Рис. 5.

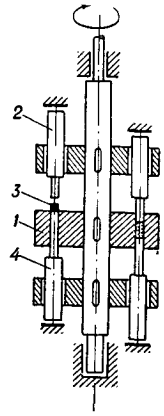


Рис. 6.

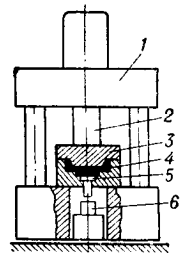


Рис. 7.

Рис. 5. Схема эксцентрикового таблетировочного пресса: 1 — эксцентриковый вал; 2 — верхний ползун; 3 — верхний пуансон; 4 — таблетка; 5 — нижний пуансон; 6 — нижний ползун; 7 — питатель.

Рис. 6. Схема ротационного таблетировочного пресса: 1 — ротор; 2 — верхние ползун и пуансон; 3—таблетка; 4 — нижние ползун и пуансон.

Рис. 7. Схема гидравлич. пресса для изготовления изделий из пластич. масс: 1 — станина пресса; 2 — плунжер главного цилиндра; 3 — прессформа; 4 — изделие; 5 — выталкиватель; 6 — плунжер выталкивающего цилиндра.

ставляет 500—1500 *кг/см*^{2} и зависит от свойств прессуемого материала и времени прессования, с уменьшением к-рого требуется большее уд. давление. Таблетировочные прессы, применяемые в химич. пром-сти, обычно имеют усилие П. в пределах 2—20 *т* и предназначены для изготовления таблеток диаметром 20—50 *мм*. Изготовление крупных таблеток требует усилия до 100 *т* (и более) и осуществляется на механич. и гидравлич. таблетировочных прессах. На рис. 7 изображена схема гидравлич. пресса с одногнездной обогреваемой прессформой для произ-ва изделий из термореактивных пластиков. Материал загружают в раскрытую нагретую прессформу, которая смыкается усилием плунжера, затем производится выдержка изделия (для протекания полимеризации), охлаждение прессформы (иногда процесс ведется и без охлаждения), размыкание прессформы и выталкивание изделия. При производстве мелких изделий в рабочем пространстве пресса для увеличения производительности установки помещают несколько этажных обогреваемых плит. Гидравлические прессы для произ-ва штучных изделий из пластмассы и резины с ручным и полуавтоматическим управлением обладают усилием в 100, 250 и более *тонн*.

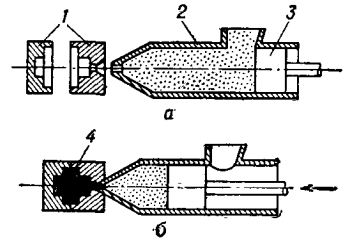


Рис. 8. Схема работы литьевого пресса: *а* — исходное положение; *б* — процесс нагнетания материала в прессформу; 1 — матрица; 2 — цилиндр; 3—поршень; 4—изделие.

Для произ-ва штучных изделий из термопластов применяют прессы для литья под давлением (литьевые прессы) (рис. 8). Порошковый или гранулированный подогре-

тый материал засыпают в инжекционный цилиндр и нагнетают поршнем в сомкнутую и поджатую к соплу цилиндра прессформу. После размыкания прессформы изделие выпадает и цикл повторяется.

Для получения слоистых пластиков листовые заготовки, состоящие из ряда слоев ткани или др. материалов, пропитанных смолами, подвергают полимеризации на этажных прессах, снабженных обогреваемыми плитами. В химич. пром-сти применяют этажные прессы усилием 1000—5000 *т* и более.

Большинство рассмотренных прессов снабжено гидравлич. приводом, осуществляемым от насосно-аккумуляторной станции или от индивидуального гидравлич. насоса.

Лит.: Федорченко И. М., Андриевский Р. А., Основы порошковой металлургии, Киев, 1961; Виноградов Г. А., Радомысельский И. Д., Прессование и прокатка металлокерамических материалов, М.—Киев, 1963; Вальшин М. Ю., Порошковая металлургия, М., 1948; Завгородний В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, М., 1960; Шенкель Г., Шнековые прессы для пластмасс, пер. с нем., М., 1962; Балашов М. М., Левин А. Н., Хим. машиностроение, 1961, № 6; Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., под ред. Г. В. Виноградова, М, 1962; Змий П. Н., Барсков И. М., Машины и аппараты резиновой промышленности, М.—Л., 1951. *Н. И. Рассказов.*

ПРЕССОЛИН — см. *Апрессин.*

ПРИБОРЫ КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ.

Содержание:

Введение 295
Измерение давления и разрежения 302
Измерение влажности 307
Измерение вязкости жидкостей 312
Контроль химического состава жидкостей 315
Измерение плотности 320

Введение. Приборы контрольно-измерительные служат для количественного сравнения измеряемой (контролируемой) физич. величины с нек-рым ее значением, принятым за единицу сравнения. Для вещественного воспроизведения единицы измерения служат меры (напр., гири, мерные сосуды для жидкостей).

Классификация. П. к.-и. могут быть классифицированы по различным признакам: 1) По способу получения результатов измерения — на приборы компарирующие и непосредственного измерения. В первых сравнивается измеряемая величина с мерами; вторые дают значение измеряемой величины по отсчетному приспособлению (шкале, диаграмме, нумератору и т. п.) и особенно удобны при технич. измерениях, при экспресс-методах и т. п. 2) По способу выдачи результатов измерения — на приборы с визуальным отсчетом и самопишущие. 3) По обработке результатов измерения — на приборы для измерения мгновенного значения какой-либо величины или (и) ее интегрального значения за определенное время (см. *Дозаторы*). 4) По характеру измеряемой величины — на приборы для измерения электрич., механич., тепловых, оптич., физико-химич., акустич. величин и т. д. 5) По классу точности (см. ниже «Погрешности измерений»). 6) По специфич. требованиям в условиях эксплуатации — на приборы нормального исполнения, пыленепроницаемые, брызгонепроницаемые, герметичные и тряскоустойчивые. 7) По степени взрыво- и пожароопасности на: а) механич. приборы без применения электроэнергии; б) электрич. приборы в нормальном исполнении с питанием от сухого элемента напряжением до 1,5 *в* и с силой тока в измерительной цепи не свыше 40 *ма*; в) электрич. приборы во взрывозащитном исполнении, имеющие надлежащие свидетельства; г) электрич. приборы в нормальном исполнении — электронные, самопишущие и показывающие с электропередачей и др.

Методы измерения. В зависимости от способа получения результатов различают прямые, косвенные и совокупные измерения. При прямых измерениях значение измеряемой величины получается в результате непосредственного отсчета показания прибора или по номинальному значению мер. При косвенных измерениях значение измеряемой величины получается в результате вычисления по ф-ле, включающей несколько величин, определенных прямым измерением (см., напр., ниже «Измерение влажности»). Косвенные измерения обычно менее точны, чем прямые, из-за накладывания погрешностей нескольких прямых измерений. При совокупных измерениях приходится решать систему ур-ний, включающих как значения параметров, найденных прямыми измерениями, так и значения искомых величин (напр., при *масс-спектрометрии*).

Прямые измерения осуществляют методами непосредственной оценки, нулевым (компенсационным), дифференциальным и замещения. При методе непосредственной оценки измеряемая величина (сама или преобразованная в другую, с ней функционально связанную) непосредственно сравнивается с мерой или определяется по отсчету на измерительном приборе; этот метод самый простой и быстрый, но иногда недостаточно точный. При нулевом методе силовое либо иное воздействие, производимое измеряемой величиной (непосредственно или после преобразований), сопоставляется (компенсируется) в измерительном устройстве с противоположным по направлению воздействием другого, уже известного, параметра т. обр., что результативное воздействие сводится к нулю. Применяемый в этом случае нулевой прибор (или индикатор) показывает лишь отсутствие какого-либо воздействия, но не измеряет его. Напр., в чашечных весах вращающий момент, пропорциональный измеряемому весу, компенсируется противоположно направленным моментом, создаваемым гирями. Такие весы придут к установившемуся равновесию, лишь когда вес гирь уравняется с измеряемым весом. Нулевые методы сложнее методов непосредственной оценки и требуют обычно больше времени для измерения, но отличаются более высокой точностью и находят очень широкое применение в устройствах автоматич. контроля.

Особенно часто нулевые способы измерения используются при электрич. измерениях неэлектрич. величин (темп-ры, pH, химич. состава и др.) Последние обычно преобразуются в изменение электрич. сопротивления либо в напряжение (или эдс). В первом случае (для измерения изменения сопротивления) пользуются мостовой схемой, а во втором (для измерения напряжения) — потенциометрической. Мостовая схема (рис. 1) состоит из четырех плеч (сопротивлений R_1, R_2, R_3, R_4), образующих стороны четырехугольника; к вершинам одной его диагонали подведено питание (обычно постоянный ток), а в диагональ, соединяющую остальные две вершины, включается гальванометр или нулевой прибор. Если мост был в равновесии, т. е. в его диагонали не было тока ($I_д=0$), то потенциалы обеих вершин моста, соединенных этой диагональю, одинаковы. Это может быть лишь при $R_1R_3=R_2R_4$. Если одно из сопротивлений, напр. R_1, изменилось на нек-рую величину Δ, к-рую нужно измерить, то мост дебалансируется (разбалансируется) — в его диагонали появляется ток разбаланса (приблизительно пропорциональный Δ). Измерив этот ток, можно определить величину Δ методом непосредственной оценки. Такой мост называется неравновесным, и в его диагонали устанавливается гальванометр (или аналогичный прибор). Гораздо

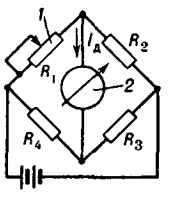


Рис 1. Схема измерительного моста: *1* — переменное сопротивление; *2* — показывающий прибор.

точнее Δ измеряется нулевым методом. Для этого меняется любое (кроме R_1) сопротивление моста (напр., при $\Delta>0$ уменьшается R_3 либо увеличивается R_2 или R_4 и т. п.) до такого момента, когда снова будет соблюдаться соотношение $R_1R_3=R_2R_4$, т. е. когда исчезнет ток в диагонали моста. По величине компенсирующего изменения сопротивления плеча R_3 или R_2 или R_4 (в отдельности, иногда и совместно) определяется измеряемая величина Δ. Такой мост наз. равновесным (или уравновешенным); в его диагонали устанавливается нулевой прибор. Измерение Δ легко может быть автоматизировано, напр., по схеме, показанной на рис. 2, если в цепь диагонали включен электронный усилитель (либо контактное устройство), управляющий реверсивным электродвигателем перемещения движка реохорда; при этом изменяются сопротивления R_2 и R_3 (за счет приключенных к ним участков реохорда) в сторону устранения разбаланса. Когда мост уравновесится ($I_д=0$), электродвигатель остановится. Шунтирующее сопротивление R_5 служит для изменения чувствительности системы.

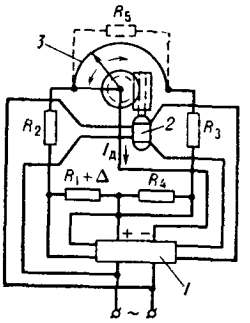


Рис. 2. Схема автоматического равновесного моста: 1 — электронный усилитель; 2 — реверсивный электродвигатель; 3 — реохорд с движком.

Потенциометрическая схема измерения напряжения основана на том, что навстречу измеряемому напряжению подается напряжение известной величины до уравнивания (компенсации) абс. значений измеряемого и компенсирующего напряжений. Это уравновешивание легко автоматизируется, если использовать для него разность измеряемого и уравновешивающего напряжений. Подобная схема широко применяется в равновесных электронных потенциометрах (рис. 3). Измеряемое напряжение U_x компенсируется встречным напряжением путем перемещения движка реохорда; положение движка в момент компенсации (когда $I_0=0$) определяет значение U_x. Постоянный ток питания батареи E переменным сопротивлением r поддерживается на постоянном уровне; до момента уравновешивания некомпенсированное напряжение усиливается в электронном усилителе, управляющем реверсивным электродвигателем. Последний передвигает движок реохорда до момента компенсации, когда электродвигатель остановится.

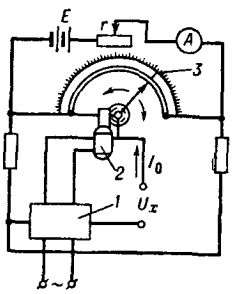


Рис. 3. Схема автоматического потенциометра: 1 — электронный усилитель; 2 — реверсивный электродвигатель; 3 — реохорд с движком.

При дифференциальном методе используются как компенсация, так и непосредственная оценка; бо́льшая часть воздействия, производимого измеряемой величиной, уравновешивается противоположно направленным воздействием с заранее известным значением, а затем непосредственной оценкой (отсчетом) определяется лишь остаточная (некомпенсированная) часть измеряемой величины. Дифференциальный метод обычно точнее (но и сложнее) метода непосредственной оценки, но уступает нулевому методу.

При измерении методом замещения воздействие измеряемой величины определяется к.-л. прибором, затем подбирается эталон, дающий такое же воздействие (напр., такое же перемещение стрелки). При этом измеряемая величина приравнивается замещающему эталону. Метод замещения для технич. измерений применяется очень ограниченно ввиду его трудоемкости.

Общая схема контрольно-измерительных приборов. В общем случае контрольно-измерительными приборами осуществляются след. основные операции: 1) восприятие извне измеряемой величины и преобразование ее в функционально связанное воздействие; 2) преобразование этого воздействия в вид, удобный для работы отсчетного или регистрирующего устройства; 3) отсчет или запись измеряемой величины. Соответственно этому измерительный прибор содержит элементы: воспринимающий (датчик); преобразующий; отсчетный и (или) регистрирующий; дополнительные (интегрирующие, сигнализирующие, регулирующие). Существенной характеристикой прибора является диапазон шкалы, т. е. алгебраич. разность верхнего (конца шкалы) и нижнего (начала шкалы) пределов измерения (напр., при шкале от −200° до +300° диапазон шкалы составляет 500°).

Важнейшими характеристиками П. к.-и. являются: точность, чувствительность и постоянство. Точность прибора характеризуется степенью достоверности результата измерения. Чувствительность (s) прибора равна отношению линейного или углового перемещения Δy указателя (или подвижной шкалы) к изменению Δx значения измеряемой величины, вызывающей это перемещение: $s=\Delta y/\Delta x$. При переменной чувствительности прибора интервалы Δy и Δx берутся настолько малыми, чтобы в их диапазоне чувствительность сохранялась постоянной; в пределе $s=dy/dx$. Вследствие трения и несовершенства изготовления узлов прибора при нек-рых малых значениях Δx величина y не изменяется и $\Delta y=0$; этим характеризуется зона нечувствительности прибора. Минимальное значение x_0 измеряемой величины, к-рое вызывает малейшее изменение показания прибора, называется порогом чувствительности прибора. У приборов, снабженных шкалой, чувствительность может быть выражена ценой деления шкалы γ, т. е. изменением Δx измеряемой величины для перемещения указателя на одно деление: $\gamma=\Delta x/\Delta y$; чувствительность прибора — величина, обратная цене деления его шкалы. При переменной чувствительности шкала прибора будет неравномерной. Постоянство прибора характеризуется степенью устойчивости показаний при одних и тех же внешних условиях работы и оценивается вариацией, т. е. наибольшей разностью между повторными показаниями, соответствующими одному и тому же действительному значению измеряемой величины (при неизменных внешних условиях измерения). В технич. приборах допускается вариация до 0,5 деления.

Погрешности измерений. Показание A измерительного прибора всегда отличается от действительного значения A_0 измеряемой величины на величину погрешности измерения. Различают основную и дополнительную погрешности: первая имеет место, когда прибор работает в нормальных условиях, вторая вызывается влиянием внешних неблагоприятных факторов (изменением темп-ры окружающей среды, внешними магнитными и электрическими полями, колебаниями частоты и напряжения тока и т. п.).

Разность показания прибора и действительного значения измеряемой величины $\Delta=A-A_0$ наз. абсолютной погрешностью, а отношение

$\varepsilon=\Delta/A_0\approx\Delta/A$ — относительной погрешностью. Абс. погрешность, взятая с обратным знаком, наз. поправкой. Отношение абс. погрешности Δ к диапазону N шкалы прибора $\zeta=\Delta/N$ наз. приведенной относительной погрешностью. Наибольшая основная погрешность, допускаемая технич. условиями на данный прибор, наз. допустимой погрешностью. Допустимая приведенная относительная основная погрешность, выраженная в процентах, определяет класс точности прибора (кроме весовых устройств). В СССР выпускаются промышленные приборы классов: 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,0 и 10. Приборы класса 0,1 и ниже, как правило, являются лабораторными. Погрешности прибора нормируются только для рабочей части шкалы. Равномерная шкала считается рабочей по всему диапазону. У неравномерной шкалы рабочая часть начинается с 25% номинального диапазона измерения.

Различают статич. и динамич. погрешности. Первые имеют место после окончания переходного процесса при постоянном значении измеряемой величины и неизменных внешних условиях работы прибора. Динамич. погрешности возникают в переходном процессе при измерении статич. величин и при переменном значении измеряемой величины и переменных внешних условиях (напр., при толчках, вибрациях и т. п.) и связаны с инерционностью прибора, к-рый представляет собой динамич. систему. Динамич. погрешность равна разности мгновенного и установившегося показаний прибора и является функцией времени. Когда переходный процесс при измерении статич. величины заканчивается, показание прибора становится установившимся и динамич. ошибка снижается до нуля. В общем случае полная погрешность прибора равна сумме статич. и динамич. погрешностей. Если специально не оговорено, то под погрешностью прибора подразумевается статич. погрешность.

Погрешности измерений могут быть грубыми, систематическими и случайными. Грубыми наз. погрешности, приводящие к явному искажению результатов измерения из-за неправильного и несвоевременного отсчета по шкале, неправильных манипуляций с прибором, описок при записи результатов измерения и т. п. Систематическими наз. погрешности, постоянные или изменяющиеся по определенному закону. Они порождаются неправильной градуировкой шкалы, смещением указательной стрелки на своей оси, неправильной настройкой прибора и др. Случайными наз. погрешности, неопределенные по своей величине и природе, появляющиеся без к.-л. закономерности (кроме вероятностной); они обнаруживаются тем, что при повторных измерениях одной и той же величины (с такой же точностью) получаются несовпадающие результаты. Случайные погрешности не могут быть исключены опытным путем. Их причинами могут быть трение и зазоры в кинематич. парах, субъективные ошибки отсчета, влияние внешних полей и т. п. Погрешности измерений могут являться результатом несовершенства как метода измерения (методические погрешности), так и прибора (инструментальные погрешности).

Дистанционная передача измерений. Для дистанционной передачи измерений в химич. пром-сти применяют преим.: реостатные и индуктивные мосты, индукционные дифференциально-трансформаторную и ферродинамич. системы, кодовое колесо и пневматич. систему.

Реостатный мост (рис. 4) чаще всего служит для передачи поступательно-возвратного перемещения; он собран по схеме равновесного моста (см. рис. 2), к-рый разделен в пространстве на передающую и приемную части, соединенные проводами и имеющие общее питание. В передатчике при перемещении движка меняются сопротивления R_1, R_2 и в диагонали моста появляется ток разбаланса, управляющий (после усиления) реверсивным электродвигателем, перемещающим движок приемника до момента исчезновения тока в диагонали, что отвечает условию уравновешивания моста: $R_1R_3=R_2R_4$. При этом движок *2* устанавливается синфазно движку *1*.

Индуктивный мост (рис. 5) служит для передачи

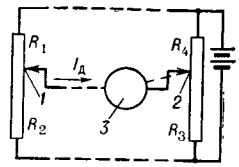


Рис. 4. Схема реостатного моста: *1*, *2* — движки; *3* — реверсивный электродвигатель.

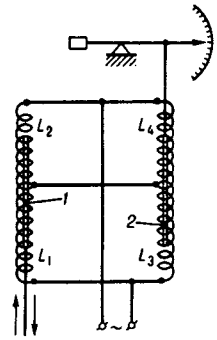


Рис. 5. Схема индуктивного моста: *1*, *2* — сердечники передатчика и приемника.

поступательно-возвратного перемещения (или для его преобразования в поворот стрелки); он состоит из двух двухсекционных катушек с индуктивностями L, соединенных по мостовой схеме с питанием переменным током; одна катушка служит передатчиком, другая — приемником. При перемещении сердечника *1* передатчика меняется индуктивность его секций и появляются магнитные силы, вызывающие перемещение сердечника *2* приемника до достижения синфазности сердечников, когда $L_1L_4=L_2L_3$. Индуктивные мосты просты и надежны в эксплуатации; погрешность передачи до ±3%, дальность передачи 2—3 *км*.

Индукционная дифференциально-трансформаторная схема (рис. 6) предназначена для передачи поступательно-возвратного перемещения и состоит из передатчика и приемника, к-рые представляют связанные между собой одинаковые катушки трансформаторов с равномерной намоткой. Их первичные обмотки односекционные, а каждая вторичная состоит из двух секций, расположенных симметрично относительно первичной обмотки. Концы секций вторичных обмоток соединены таким образом, что эдс, индуктируемые в секциях, направлены навстречу друг другу. Внутри передатчика и приемника находятся подвижные сердечники *3* и *4*. Когда сердечники располагаются посередине катушки (симметрично относительно обмоток), между началами секций вторичных обмоток нет разности напряжений, а при смещении плунжера появляется разность напряжений, зависящая от положений сердечников. При неодинаковом положении сердечников *3* и *4* в линии связи вторичных обмоток возникает ток — сигнал рассогласования, к-рый направляется в электронный усилитель, управляющий реверсивным электродвигателем. Последний начинает вращаться в сторону устранения рассогласования и посредством профилированного кулачка передвигает сердечник *4* в положение, синфазное с сердечником *3*, после чего электродвигатель останавливается. Катушка, включенная между передатчиком и приемником, служит для балансировки системы (отстройка на нуль). Погрешность передачи ±1%, дальность 2—3 *км*.

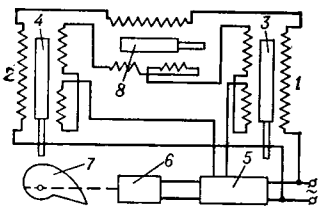


Рис. 6. Дифференциально-трансформаторная схема: *1* — передатчик; *2* — приемник; *3*, *4* — сердечники; *5* — усилитель; *6* — реверсивный электродвигатель; *7* — кулачок; *8* — катушка с сердечником балансировки.

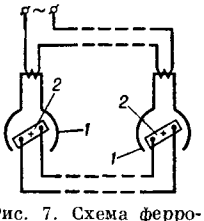


Рис. 7. Схема ферродинамической системы: *1* — электромагниты; *2* — поворотные рамки.

Ферродинамическая система (рис. 7) служит для передачи угла поворота и состоит из передатчика и приемника, к-рые представляют собой одинаковые электромагниты с поворотными рамками, расположенными в радиальном магнитном поле. Электромагниты имеют общее питание, а обмотки рамок соединены навстречу. При повороте одной из рамок в ней индуктируется эдс, примерно пропорциональная углу поворота. Это приводит к образованию на другой рамке синхронизирующего момента, стремящегося

повернуть ее в синфазное положение. Для увеличения радиуса действия и повышения точности в ферродинамич. систему включают усилитель (в цепи рамок), управляющий реверсивным электродвигателем, поворачивающим рамку приемника до момента синфазирования, когда исчезнет ток в цепи рамок.

Кодовое колесо (рис. 8) служит для передачи угла поворота. При повороте колеса на нек-рый угол (α) оно выступами нажимает на пружинный контакт столько (n) раз, во сколько угол α больше центрального угла между выступами ψ (точнее, n—это ближайшее к α/ψ целое число). Сделав достаточно большое число выступов z на колесе, можно получить требуемую точность при соблюдении пропорциональности: $\alpha \approx n\psi$; $\psi^\circ = 360/z$; $\alpha^\circ \approx 360n/z$.

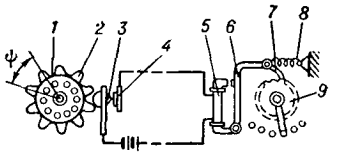


Рис. 8. Схема кодового колеса: *1* — кодовое колесо; *2* — выступы; *3*, *4* — контакты; *5* — электромагнит; *6* — рычаг; *7* — собачка; *8* — пружина; *9* — храповое колесо.

При замыкании контактов *3* и *4* срабатывает электромагнит, притягивающий рычаг с собачкой и возвратной пружиной. После каждого размыкания срабатывает пружина и храповое колесо поворачивается на один зуб. Ошибка передачи определяется лишь неточностью числа импульсов; дальность передачи практически неограниченна.

Пневматическая система (рис. 9) служит для передачи угла поворота и состоит из передатчика *а* и приемника *б*. В передатчике воздух после фильтра и редуктора (с давлением 1,1 *ат*) поступает в усилитель, где его поток раздваивается: один через постоянный дроссель *4* проходит в камеру *5* сильфона *6* и оттуда к соплу *7*; другой поток через сопло *8* поступает в камеру *9*, причем расход воздуха зависит от положения заслонки *10*, перекрывающей как сопло *8*, так и выходное отверстие *11*. Заслонка *10*, в свою очередь, управляется сильфоном *6*, деформация к-рого функционально связана с давлением воздуха в камере *5* и, следовательно, с положением заслонки *3* (т. е. с входным импульсом). В итоге в трубке *12* к приемнику давление воздуха формируется в зависимости от входного импульса. Механизм заслонки *3* работает след. образом. При увеличении измеряемого параметра перемещается влево тяга *13*, поворачивающая рычаг *14* с его осью против часовой стрелки. При этом поворачивается в том же направлении сидящий жестко на этой оси рычаг *16*, связанный поводком *17* с заслонкой *3*, к-рая приближается при этом к соплу *7*. Давление в камере *5* и трубке *12* возрастает и по соединительной трубке *18* передается в камеру *19* сильфона *20*. Последний сжимается и штоком поворачивает против часовой стрелки фигурный рычаг *21*, качающийся на оси *22*, к-рая перемещается вправо и отводит рычаги *14* и *16*, поводок *17* и заслонку *3*, отдаляя ее от сопла *7*. При уменьшении измеряемого параметра происходят обратные действия. Винт *23* служит для настройки передатчика; обычно его настраивают на диапазон давлений 0,15—0,95 *ат*. Приемник представляет собой сильфонный манометр с сильфоном и пружиной таких же характеристик и настроек, как и в передатчике. Сжатый воздух поступает в камеру *24*, а деформация сильфона *25* посредством штока *26* и рычагов *27* и *28* передается на мостик стрелки. Настройка приемника осуществляется винтом *29*, перемещающим точку крепления штока *26* и рычага *27*.

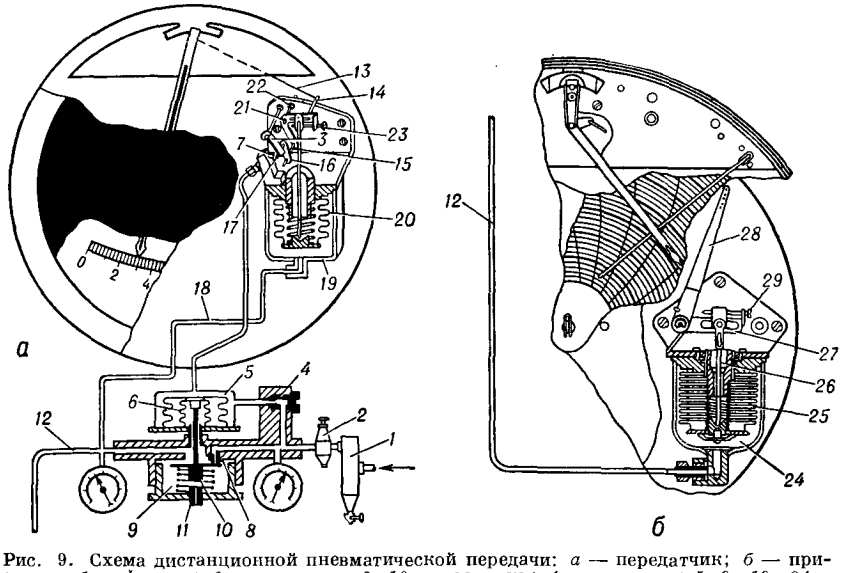


Рис. 9. Схема дистанционной пневматической передачи: *а* — передатчик; *б* — приемник; *1* — фильтр; *2* — редуктор; *3*, *10* — заслонки; *4* — дроссель; *5*, *9*, *19*, *24* — камеры; *6*, *20*, *25* — сильфоны; *7*, *8* — сопла; *11* — отверстие; *12*, *18* — трубки; *13* — тяга; *14*, *16*, *27*, *28* — рычаги; *15*, *22* — оси; *17* — поводок; *21* — фигурный рычаг; *23*, *29* — винты настройки; *26* — шток.

Ниже рассмотрены П. к.-и. для измерения некоторых параметров производственных процессов химической промышленности (см. также *Газовый анализ*, *Масс-спектральные приборы*, *Дозаторы*, *Тепломеры*).

Измерение давления и разрежения. Технические приборы для измерения давления, к-рые в широком смысле этого слова носят общее название манометры, в зависимости от измеряемой величины классифицируются след. образом: барометры — для атмосферного давления; манометры и микроманометры (напоромеры) — для избыточного давления; вакуумметры и микроманометры (тягомеры) — для разрежения; мановакуумметры и микроманометры (тягонапоромеры) — для избыточного давления и разрежения; дифференциальные манометры (дифманометры) — для разности (перепада) давлений; манометры абс. давления — для абс. давления. Термины «микроманометр», «напоромер» и «тягомер» применяются обычно при пределах измерения давления и разрежения до 0,05 *ат*.

По принципу действия манометры делятся на след. основные группы: жидкостные и поршневые — пределы измерения от вакуума любой величины до избыточного давления, ограниченного обычно 1 *ат* (для поршневых — до 10 000 *ат*); пружинные (трубчатые, мембранные и сильфонные) — пределы измерения вакуума и давления неограниченные; приборы, основанные на определении давления путем измерения электрических, магнитных и иных свойств нек-рых материалов; эти свойства функционально связаны с давлением; пределы измерения давления и вакуума неограниченны; особенно пригодны для быстропеременных давлений.

В жидкостных приборах измеряемое давление уравновешивается давлением столба рабочей жидкости; приборы делятся на трубные, колокольные, кольцевые и поплавковые (рис. 10).

Трубные манометры (рис. 10, *а*, *б* и *в*) бывают двухтрубными (U-образными), чашечными однотрубными и наклонными (микроманометры). Ошибка отсчета уровня у трубных манометров составляет 0,5—1 *мм* (при зеркальной шкале эта погрешность снижается вдвое). Погрешность, возникающая из-за отклонения темп-ры от тарировочной (20°), связана с изменением плотности рабочей жидкости и линейных размеров шкалы и определяется по ф-ле:

$$h_0 = h_T \frac{1+\alpha\Delta T}{1+\beta\Delta T}$$

где β — объемный коэфф. темп-рного расширения рабочей жидкости; α — линейный коэфф. темп-рного расширения материала шкалы; ΔT — отклонение темп-ры от градуировочной; h_T — отсчет высоты столба жидкости при измеряемой темп-ре; h_0 — высота столба жидкости при темп-ре градуировки.

У микроманометра угол наклона α делается обычно переменным. С его уменьшением увеличивается точ-

ность отсчета, поскольку длина уравновешивающего столба пропорциональна $1/\sin\alpha$.

У колокольного манометра (рис. 10, *г* и *д*) подъем колокола прямо пропорционален разности давлений внутри и снаружи колокола. Колокольные манометры применяют для измерения перепадов давлений до 0,0075 *ат* при водяном и масляном и до 0,04 *ат* при ртутном заполнении. Для увеличения чувствительности используется схема с двумя колоколами, под к-рые подводятся давления, разность к-рых измеряется.

У кольцевого манометра (рис. 10, *е*) поворачивающаяся кольцевая трубка (площадь сечения F, средний радиус R) заполнена до середины рабочей жидкостью. Перегородкой трубка разделена на две полости, к к-рым подводятся давления p_1 и p_2. Симметрично с перегородкой расположен отклоняющийся контргруз весом G; при отклонении груза от вертикали на величину l и эксцентриситете e имеем (из условия равенства моментов):

$$\sin\varphi = \frac{l}{e} = \frac{FR}{Ge}(p_1 - p_2)$$

где φ — угол поворота трубки; он не зависит от плотности рабочей жидкости (поэтому нет темп-рной погрешности). Обычные пределы измерения до 0,025 *ат* при водяном и масляном и до 0,25 *ат* при ртутном заполнении; класс точности 1,0—1,5 Шкала неравномерная, если не включать в передаточный механизм к стрелке специального профилированного лекала.

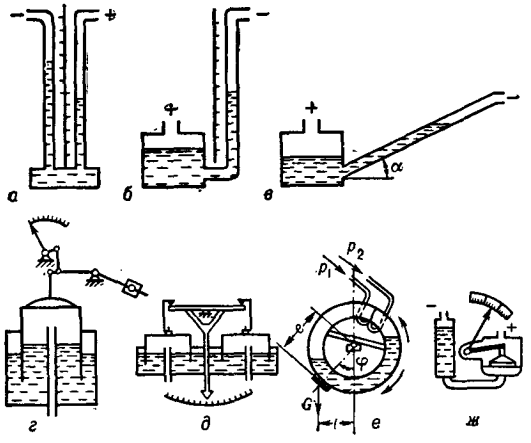


Рис. 10. Схемы жидкостных манометров: *а* — двухтрубного; *б* — однотрубного чашечного; *в* — наклонного; *г* — одноколокольного; *д* — двухколокольного; *е* — кольцевого; *ж* — поплавкового.

Поплавковый манометр (рис. 10, *ж*) представляет собой U-образный манометр с широким сосудом, в к-ром расположен поплавок. Меньшее давление подводится к узкой трубке (минусовому сосуду), а большее — к широкому (плюсовому) сосуду. Высота расположения поплавка пропорциональна измеряемому перепаду давлений. Плюсовой сосуд постоянный, а минусовые сосуды сменные (для различных пределов измерения, к-рые достигают 2,5 *ат*).

В поршневых манометрах (рис. 11), к-рые обладают повышенной точностью и применяются гл. обр. в качестве эталонных и образцовых приборов для градуировки и поверки других типов приборов, измеряемое давление подводится к нижней стороне поршня, свободно опускающегося в цилиндре, и уравновешивается весом поршня с накладываемыми на него гирями. Измеряемое давление (p, *ат*) определяют по ф-ле:

$$p = (G_1 + G_2)/(S + \pi r_0 \Delta)$$

где G_1 и G_2 — веса поршня и гирь, *кГ*; S и r_0 — площадь и радиус поршня, *см*² и *см*; Δ — радиальный зазор пары поршень — цилиндр, *см*.

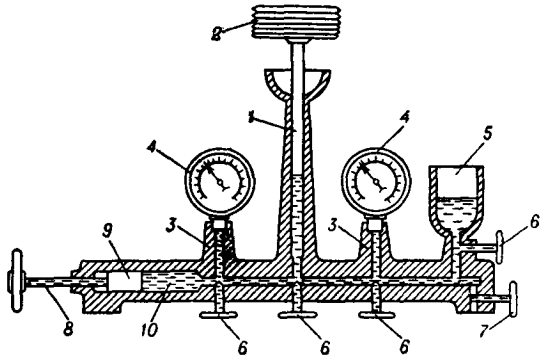


Рис. 11. Поршневой манометр типа МОП: *1* — пришлифованный поршень; *2* — тарелка для гирь; *3* — бобышки для установки поверяемых манометров; *4* — манометры; *5* — воронка для масла; *6* — вентили для подключения каналов; *7* — вентиль для спуска масла; *8* — винтовой шпиндель; *9* — поршень; *10* — канал, заполненный маслом.

Поршневые манометры выпускаются классов 0,05 и 0,2 для диапазона измерений до 10 000 *ат*.

Пружинные манометры (рис. 12), действие к-рых основано на связи упругой деформации специального элемента (пружины) с величиной давления внутри или снаружи, имеют широкое применение и большой диапазон измерения (до 10^4 *ат* и выше). В технич. манометрах применяются четыре типа упругих элементов: одновитковые (трубки Бурдона) трубчатые пружины (рис. 12, *а*), многовитковые (геликоидальные и спиральные) трубчатые пружины (рис. 12, *б*), плоские мембраны (рис. 12, *в* и *г*) и сильфоны (рис. 12, *д*). Соответственно этому различают трубчатые, мембранные и сильфонные манометры.

Одновитковая трубчатая пружина (рис. 12, *а*) имеет эллиптич. сечение; свободный конец ее запаян, а к неподвижному подводится измеряемое давление,

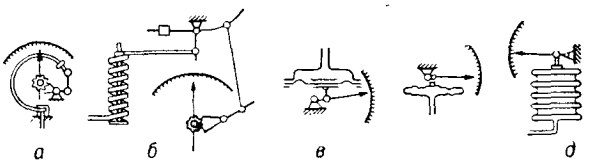


Рис. 12. Схемы пружинных манометров: *а* — с одновитковой трубчатой пружиной; *б* — с многовитковой трубчатой пружиной; *в* — с плоской мембраной; *г* — с мембранной коробкой; *д* — с сильфоном.

к-рое вызывает деформацию пружины и перемещение ее свободного конца, связанного зубчатым или рычажным передаточно-множительным механизмом с указательной стрелкой. Класс точности манометров с одновитковой трубчатой пружиной 1,5; 2,5 и 4,0; пределы измерения давления до 1000 *ат* (для электроконтактных — до 10 000 *ат*), разрежения — до 760 *мм рт. ст.* В электроконтактном манометре имеются два передвижных контакта, которые могут устанавливаться на любых двух давлениях шкалы (минимальном и максимальном) для сигнализации; замыкающий контакт связан с указательной стрелкой.

Многовитковая геликоидальная пружина (рис. 12, *б*) имеет 6—9 витков диаметром ок. 30 *мм* и большой центральный угол, благодаря чему перемещение свободного конца и его тяговое усилие большие, чем у одновитковой пружины. Прибор имеет повышенную чувствительность и снабжен самопишущим, элек-

троконтактным и др. устройствами; классы точности 1,0; 1,5 и 2,5; пределы измерения до 200 *ат*.

В манометрах с плоской мембраной упругим элементом служит гладкая или гофрированная (для больших давлений) мембрана, либо мембранная коробка (рис. 12, *в* и *г*), одиночная или в виде батареи (для малых давлений и их перепадов). Измеряемое абс. давление подают на коробку, внутри к-рой создают возможно полный вакуум (анероидная коробка). При измерении перепада давлений одно из них подают в коробку, а второе — снаружи ее (манометрич. коробка). Мембранные манометры применяются чаще всего для измерения небольших перепадов давлений: напоромеры и тягомеры предельно до 16—2500 *мм вод. ст.*, напоротягомеры — до 8—500 *мм вод. ст.*, класс точности 2,5.

К сильфону (рис. 12, *д*) измеряемое давление подают внутрь или снаружи (чаще). В первом случае через открытый неподвижный конец подается давление, а перемещение закрытого конца служит для измерения. Если давление подводится снаружи сильфона, то открытый его конец сообщается с атмосферой и неподвижен, а закрытый конец перемещается. Ход сильфона пропорционален квадрату среднего радиуса и числу гофров и линейно зависит от избыточного давления. Класс точности сильфонных манометров 2,5; они служат для измерения давления от нескольких *мм вод. ст.* до десятков атмосфер. Сильфонные приборы используют не только для измерения давления, но широко применяют в химич. пром-сти и в качестве вторичных приборов для пневматич. дистанционной передачи показаний.

Для технич. измерений пользуются следующими электрич. методами: сопротивления, пьезоэлектрическим, магнитострикционным, тепловым, электронным и радиоактивным.

В электрическом манометре сопротивления используется функциональная связь между наружным давлением p и активным сопротивлением R проводников:

$$\Delta R/R = kp$$

где k для нек-рых металлов — постоянная величина в широком диапазоне давлений. В частности, для этих целей применяют манганиновые манометры сопротивления (рис. 13) (для давлений до 30000 *ат*). К этой группе относятся также тензоманометры (рис. 14), в к-рых давление преобразовывается в деформацию, измеряемую посредством проволочных датчиков сопротивления (иногда эту деформацию преобразуют в изменения емкости или индуктивности, к-рые и измеряют).

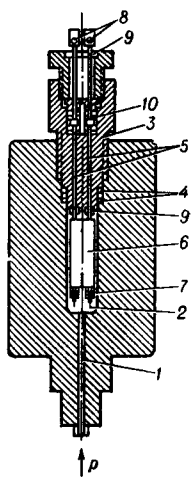


Рис. 13.

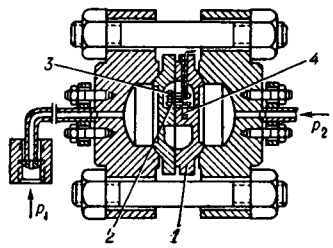


Рис. 14.

Рис. 13. Схема манганинового манометра: *1* — канал; *2* — измерительная камера; *3* — полая гайка; *4*, *10* — прокладки; *5* — стержни; *6* — катушки; *7* — гайки; *8* — гайки-зажимы; *9* — эбонитовые втулки.

Рис. 14. Схема тензодифманометра: *1* — линза; *2* — рабочий проволочный датчик; *3* — неподвижный штырь; *4* — подвижный штырь.

В пьезоэлектрических манометрах (рис. 15) используется явление образования электрич. зарядов на поверхности пластинки из нек-рых кристаллов (в частности, кварца) при сжатии или растяжении. Пьезоэлектрич. метод непригоден для статич. измерений из-за быстрой утечки зарядов (доли секунды), но зато очень удобен для быстропеременных процессов (с подключением к осциллографу).

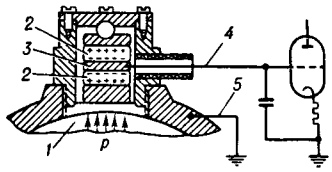


Рис. 15. Схема пьезоэлектроманометра: *1* — мембрана; *2* — кварцевые пластинки; *3* — прокладка; *4*, *5* — провода.

В магнитострикционных (магнитоупругих) манометрах (рис. 16) используется зависимость магнитной проницаемости μ электромагнитного дросселя от его деформации (при постоянной напряженности поля). Измеряемое давление подается внутрь тонкостенной стальной трубки, к-рая при этом удлиняется, вызывая растягивающие напряжения в наружной трубке из инвара и изменяя ее магнитную проницаемость. Намагничивающее поле создается наружной обмоткой, а изменение μ определяется измерением коэфф. самоиндукции катушки. Магнитострикционные манометры пригодны для измерения как постоянных, так и быстропеременных давлений, но требуют тщательной темп-рной компенсации.

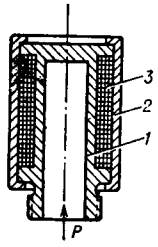


Рис. 16. Схема магнитострикционного манометра: *1* — стальная трубка; *2* — трубка из инвара; *3* — катушка.

Тепловой метод измерения давления, применяемый для газов при большом вакууме (абс. давления 10^{-7}—10^{-3} *мм рт. ст.*), основан на зависимости теплопроводности газа от его давления. Подобный манометр представляет собой трубку с платиновой спиралью, через к-рую пропускается ток стабилизированного напряжения, нагревающий ее до 200—300°. Установившаяся темп-ра спирали (измеряемая по величине электрич. сопротивления) зависит от ее теплоотдачи окружающему газу, т. е. в итоге от давления.

Электронный (ионизационный) манометр (рис. 17), имеющий примерно ту же область применения, что и тепловой, представляет собой электронную лампу с сеткой (триод), в колбу к-рой подается измеряемое давление. Анодное напряжение превышает ионизационный потенциал газа, и положительные ионы собираются у сетки с отрицательным зарядом, образуя сеточный ток I_c, пропорциональный анодному току I_a лампы и давлению газа. Поддерживая анодный ток постоянной величины, можно по значению сеточного тока определить давление газа в колбе лампы.

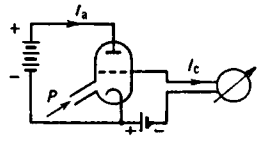


Рис. 17. Схема электронного манометра.

Радиоактивные манометры. В α-ионизационном манометре (рис. 18) давление разреженного газа, подводимого в специальную камеру, функционально связано с ионным током, создаваемым радиоактивным α-излучением. Этот ток в определенном диапазоне давлений газа линейно зависит от его плотности и, следовательно, от давления. Такие манометры (МР—2А) выпускаются в СССР для абс. давлений 0—1 и 0—10 *мм рт. ст.* с непрерывным

й дистанционным измерением и записью; основная допустимая погрешность ±2,5%.

В β- и γ-ионизационных манометрах (рис. 19), применяемых для высоких и сверхвысоких давлений, используется функциональная зависимость способности газа

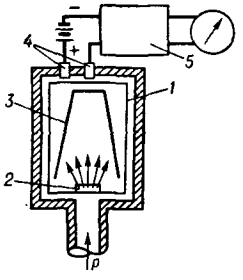


Рис. 18.

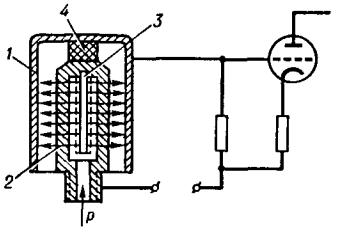


Рис. 19.

Рис. 18. Схема α-ионизационного манометра: *1* — ионизационная камера; *2* — радиоактивный изотоп; *3*—коллектор ионов; *4* — изоляторы; *5* — электронный усилитель.

Рис. 19. Схема β- и γ-ионизационного манометров: *1*—ионизационная камера; *2*—толстостенная трубка; *3*—стержень с изотопом; *4*—изоляционная прокладка.

поглощать энергию излучения от плотности и, в итоге, от давления. Подобный манометр представляет собой толстостенную трубку (приемник давления), окруженную соосной ионизационной камерой кольцевого сечения. По оси приемника давления расположен стержень, покрытый радиоактивным изотопом. Его излучение, к-рое радиально проходит через контролируемый газ, при этом ослабляется и поступает для измерения в ионизационную камеру.

Измерение влажности. Для измерения влажности твердых и сыпучих материалов чаще всего пользуются электрич. и радиоактивными методами.

Электрические методы основаны на функциональной зависимости активного сопротивления, диэлектрич. проницаемости или диэлектрич. потерь диэлектриков от их влажности. Соответственно этому различают кондуктометрические, емкостные и емкостно-индуктивные методы.

Кондуктометрические методы связаны с тем, что электропроводность многих диэлектриков в довольно широком диапазоне изменения влажности w пропорциональна w^n, где $1 \leqslant n \leqslant 12$. При высоких показателях степени n кондуктометрич. метод очень чувствителен. Для измерения переменного сопротивления диэлектрика пользуются уравновешенными мостами или специальными кондуктометрич. электровлагомерами (рис. 20). Контролируемый материал пропускается между роликом и валом; измеряемое сопротивление R_x влияет на величину тока I. При этом меняются падение напряжения на сопротивлении R_4 и напряжение смещения правой половины двойного триода $Л$. Обе половины этого триода и 2 одинаковых сопротивления ($R_1 = R_2$) образуют уравновешенный мост; в его диагональ включены микроамперметр $Г$ и уравновешивающий механизм (на рисунке не показан).

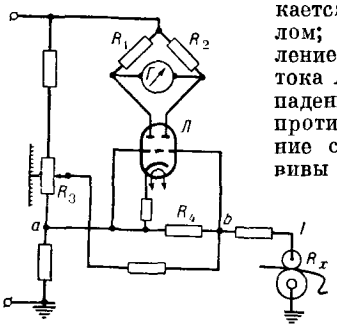


Рис. 20. Схема кондуктометрич. электронного влагомера.

Ток разбаланса приводит к перемещению движка реохорда R_3 до уравнивания потенциалов точек a и b, т. е. исчезновения тока и падения напряжения на сопротивлении R_4 и уравнивания напряжений смещения обоих триодов, вплоть до уравновешивания моста. Прибор снабжен записывающим устройством.

Емкостные методы связаны с тем, что диэлектрическая проницаемость диэлектрика зависит от воздействия электрич. поля, создающего поляризацию — смещение и ориентацию электронов и ионов. Количественной характеристикой поляризации служит ее вектор. Различают поляризацию упругую (без тепловыделения) и релаксационную (с тепловыделением). Последняя может быть дипольно-релаксационной, ионно-релаксационной и электронно-релаксационной. Наличие лишь одной электронно-релаксационной поляризации приводит к наинизшему значению диэлектрич. проницаемости ε (для неполярных жидкостей, обычно ниже 2,5), близкому к квадрату показателя преломления света. Дипольно-релаксационная поляризация, присущая полярным диэлектрикам, характеризуется гораздо более высокими значениями ε; для воды ε в десятки раз выше, чем для неполярных жидкостей. С возрастанием темп-ры ε полярного диэлектрика вначале увеличивается, проходит через максимум и затем постепенно снижается. Наивысшее значение $\varepsilon = \varepsilon_0$ имеет в постоянном электрич. поле. С увеличением частоты, но при небольших ее значениях, диполи успевают ориентироваться в соответствии с переменным полем, и диэлектрич. проницаемость остается почти постоянной — близкой к ε_0. Дальнейшее увеличение частоты приводит к тому, что диполи уже не успевают следовать за полем, ориентировка их осуществляется с постепенно уменьшающейся амплитудой, диэлектрич. проницаемость снижается и при неограниченном возрастании частоты стремится к минимальному значению ε_∞, обусловленному лишь электронно-релаксационной поляризацией. Диэлектрик, помещенный в переменном электрич. поле, нагревается за счет диэлектрич. потерь, обусловленных поляризацией, активным сопротивлением, неоднородностью структуры и ионизацией. Общей количественной характеристикой служит угол диэлектрич. потерь δ (или тангенс этого угла), к-рый дополняет до 90° угол сдвига фаз между током и напряжением, приложенным к конденсатору, между обкладками к-рого находится данный диэлектрик. При отсутствии активного сопротивления δ=0, а при отсутствии емкостного δ=90°.

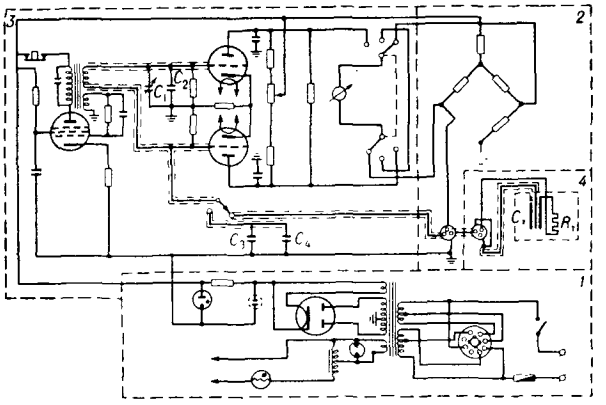


Рис. 21 Схема емкостного влагомера типа ЭВ-53: *1* — блок питания; *2* — блок измерения температуры; *3* — блок измерения влажности; *4* — конденсаторный датчик с термометром сопротивления.

Измерение емкости датчика конденсаторного типа (и; в итоге, влажности находящегося между его обкладками материала) может осуществляться обычными методами. Разработаны также специальные емкостные электронные влагомеры, где использована резонансная схема (рис. 21). Напр., ламповый генератор генерирует гармонич. колебания с частотой ок. 1 *Мгц*, поступающие через делитель напряжения,

состоящий из конденсаторов C_1 и C_2, смонтированных внутри прибора, и конденсатора-датчика C_x, на сетки двойного триода, служащего усилителем. Схема отстраивается на нуль для обезвоженного измеряемого вещества посредством эталонного конденсатора C_3, соответствующего по емкости конденсатору C_x, помещенному в обезвоженное вещество, и подгоночных конденсаторов C_1 и C_4. При измеряемой влажности, отличающейся от имевшейся при настройке, напряжение смещения одного триода соответственно изменяется, что и регистрируется измерительным прибором. Для внесения темп-рной поправки в приборе предусмотрен термометр сопротивления $R_т$, включенный в неравновесный мост.

Емкостно-индуктивные методы связаны с тем, что параметры высокочастотного колебательного контура меняются при введении влажного материала. Эта вариация параметров связана с величиной активного сопротивления и углом диэлектрич. потерь контролируемого материала, т. е., в итоге, с его влажностью. С уменьшением диэлектрич. потерь увеличивается циркуляция реактивной мощности и возрастает добротность контура. С увеличением влажности материала добротность контура снижается; измеряя величину постоянной составляющей анодного тока генератора, можно определить влажность контролируемого материала. Подобные влагомеры собраны по схеме неравновесного моста, в одно из плеч к-рого включен высокочастотный (7,5—8,5 *Мгц*) генератор с колебательным контуром, образованным датчиком. Большим достоинством рассматриваемого метода является отсутствие необходимости в электродах для присоединения датчика к контролируемому материалу: последний должен лишь находиться или перемещаться в непосредственной близости от датчика — в его высокочастотном поле.

Емкостно-индуктивные датчики успешно применяют для измерения влажности органич. материалов в очень широком диапазоне (от абсолютно сухого состояния и до 38% влажности).

Радиоактивные методы измерения влажности основаны на существенно более сильном взаимодействии ядерных излучений с атомами водорода по сравнению с атомами других элементов. Поэтому ослабление потока гамма-излучения, проходящего через контролируемый материал при его постоянной массовой толщине (произведении толщины на плотность), функционально однозначно связано с его влажностью. Так как обеспечить точное постоянство массовой толщины при колебаниях влажности затруднительно, рассматриваемый способ является сравнительно грубым и применяется чаще всего для неорганич. материалов с высокой плотностью, мало зависящей от влажности.

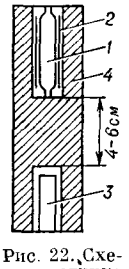


Рис. 22. Схема датчика нейтронного влагомера: *1* — галогенный счетчик; *2* — экран из листового кадмия; *3* — источник нейтронов; *4* — свинцовый цилиндр.

В ряде случаев, вместо эффекта ослабления гамма-излучения пользуются свойством водорода влаги интенсивно задерживать быстрые нейтроны. Этот способ применим для неорганич. материалов, не содержащих кристаллизационной воды, и осуществляется по след. схеме (рис. 22). Около объекта измерения устанавливают источник быстрых и приемник тепловых нейтронов, соединенный с электронным прибором; последний измеряет плотность нейтронного газа, функционально связанную с влажностью измеряемого вещества.

Для измерения влажности твердых и жидких материалов пользуются также явлением ядерного магнитного резонанса. При этом используется функциональная связь влажности (через концентрацию ядер водорода) с интенсивностью поглощения энергии поля радиочастотного генератора и соответственно со снижением уровня генерации колебательного контура. Контролируемый материал помещают в катушку радиочастотного колебательного контура (рис. 23), ось к-рой расположена нормально к магнитному полю. Резонанс наступает тогда, когда частота прецессии магнитного момента протонов вокруг направления магнитного поля совпадает с частотой радиочастотного контура.

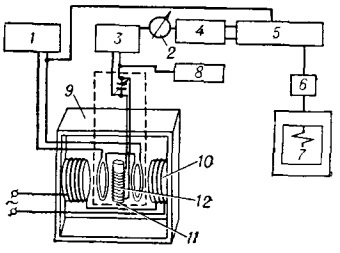


Рис. 23. Схема влагомера, использующего явление ядерно-магнитного резонанса: *1* — звуковой модулятор; *2* — индикатор уровня высокой частоты; *3* — усилитель высокой частоты и детектор; *4* — усилитель звуковой частоты; *5* — демодулятор; *6* — фильтр; *7* — вторичный регистрирующий прибор; *8* — генератор высокой частоты; *9* — постоянный магнит; *10* — катушка возбуждения; *11* — контролируемый материал; *12* — катушка высокой частоты.

Для измерения влажности жидкостей, в к-рых влага не является основным компонентом (напр., в органич. растворителях, жидком топливе, бензоле), пользуются электрич., радиоактивными, химич. и выделительными методами. Электрич. и радиоактивные методы измерения влажности жидкостей такие же, как и для твердых тел. Химич. методы основаны на количественном взаимодействии влаги материала с каким-либо реагентом (напр., реактивом Фишера) с последующим количественным определением какого-либо продукта реакции, либо ее теплового эффекта, функционально связанного с контролируемой влажностью. Выделительные методы основаны на количественном выделении влаги из контролируемой жидкости путем испарения, перевода в газовую фазу, экстрагирования либо дистилляции с последующим определением содержания влаги в газовой фазе (как указано ниже), экстракте или отгоне.

Для измерения влажности газов чаще всего пользуются психрометрами, гигрометрами и приборами конденсационного типа. В психрометрах используется зависимость интенсивности испарения влаги и ее установившейся темп-ры от относительной влажности окружающего газа. При этом измеряется психрометрич. разность ψ, т. е. разность темп-р, показываемых обычным термометром $T_с$ и термометром с увлажненной поверхностью $T_в$: $\psi = T_с - T_в$.

В электронном психрометре (рис. 24) имеются два термометра сопротивления: сухой и влажный, непрерывно увлажняемый при помощи хлопчатобумажного фитиля, свободный конец к-рого погружен в ванночку. Вода в последнюю поступает из герметизированного бачка и автоматически поддерживается на постоянном уровне при помощи воздушной трубки с ниппелем. Оба термометра включены в плечи двух неравновесных мостов *I* и *II*, имеющих два общих плеча (R_1 и R_3) и общее питание. Разность потенциалов точек *a* и *b* пропорциональна темп-ре сухого термометра $R_с$, а точек *a* и *c* — влажного термометра $R_в$. Разность потенциалов точки *c* и движка реохорда $R_р$ в диагонали моста *I* функционально связана с ψ и поступает в электронный усилитель *ЭУ*, управляющий реверсивным электродвигателем *РД*, уравновешивающим схему; синхронный электродвигатель *СД* служит для перемещения ленты вторичного прибора. Сопротивления $R_б$ служат для ограничения тока моста *II*, $R_н$ и $R_п$ — для изменения пределов измерения, $R_л$ — для подгонки сопротивления плеч с термометрами. Пределы измерения относительной влажности 10—100% для диапазонов

темп-р 10—40° и 40—80°; основная допустимая погрешность ±3%; питание переменным током 127 *в*. Выпускаются также электрич. психрометры с термометрами сопротивления и манометрич. психрометры с манометрич. термометрами.

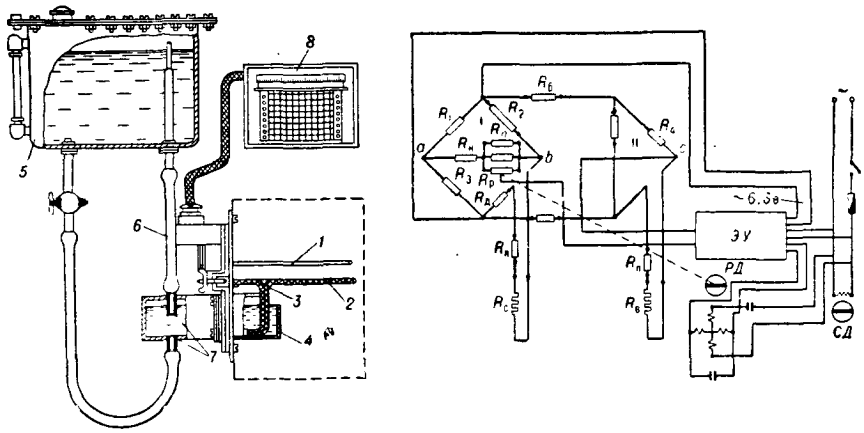


Рис. 24. Схема электронного психрометра типа ПЭ: *1* — сухой термометр; *2* — влажный термометр; *3* — фитиль; *4*—ванночка; *5* — бачок; *6* — воздушная трубка; *7* — ниппели; *8*—вторичный регистрирующий прибор с записью.

Действие гигрометров основано на функциональной связи нек-рых физико-механич. свойств влагосорбирующих веществ и окружающего газа. Часто используется хорошо выраженная (линейная на значительном участке) зависимость удлинения обезжиренного человеческого волоса от относительной влажности φ. При изменении φ от 0 до 100% относительное удлинение волоса достигает 2,0—2,5%, причем колебания темп-ры мало влияют на этот коэффициент. Удлинение волоса увеличивается рычажно-множительным механизмом и передается на указывающее и регистрирующее устройства. Обычная область применения волосяных гигрометров темп-ры 0—70° (реже диапазон —30—+70°) и относительная влажность 15—95%. Кроме человеческих волос, применяют животные пленки толщиной 5—30 *мк* или синтетич. пленки (в частности, из целлофана).

Весьма перспективными являются новые приборы гигрометрич. типа, использующие изменение электрич. сопротивления влагосорбирующих материалов в зависимости от влажности окружающей газовой среды. В частности, нек-рые гигроскопич. электролитич. пленки (напр., с LiCl) показывают изменение электрич. сопротивления на несколько порядков при возрастании φ от 10 до 100%. Принципиальная схема подобного гигрометра несерийного выпуска показана на рис.25. Стекловата, намотанная на трубку из нержавеющей стали, пропитана насыщенным р-ром LiCl. На стекловате размещены 2 нагревающие неконтактирующиеся серебряные спирали, а внутри трубки установлен термометр сопротивления с вторичным прибором. Ток проходит через спирали и р-р LiCl, вызывая повышение темп-ры, испарение влаги, повышение парциального давления паров над стекловатой и повышение сопротивления. Процесс заканчивается в момент выравнивания парциальных давлений паров над р-ром и в окружающем газе. Установившаяся при этом темп-ра, регистрируемая термометром сопротивления, однозначно определяет парциальное давление пара в газе.

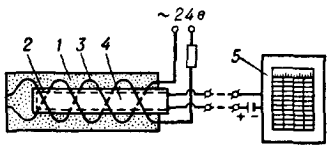


Рис. 25. Схема влагомера с LiCl: *1*—слой стекловаты; *2* — внутренняя трубка; *3* — нагревательные спирали; *4* — термометр сопротивления; *5* — вторичный регистрирующий прибор.

В приборах конденсационного типа (рис. 26) производится косвенное определение влажности путем измерения темп-ры конденсации (точки росы) при охлаждении паро-газовой смеси. При постоянстве общего давления этой смеси парциальное давление водяных паров при охлаждении смеси остается практически постоянным. Лучи источника света отражаются зеркальцем и попадают на фотоэлемент; зеркальце припаяно к холодному спаю полупроводникового термоэлемента-холодильника и обдувается вентилятором. Темп-ра зеркальца измеряется термопарой с вторичным прибором. При отсутствии конденсата на зеркальце световой поток, падающий на фотоэлемент, резко снижает его сопротивление, благодаря чему одна половина $Л_1$ двойного триода отпирается, а вторая $Л_2$— запирается. При этом срабатывает включенное в анодные цепи поляризованное реле; его контакты замыкают цепь питания термоэлемента; он начинает охлаждаться, охлаждая зеркальце до образования на нем росы (конденсата). В результате рассеяние светового потока, падающего на зеркальце,

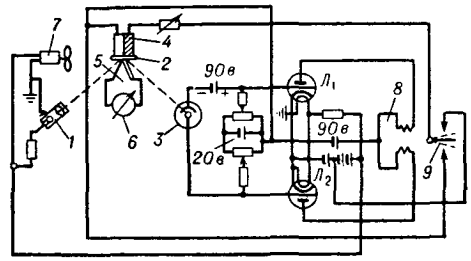


Рис. 26. Схема влагомера конденсационного типа: *1* — источник света; *2* — зеркальце; *3* — фотоэлемент; *4* — термоэлемент; *5* — термопара; *6* — вторичный прибор; *7* — обдувочный вентилятор; *8* — поляризованное реле; *9* — контакты поляризованного реле.

резко возрастает, освещенность фотоэлемента снижается, а его сопротивление возрастает; вследствие этого напряжение смещения в отпертом триоде снизится, а в запертом — повысится. Анодный ток изменит свое направление, и поляризованное реле переключит цепь питания термоэлемента на нагрев, к-рый будет продолжаться до испарения конденсата с зеркальца. В этот момент световой поток фотоэлемента снова возрастает и рассмотренная картина повторяется.

Измерение вязкости жидкостей. Технич. приборы для измерения вязкости (вискозиметры) используют след. основные методы: истечения, падающего тела, крутящего момента и вибрационный.

Метод истечения, применяемый гл. обр. в лабораторной практике, основан на функциональной связи расхода жидкости Q [$м^3/сек$] через круглый канал с ее динамич. вязкостью η [$кГ \cdot сек/м^2$] при ламинарном режиме движения. С учетом концевого эффекта (нестрогой ламинарности на концах канала) и расхода энергии на создание скорости жидкости

эта связь имеет вид:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8Q(L+l)}\Delta p - \frac{kQ\varrho}{8\pi(L+l)}\ кГ\cdot сек/м^2$$

где R и L — радиус и длина канала, *м*; l — поправка к длине канала в *м*, учитывающая концевой эффект; ϱ — плотность жидкости, *кг/м*³; k — коэфф., равный 0,74—1,76; Δp — перепад давлений на концах канала, *кГ/м*².

Второй член правой части приведенного выражения характеризует расход энергии на создание скорости жидкости; он обычно значительно меньше первого члена, определяющего потери энергии на внутреннее трение. Если пренебречь вторым членом как малой величиной и не учитывать концевого эффекта (т. е. считать $l = 0$), то получаем:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8QL}\Delta p\ кГ\cdot сек/м^2$$

Обычно измеряют ие Q, а обратную величину — время истечения постоянного объема.

В вискозиметрах непрерывного действия (рис. 27), использующих метод истечения, шестеренчатый насос, приводимый синхронным электродвигателем, непрерывно подает в калиброванную капиллярную трубку, сообщающуюся другим концом с атмосферой, постоянное количество испытуемой жидкости; манометр, установленный в начале капиллярной трубки, показывает перепад давлений. Для увеличения точности шкала манометра имеет небольшой диапазон измерения (обычно от 1,5 до 2,0 *ат*); прибор термостатирован и снабжен комплектом капилляров различных диаметров и длин для создания перепада давлений в указанном диапазоне. Основная допустимая погрешность $\pm 2\%$.

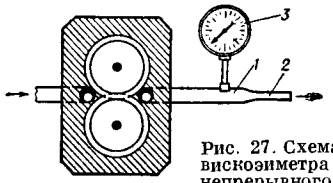


Рис. 27. Схема вискозиметра непрерывного действия: *1*—напорная трубка; *2*—капилляр; *3* — манометр.

Метод падающего тела основан на законе Стокса, связывающем установившуюся скорость v_0 [*м/сек*] падения шарика в жидкости с ее динамич. вязкостью η [*кГ·сек/м*²]:

$$v_0 = \frac{d^2(\gamma_1 - \gamma_2)}{18}\cdot\frac{1}{\eta}\ м/сек$$

где d — диаметр шарика, *м*; γ_1 и γ_2 — уд. веса жидкости и материала шарика, *кГ/м*³.

Это соотношение справедливо при ламинарном режиме движения с числами Рейнольдса в диапазоне от 0,001 и до 2; шарик должен иметь правильную форму и располагаться вдали от стенок и дна сосуда и источников завихрений, конвекционных токов и т. п. Если диаметр шарика соизмерим с размерами сосуда, то вносят поправку в приведенное выражение, к-рое (при $Re \leqslant 1{,}0$) принимает следующий вид (для цилиндрич. сосуда с диаметром D *м*):

$$v_0 = \frac{d^2(\gamma_1 - \gamma_2)}{18(1+2{,}4d/D)}\cdot\frac{1}{\eta}\ м/сек$$

На рис. 28 приведена схема вискозиметра непрерывного действия по методу падающего тела. Шестеренчатый насос просасывает через мерную трубку испытуемую жидкость, к-рая поднимает шарик до его соприкосновения с верхней ограничительной сеткой. При этом насос выключается и шарик свободно падает до нижней ограничительной сетки, затем насос снова включается и цикл измерения повторяется. На концах мерной трубки, выполненной из немагнитного материала, имеются 2 индукционные катушки с первичной и вторичной обмотками. При падении стального шарика во вторичной обмотке катушки появляется сигнал разбаланса, поступающий в электронный усилитель, управляющий релейным блоком, посредством к-рого осуществляются пуск и остановка электродвигателя шестеренчатого насоса, а также фиксируется длительность падения шарика (для этого служит вторичный прибор типа электрич. секундомера).

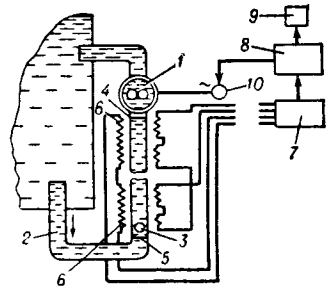


Рис. 28 Схема вискозиметра конструкции ПКБ-12: *1* — шестеренчатый насос; *2* — мерная трубка; *3* — шарик; *4*, *5* — ограничительные сетки; *6* — индукционные катушки; *7*—электронный усилитель, *8* — релейный блок; *9* — вторичный прибор; *10* — электродвигатель.

Метод крутящего момента применяется в ротационных вискозиметрах, в к-рых используется прямая зависимость реактивного сопротивления перемещению твердого тела от вязкости жидкости. Обычно применяют вращающиеся в термостатированной жидкости (с непрерывным медленным протеканием) диск или, чаще всего, коаксиальные цилиндры (один или несколько) и реже — шары. Для важнейшего случая двух коаксиальных цилиндров (один неподвижный, жидкость к ним прилипает, режим движения ламинарный) применяется выражение:

$$M = 4\pi\omega L\frac{R_1^2R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\eta\quad кГм$$

где M — момент сопротивления, *кГм*; R_1 и R_2 — радиусы внутреннего и наружного цилиндров, *м*; L — длина цилиндров, *м*; ω — угловая скорость вращения, *сек*⁻¹.

Для повышенной точности измерения нужно также учесть момент сопротивления, создаваемый торцевой кольцевой поверхностью вращающегося цилиндра.

На рис. 29 приведена схема ротационного вискозиметра ГИФТИ (Горьковского института физико-технич. измерений). На оси укреплен вращающийся цилиндрик электрич. микромашины, состоящей из двигателя и генератора. Мостовая схема служит для измерения сдвига фаз φ между напряжением питания электродвигателя и эдс генератора. Так как момент сопротивления вращению цилиндрика зависит от η, то вызываемое этим моментом торможение электродвигателя и сдвиг фаз φ также функционально связаны с η. Снимаемое с фазочувствительного моста напряжение, зависящее от η, поступает в электронный фазовый индикатор и оттуда в милливольтметр. Диапазон измерения от 0 до 2000 *пуаз* (регулируется делителем напряжения) при основной допустимой погрешности $\pm 2\%$.

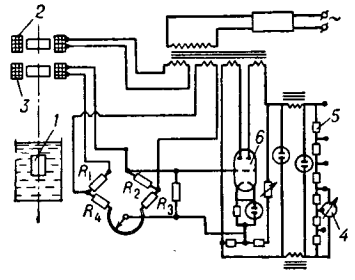


Рис. 29. Схема вискозиметра конструкции ГИФТИ. *1* — цилиндрик; *2* — микроэлектродвигатель; *3*—микрогенератор; *4* — милливольтметр; *5* — делитель напряжения; *6* — фазовый индикатор.

В вибрационных вискозиметрах используются звуковые и ультразвуковые частоты (чаще) и эффект демпфирования, функционально связанный с вяз-

костью; при этом измеряют затухание свободных колебаний пластинки, погруженной в контролируемую жидкость, либо измеряют амплитуду вынужденных колебаний подобной пластинки, находящейся под действием периодич. возмущающей силы с постоянной характеристикой. Коэфф. затухания ε продольных колебаний пластинки в жидкой среде связан с ее динамич. вязкостью приближенным соотношением:

$$\varepsilon \approx k\sqrt{\omega\varrho}\cdot\sqrt{\eta}$$

где ω — угловая частота колебаний, *сек*$^{-1}$; ϱ и η — плотность и вязкость жидкости, *кГ·сек*^{2}/*м*^{4} и *кГ·сек/м*^{2}; k — коэфф. пропорциональности.

На рис. 30 представлена схема вискозиметра, основанного на измерении амплитуды вынужденных колебаний (конструкция Бежицкого института транспортного машиностроения). Насадка получает колебания от сердечника (подвешенного на упругих кронштейнах) магнитной системы, собранной из постоянных магнитов и двух катушек. Создаваемые ими магнитные поля складываются и при питании переменным током катушки периодически перемагничивают сердечник, взаимодействующий с постоянными магнитами. Амплитуда колебаний сердечника будет наибольшей (как и чувствительность прибора) вблизи зоны резонанса и функционально связана с контролируемой вязкостью. Подгонка частоты собственных колебаний системы производится при помощи сменных шайб. Измерение амплитуды осуществляется посредством дифференциально-трансформаторной схемы; ее вторичная обмотка связана с милливольтметром, а первичная состоит из двух одинаковых катушек.

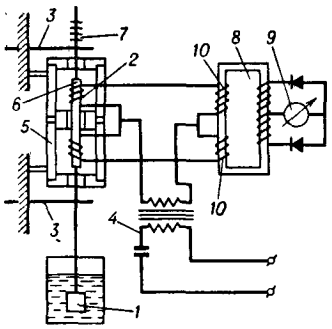


Рис. 30. Схема вибрационного вискозиметра: *1* — насадка; *2* — сердечник; *3* — упругие кронштейны; *4* — блок питания; *5* — постоянные магниты; *6* — катушки электромагнита; *7* — сменные шайбы; *8* — дифференциально-трансформаторная схема; *9* — милливольтметр; *10* — катушки.

Контроль химического состава жидкостей. Из технич. приборов такого рода наибольшее значение имеют кондуктометрические, потенциометрические и колориметрические.

Кондуктометрические приборы применяют для определения концентрации однокомпонентных водных р-ров кислот, щелочей или солей по величине их электропроводности, функционально связанной с концентрацией. На рис. 31 приведена схема прибора (солемер Мостофина) для определения концентрации примесей в конденсате и воде. Между двумя электродами непрерывно протекает контролируемая жидкость; электроды шунтируют одно плечо неравновесного моста и создают разбаланс, функционально связанный с концентрацией солей в конденсате. Для устранения поляризации мост работает на переменном токе со стабилизатором напряжения. В диагональ моста последовательно с выпрямителем включен самопишущий милливольтметр. Подобный прибор может быть собран и по схеме равновесного моста.

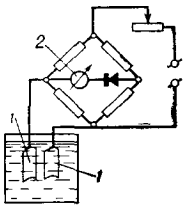


Рис. 31. Схема прибора для определения концентрации примесей в конденсате и воде: *1* — электроды; *2* — самопишущий милливольтметр.

Невысокие концентрации кислот и солей могут быть определены концентратомерами типа К-1 (рис. 32). Прибор собран по схеме двух мостов: измерительного и сравнительного (для температурной компенсации). Измерительные электроды *Э* включены в плечо первого моста, а термометр сопротивления R_t — в плечо второго моста. Выходное напряжение сравнительного моста вводится последовательно в противофазе выходному напряжению измерительного моста. Измерение осуществляется компенсационным методом при помощи электронного потенциометра с усилителем *ЭУ*; разбаланс устраняется реверсивным электродвигателем *РД*, перемещающим движки реохордов R_{p_1} и R_{p_2}; класс прибора 1,5.

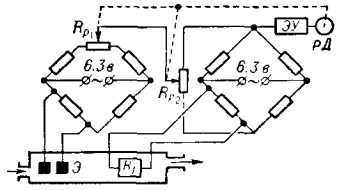


Рис. 32. Схема концентратомера типа К-1.

Для технич. измерений pH наиболее распространен потенциометрический метод, основанный на сравнении разности потенциалов двух электродов, из к-рых один (измерительный) погружен в исследуемую жидкость, а второй (сравнительный) — в жидкость с известным pH. Сравнительный электрод имеет постоянный потенциал, мало чувствительный к измененим pH раствора, а потенциал измерительного электрода обратимо изменяется в зависимости от активной концентрации водородных ионов раствора (см. *Электролитическая диссоциация*). Для концентрационной цепи с двумя одинаковыми водородными электродами при различных активных концентрациях a_1 и a_2 водородных ионов в растворе и абс. темп-ре T (°K)

$$E = 1{,}982\cdot 10^{-4} T \lg\frac{a_1}{a_2}\ в$$

Обычно для сравнения применяется стандартный р-р к-ты, содержащий 1 моль водородных ионов в 1 *л* ($a_1=1$); тогда:

$$\text{pH} = -\lg a_2 = \frac{E}{1{,}982\cdot 10^{-4} T} \quad \text{или} \quad E = 1{,}982\cdot 10^{-4} T\ \text{pH}\,в$$

Для технич. измерений вместо сравнительного водородного электрода обычно используется каломельный электрод с насыщенным р-ром KCl (рис. 33). В этом случае на границе раздела ртути и пасты каломели появляется дополнительный потенциал π_1. Электропроводящий столб насыщенного р-ра KCl отделяет каломель от непосредственного соприкосновения с исследуемой жидкостью; ее контакт с р-ром осуществляется через волокно асбеста, помещенное в отверстие наружной стеклянной трубки (иногда для этих целей применяется пористое стекло либо конусная стеклянная трубка с водопроницаемым шлифом).

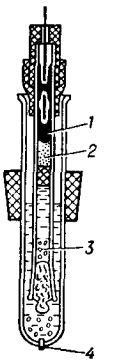


Рис. 33. Каломельный электрод: *1* — ртуть; *2* — каломель; *3* — хлористый калий; *4* — волокно асбеста.

В этом случае

$$\text{pH} = -\lg a_x = \frac{E - \pi_1}{1{,}982\cdot 10^{-4} T}$$

В качестве измерительного электрода могут применяться: водородный (стеклянная трубка, покрытая платиновой чернью, непрерывно насыщаемой водородом), хингидронный, металлоокисные (сурмяный, молибденовый и пр.) и стеклянный. Чаще всего пользуются измерительным электродом из специальных сортов тонкого (толщина обычно $\leqslant 0{,}1$ *мм*)

натриевого или литиевого стекла. Для натриевого стекла обычный диапазон измерения pH 1—11 при 5—50°, для литиевого стекла—pH 0—14 при 0—100°.

На рис. 34 изображен стеклянный электрод, стеклянная трубка к-рого имеет на конце шарик (диафрагму), погружаемый в контролируемую жидкость. Шарик заполнен 0,1 н. р-ром химически чистой HCl, в к-рую погружен вспомогательный хлорсеребряный электрод, состоящий из впаянной в стеклянную трубку платиновой проволоки. Выступающий конец проволоки покрыт слоем серебра, поверх к-рого нанесен слой AgCl. Противоположный конец проволоки спаем соединен с медным проводом. Крутизна графиков E (pH), называемая водородной функцией, или градиентом электрода, составляет:

$$\varkappa = \frac{dE}{d\,(\text{pH})} = 1{,}982 \cdot 10^{-4} T \ \text{в/pH}$$

при 20°

$$\varkappa = 0{,}05807 \ \text{в/pH} = 58{,}07 \ \text{мв/pH}$$

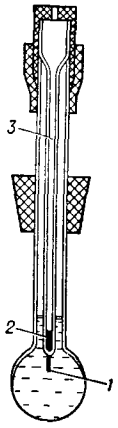


Рис. 34. Стеклянный электрод: 1—хлорсеребряный электрод; 2 — спайка; 3 — стеклянная трубка.

Более точные показания дают приборы, в к-рых применяют компенсационный метод с автоматич. компенсацией темп-рной погрешности и использованием электронных потенциометров с высокоомным входом. На рис. 35 приведена принципиальная схема автоматич. pH-метра с потенциометром ЭПП-29. Измерительный мост имеет вершины A, B, C, D, а мост темп-рной компенсации—вершины K, N, E, F; оба моста питаются через стабилизатор-выпрямитель. Эдс электродной пары (каломельный электрод *КЭ* и стеклянный *СЭ*) уравновешивается суммой разностей потенциалов между точками A, B (измерительный мост) и E, F (мост темп-рной компенсации). Напряжение разбаланса поступает в электронный усилитель

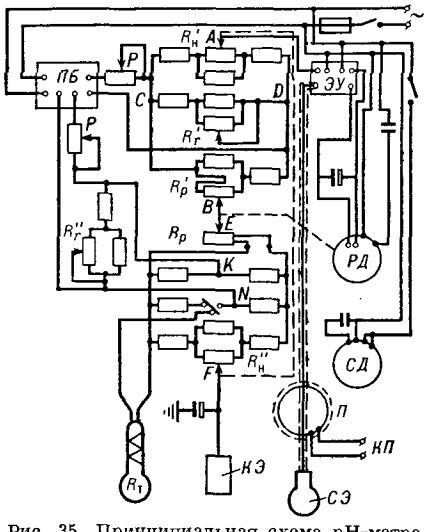


Рис. 35. Принципиальная схема pH-метра с потенциометром ЭПП-29.

ЭУ, где преобразуется в переменное и усиливается, а затем подается к реверсивному электродвигателю *РД*, балансирующему схему посредством движка, меняющего положение вершин B и E. Мост темп-рной компенсации с медным термометром сопротивления $R_т$ и реохордом R_p создает добавочную разность потенциалов на вершинах E, F в 0,2 *мв* на 1 pH, т. е. равную по абс. величине среднему темп-рному коэфф. электродной пары. Для настройки темп-рной компенсации в пределах от 0,15 до 0,25 *мв*/pH служит реостат $R''_г$ в цепи питания моста и вторая спираль $R'_р$ реохорда $R_р$. Реостат $R'_г$ служит для настройки градиента электрода в диапазоне 45—60 *мв*/pH, а сдвоенный реостат $R'_н$—$R''_н$ служит для смещения нуля (изменения шкалы) в пределах от 1 до 3 pH. Ток питания обоих мостов (блока ПБ) регулируется реостатами P. Для периодич. проверки и настройки прибора служит переключатель $П$ с клеммами к контрольному потенциометру *КП*.

Рассмотренный тип pH-метра снабжен самопишущим устройством с синхронным электродвигателем *СД* и имеет датчики проточного или погружного типа; диапазон измерений от 0 до 14 pH при основной допустимой погрешности ±1,5% и времени прохождения шкалы до 10 *сек*.

Колориметрические приборы (фотоколориметры) применяют для автоматич. контроля химич. состава и нек-рых оптич. свойств (прозрачности, запыленности и пр.) жидкостей и газов; эти приборы основаны на фотопреобразованиях с использованием мостовой, компенсационной и дифференциальной схем измерения. На рис. 36 показана неравновесная мостовая схема с двумя фотоэлементами, включенными в соседние плечи моста; фотоэлементы освещаются одним источником (через исследуемую среду и через оптический клин), который используется для начальной отстройки. Ток диагонали, зависящий от оптич. свойств исследуемой среды, поступает на сетку электронной лампы, анодный ток к-рой измеряется гальванометром; основная допустимая погрешность подобной схемы ±2%.

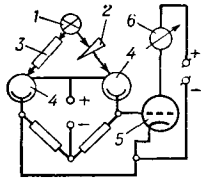


Рис. 36. Мостовая неравновесная схема колориметра с двумя фотоэлементами: 1—источник света; 2 — оптический клин; 3—кювета с жидкостью; 4—фотоэлементы; 5—электронная лампа; 6 — гальванометр.

Более совершенной является дифференциальная схема измерения (рис. 37). Световой поток лампы накаливания раздваивается и двумя потоками (через одинаковые конденсоры, призмы и светофильтры) поступает в фотоэлемент. При этом один световой поток проходит через кювету с исследуемой средой,

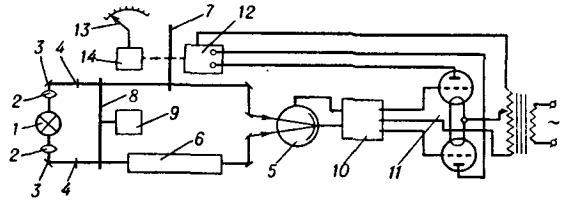


Рис. 37. Схема фотоколориметра с дифференциальной схемой измерения: 1 — лампа накаливания; 2 — конденсоры; 3 — призмы; 4 — светофильтры, 5 — фотоэлемент; 6 — кювета с жидкостью; 7 — оптический компенсатор; 8 — обтюратор; 9 — синхронный электродвигатель; 10 — электронный усилитель напряжения; 11 — тиратронный усилитель мощности, 12 — реверсивный электродвигатель; 13 — стрелка; 14 — система дистанционного измерения.

а второй — через оптич. компенсатор (дисковый оптич. поворотный клин). На пути обоих световых потоков установлен световой коммутатор (дисковый обтюратор с вырезами), вращаемый синхронным электродвигателем и имеющий такие вырезы, что частоты обоих световых потоков равны частоте питающего тока, а фазы сдвинуты друг относительно друга на половину периода. Выходной ток фотоэлемента через

электронный усилитель переменного напряжения управляет двухтактным тиратронным каскадом мощности, в свою очередь управляющим реверсивным электродвигателем оптич. компенсатора. При равенстве обоих световых потоков, сдвинутых на половину периода, результирующий ток фотоэлемента не содержит переменной составляющей, тиратронный каскад заперт отрицательным сеточным смещением и электродвигатель находится в покое. Если световые потоки неодинаковы, то фототок содержит переменную компоненту, фаза и величина к-рой определяются суммой световых потоков. Эта переменная компонента усиливается и приводит к зажиганию одного из тиратронов и, в итоге, к вращению реверсивного электродвигателя в сторону, компенсирующую неравенство световых потоков, до его остановки.

В последнее время начали применять приборы для бесконтактного измерения электропроводности электролитов (низкочастотные и высокочастотные кондуктометры). В низкочастотном кондуктометре (для соляной к-ты) (рис. 38) контролируемая жидкость протекает через один замкнутый изолированный виток трубы, служащий одной своей стороной вторичной

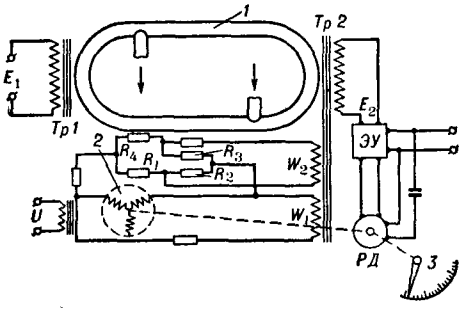


Рис. 38. Схема низкочастотного кондуктометра: *1* — виток трубы; *2* — сельсин; *3* — указательная стрелка.

обмоткой возбуждающего трансформатора *Тр*1, а другой стороной — первичной обмоткой измерительного трансформатора *Тр*2. В витке индуктируется напряжение, обратно пропорциональное сопротивлению электролита, и, в итоге, выходное напряжение E_2 измерительного трансформатора также обратно пропорционально этому сопротивлению и прямо пропорционально напряжению E_1 питания первичной обмотки возбуждающего трансформатора. Измерение напряжения E_2 (и, в конечном счете, концентрации электролита) осуществляется компенсационным методом след. образом. Напряжение E_2 поступает в электронный усилитель *ЭУ*, управляющий реверсивным электродвигателем *РД*, поворачивающим ротор сельсина (имеющего самостоятельное питание и работающего в режиме поворотного трансформатора) в ту или иную сторону (в зависимости от знака рассогласования схемы). Ампер-витки жидкостного контура и компенсирующей обмотки W_1 направлены навстречу друг другу и при наступлении электромагнитного равновесия ротор сельсина и реверсивный электродвигатель остановятся, а стрелка, соединенная с его ротором, покажет электропроводность р-ра. Для темп-рной компенсации служит неравновесный мост, собранный на манганиновых сопротивлениях R_1, R_2, R_3 и медном сопротивлении R_4, соприкасающемся с витком трубы. Изменение темп-ры контролируемой жидкости приводит к изменению величины сопротивления R_4, а также разбалансу моста и появлению тока в компенсационной обмотке W_2 измерительного трансформатора, корректирующей показания прибора (по темп-ре). Пределы измерения приборов: 0,3—1,0% и 0,5—4,0% HCl. Основная допустимая погрешность ±1,5% при колебаниях темп-ры 10—30°.

В высокочастотных кондуктометрах электролит помещается в тонкостенной стеклянной ячейке с наружными обкладками (емкостный тип) или спиральной обмоткой (индуктивный тип; применяется реже). Измерение переменных емкости и индуктивности обычно осуществляется резонансной схемой с использованием высокочастотного генератора. На рис. 39 показана схема высокочастотного кондуктометра емкостного типа. Датчик C_x и конденсатор настройки C_2 соединены параллельно в контур, питаемый индуктивно через трансформатор *Тр* от генератора высокой частоты *Г*. При этом выходное напряжение *U* функционально связано с емкостями обоих конденсаторов. Начальное положение схемы (при исходном значении концентрации электролита) определяется емкостью конденсатора настройки C_2. Меняя емкость последнего, можно в контуре получить начальную частоту ω, близкую к резонансной частоте генератора ($C_2=C_0$):

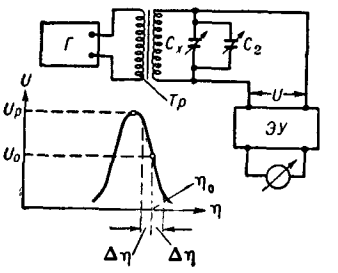


Рис. 39. Схема высокочастотного кондуктометра.

$$\omega \approx 1/\sqrt{L(C_x+C_0)}$$

где *L* — индуктивность контура.

При изменении емкости конденсатора C_x (т. е. при изменении концентрации электролита η) выходное напряжение *U* будет функционально связано с η.

Начальной отстройкой конденсатора $C_2 = C_0$ устанавливается нейтральная (рабочая) точка, т. е. напряжение при исходном значении концентрации η_0. Обычно эту рабочую точку U_0 выбирают примерно равной половине значения резонансного напряжения U_p. Этим достигается почти линейная однозначная связь $U = U_0 \pm k\Delta\eta$, где Δη — изменение концентрации электролита. Выходное напряжение *U* поступает в электронный усилитель *ЭУ* и затем во вторичный прибор, показывающий измеряемую концентрацию (при индивидуальной градуировке).

Измерение плотности. В зависимости от агрегатного состояния контролируемого вещества различают плотномеры для жидкостей и для газов.

Плотномеры для жидкостей бывают поплавковыми, пикнометрич., пьезометрич. и радиоактивными.

Поплавковые плотномеры бывают с плавающим и погруженным поплавком. В плотномере с плавающим поплавком (рис 40) поддерживается постоянным уровень жидкости, в к-рую помещают поплавок (часто цилиндрический), глубина погружения к-рого функционально

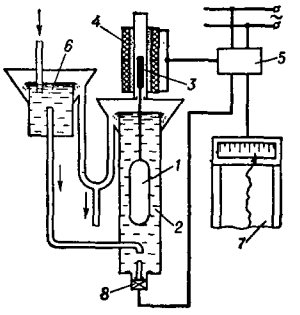


Рис. 40 Схема плотномера с плавающим поплавком и дистанционной передачей: *1* — поплавок, *2* — измерительный цилиндр; *3* — сердечник; *4*, *5* — катушки индуктивного моста дистанционной передачи; *6* — переливной сосуд; *7* — вторичный регистрирующий прибор; *8* — термометр сопротивления темп-рной компенсации.

связывается с плотностью жидкости. В плотномере с погруженным поплавком (рис.41) измеряется (обычно

компенсационным методом) действующая на него архимедова сила, линейно зависящая от плотности жидкости. Если поплавок всплывает, заслонка приближается к соплу, давление воздуха в мембранной коробке возрастает и посредством рычага с роликом возвращает поплавок в исходное положение. Если поплавок опускается, то давление в мембранной коробке снижается и контргруз устанавливает поплавок в исходное положение. Плотность жидкости пропорциональна давлению воздуха, измеряемому манометром. Для исключения температурных погрешностей поплавковых приборов их термостатируют, применяют поплавки с темп-рной компенсацией или вносят темп-рные поправки.

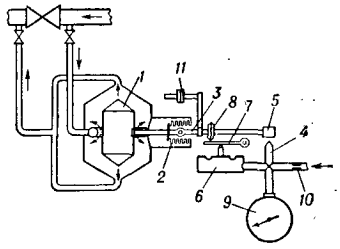


Рис. 41. Схема плотномера с погруженным поплавком: *1* — поплавок; *2*—уплотняющий сильфон; *3*—рычажная система; *4* — сопло; *5* — заслонка; *6*—мембранная коробка; *7* — рычаг; *8* — ролик; *9* — манометр; *10*—дроссель питающего воздуха; *11* — контргруз.

В пикнометрическом (весовом) плотномере непрерывно взвешивается постоянный объем протекающей жидкости, плотность к-рой пропорциональна весу жидкости, измеряемому обычно компенсационным методом (рис. 42). U-образная трубка с протекающей через нее контролируемой жидкостью связана рычажной системой с заслонкой. Компенсация перемещения последней осуществляется так же, как показано на рис. 41.

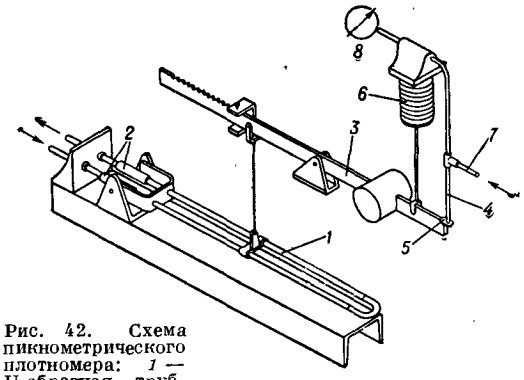


Рис. 42. Схема пикнометрического плотномера: *1* — U-образная трубка; *2* — гибкие шланги; *3* — весовая система; *4* — сопло; *5* — заслонка; *6* — сильфон; *7* — патрубок подачи сжатого воздуха; *8* — манометр.

В пьезометрических плотномерах (рисунок 43) пользуются линейной зависимостью гидростатич. давления от высоты уровня и плотности жидкости. Для закрытых сосудов применяют дифманометр, измеряющий разность давлений в нижнем и верхнем сечениях столба жидкости. Для сосудов, находящихся под атмосферным давлением, избыточное давление в нижнем сечении столба жидкости измеряется манометром. Кроме того, часто применяют такую же схему, как для измерения уровня жидкости пневматич. (барботирующим) уровнемером. Уровень жидкости сохраняется постоянным, а показания манометра или дифманометра линейно связаны с плотностью жидкости. Чтобы исключить влияние изменения темп-ры, часто пользуются дифференциальной схемой: продувают воздух (или инертный газ) одновременно через контролируемую и эталонную жидкости, имеющие одинаковую темп-ру (термостатированные), и измеряют образующийся при этом перепад давлений.

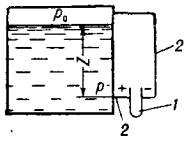


Рис. 43. Схема пьезометрического плотномера: *1* — дифманометр; *2*—соединительные трубки.

В радиоактивных плотномерах можно использовать изменение интенсивности пучка γ-излучения при проходе через измеряемую среду в виде прямого пучка (реже в виде рассеянного излучения). При этом источник и приемник излучения располагаются по обе стороны слоя измеряемой жидкости (при рассеянном излучении источник и приемник помещаются с одной стороны измеряемой среды). Для γ-лучей с энергией от 0,5 и до 1,5 *Мэв* поглощение (комптоновское рассеяние) в легких материалах (элементы к-рых имеют ат. номер до 30 — органич. жидкостях, нек-рых кислотах, воде и пр.) подчиняется экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-\mu R}$$

где N_0 и N — интенсивность до и после поглощения; R — массовая толщина, равная произведению толщины поглощающего слоя на его плотность; μ — массовый коэфф. ослабления, к-рый для среды, состоящей из одного элемента, равен $(Z/A)f$, где Z/A — отношение ат. номера к ат. весу элемента; f—функция от энергии γ-квантов; при ее постоянстве f=const. Для элементов, у к-рых $2 < Z \leqslant 30$, отношение Z/A меняется в пределах 0,50—0,46 (лишь для водорода это отношение равно 1); поэтому для этих элементов (кроме водорода) коэфф. μ почти одинаковы. Для веществ сложного состава μ определяется по правилу аддитивности:

$$\mu = f \sum \frac{Z}{A} \eta_i$$

где η_i—весовая концентрация данного элемента. При наличии водорода

$$\mu = \mu_0 (1 + \eta_н)$$

где μ_0—значение коэфф. ослабления, вычисленного без учета наличия водорода; $\eta_н$—весовая концентрация водорода.

В радиоактивном плотномере типа ПЖР-2 (рис. 44) γ-излучение из источника проходит через слой жидкости в двойном колене и поступает в приемник-счетчик типа СТС-1. Его сигнал усиливается в электронном усилителе и поступает в электронный преобразователь, в к-рый поступает также сигнал, формируемый излучением дополнительного радиоактивного источника, проходящим через поглощающий клин и дополнительный счетчик. В преобразователе вырабатывается сигнал, функционально связанный с разностью поступающих в него сигналов и управляющий реверсивным электродвигателем, перемещающим поглощающий клин до уравнивания входных сигналов (от основного и дополнительного источников излучения). Равновесное положение поглощающего клина связано индукционной дистанционной передачей с вторичным прибором, к-рый может быть показывающим, самопишущим или регулирующим. Основная допустимая

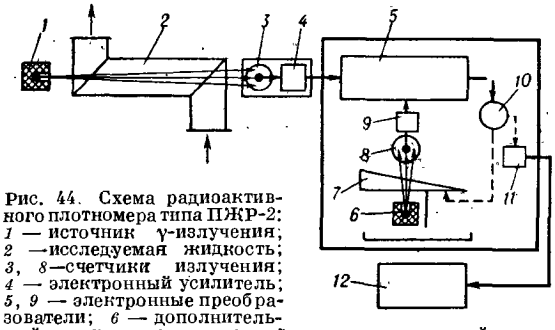


Рис. 44. Схема радиоактивного плотномера типа ПЖР-2: *1* — источник γ-излучения; *2* —исследуемая жидкость; *3*, *8*—счетчики излучения; *4* — электронный усилитель; *5*, *9* — электронные преобразователи; *6* — дополнительный источник излучения; *7* — компенсирующий клин; *10* — реверсивный электродвигатель; *11* — индуктивный передатчик; *12* — вторичный прибор.

погрешность прибора ±5%; пределы измерения от 1 до 1,5 *г/см³*.

Плотномеры для газов. Приборы для измерения плотности газов обычно являются устройствами поплавкового типа (рис. 45); прибор представляет собой запаянный стеклянный поплавок с эталонным газом, к-рый уравновешен открытым стеклянным полым шаром, имеющим такую же поверхность, что и поплавок (для создания одинаковых аэродинамич. и сорбционных характеристик). Поплавок и шар помещены в герметизированную камеру, через к-рую непрерывно пропускается с очень малой скоростью (ок. 2 *дм³/мин*) измеряемый газ. Угол поворота коромысла функционально связан с плотностью контролируемого газа и при помощи магнитной муфты передается расположенному снаружи камеры стрелочному и самопишущему устройству. В приборе имеется анероидная коробка, пространство к-рой соединено с поплавком для компенсации колебаний давления и темп-ры измеряемого газа.

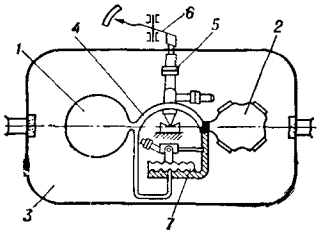


Рис. 45. Плотномер для газа типа ПГ-710: *1* — поплавок; *2* — уравновешивающий шар; *3* — камера; *4* — коромысло; *5* — магнитная муфта; *6* — указательная стрелка; *7* — анероидная коробка.

Пределы измерения плотномера 0,2—0,5; 0,3—0,8; 0,6—1,6; 0,8—2,0 и 1—2,5 *кг/нм³*; основная допустимая погрешность ±2% для первых двух и ±1,5% для остальных диапазонов измерения (при колебаниях барометрич. давления в пределах 700—800 *мм рт. ст.* и темп-ры 3—35°).

Лит.: Андерс В. Р., Контрольно-измерительные приборы на нефтезаводах, М.—Л., 1952; его же, Контрольно-измерительные приборы. Вводный курс, М., 1958; Белозерский С. С. [и др], Методы и приборы для измерения pH в нефтяной промышленности, М.—Л., 1953; Берлинер М. А., Электрические методы и приборы для измерения и регулирования влажности, М.—Л., 1960; Бутусов И. В., Автоматические контрольно-измерительные и регулирующие приборы, 2 изд., Л., 1961; Диденко К. И. и Гусева Ж. А., Новая аппаратура контроля и регулирования, М., 1961; Ерофеев А. В., Электронные устройства автоматического контроля и регулирования тепловых процессов, М.—Л., 1955, Жоховский М. К., Техника измерения давления и разрежения, М., 1950; Кулаков М. В., Щепкин С. И., Автоматические контрольно-измерительные приборы для химических производств, М., 1961; Львов М. А., Приборы теплотехнического контроля, М., 1959; Майзель М. М., Основы автоматизации технологических процессов, М., 1960; Маликов М. Ф., Основы метрологии, М., 1949; Миронов К. А., Шипетин Л. И., Теплотехнические измерительные приборы, 2 изд., М., 1958; Никитин В. А., Измерение давления и приборы специального назначения в нефтегазопереработке, М., 1955; Преображенский В. П., Теплотехнические измерения и приборы, 2 изд., М.—Л., 1953; Пчелин В. А., Измерение активности водородных ионов (pH), окислительно-восстановительных потенциалов и потенциометрическое титрование, М., 1955, Темников Ф. Е., Автоматические регистрирующие приборы, 2 изд., М., 1960; Темников Ф. Е., Харченко Р. Р., Электрические измерения неэлектрических величин, М.—Л., 1948; Шумиловский Н. Н., Мельцер Л. В., Применение ядерных излучений в устройствах автоматического контроля технологических процессов, М.—Л., 1958; Яковлев К. П., Математическая обработка результатов измерений, М.—Л., 1950.

М. М. Майзель, Н. А. Плевако, И. С. Зак.

ПРИВЕДЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ — термин, применяемый для обозначения нек-рых параметров состояния веществ или параметров процессов при выражении их в условных (часто — индивидуальных) единицах измерения. Наиболее часто применяемыми П. в. являются следующие:

приведенная температура τ, равная отношению абсолютной темп-ры T вещества в данном состоянии к его абсолютной темп-ре $T_{кр.}$ в критич. состоянии, $\tau = T/T_{кр.}$;

приведенное давление π, равное отношению давления P, под к-рым находится вещество в данном состоянии, к давлению $P_{кр.}$, к-рым обладает это вещество в критич. состоянии, $\pi = P/P_{кр.}$;

приведенный объем φ, равный отношению уд. объема v вещества в данном состоянии к уд. объему $v_{кр.}$ его в критич. состоянии, $\varphi = v/v_{кр.}$;

приведенная плотность δ, равная отношению плотности d вещества в данном состоянии к плотности $d_{кр.}$ его в критич. состоянии, $\delta = d/d_{кр.}$ Эти П. в. играют важную роль в теории *соответственных состояний*.

Примером П. в. другого рода может служить приведенная теплота, равная частному от деления количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой в данном изотермич. процессе, на абсолютную темп-ру, при к-рой происходит процесс. Эта величина применяется в термодинамике.

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ — *высокомолекулярные соединения* разветвленного строения, в к-рых основная полимерная цепь отличается от боковых ветвей по составу или строению.

Прививка одних полимеров к другим является одним из методов *модифицирования высокомолекулярных соединений*. П. с. в какой-то мере сохраняют свойства полимеров, их образующих, но одновременно могут приобретать и новые свойства. Так, при прививке *полистирола* к крахмалу полученный П. с. теряет способность растворяться в воде (свойство крахмала) и в ароматич. углеводородах (свойство полистирола). В то же время этот П. с., в отличие от полистирола и крахмала, может служить эмульгатором системы вода — ароматич. углеводород. Прививкой полистирола к каучукам получают П. с., превосходящие полистирол по прочности к ударным нагрузкам в 3—5 раз.

Прививать можно как ко всем *макромолекулам* полимера, так и только к макромолекулам поверхностного слоя изделий из полимера. В последнем случае основная масса макромолекул не претерпевает изменений; этим методом можно изменять смачиваемость волокон и пленок, улучшать их способность окрашиваться, повышать адгезию к другим материалам и т. п. Так, прививая карбоцепные полимеры к *полиамидным волокнам*, можно повысить адгезию последних к *резине*. В результате прививки *полиакриловой кислоты* к пленкам из лавсана возрастает адгезия фотоэмульсии к таким пленкам; это позволяет уменьшить толщину фото- и кинопленки в 2—3 раза без ухудшения их механич. свойств. Прививка полиакриловой к-ты к полиамидному корду и последующая обработка солями меди приводят к значительному повышению светостойкости корда; после нагревания прочность такого корда уменьшается в значительно меньшей степени, чем корда необработанного.

П. с. получают механохимич., радиационным и химич. методами. О механохимич. синтезе П. с. см. *Механохимия полимеров*. При действии ионизирующих излучений на смесь полимера с мономером винильного типа (обычно полимеру дают набухнуть в мономере) возникают свободные макрорадикалы, инициирующие полимеризацию винильного мономера, в результате чего образуются боковые ветви и полимер превращается в П. с.

Химич. методы получения П. с. весьма разнообразны. Чаще всего используют реакцию передачи цепи через полимер (см. *Полимеризация*). Мономер, в к-ром растворен полимер, полимеризуют по радикальному механизму, в результате получают смесь П. с. с исходным и вновь образующимся гомополимерами. При получении этим методом технич. продуктов (напр., ударопрочного полистирола) П. с. не отделяют от гомополимеров. Если полимер содержит группы, спо-

собные образовывать свободные радикалы (напр., перекисные, гидроперекисные и др.), то к нему могут быть привиты боковые ветви другого полимера в результате полимеризации винильного мономера, инициированной полимерными полирадикалами. Полимеры, содержащие группы OH, CHO и др., способны при взаимодействии с солями элементов переменной валентности (церий, марганец, ванадий и др.) образовывать полимерные полирадикалы. Последние образуются также в результате диазотирования полимеров, содержащих аминогруппу у ароматич. ядра, и последующего взаимодействия образующихся продуктов с солями двухвалентного железа.

П. с. получаются также при полимеризации р-ров полимеров с двойными связями в мономерах винильного типа (двойные связи — места прививки боковых ветвей). Однако в этом случае прививка осложняется гелеобразованием в результате возникновения трехмерных структур и сопровождается переносом цепи.

Прививку боковых полимерных ветвей можно осуществить полимеризацией винильных мономеров не только по радикальному, но и по катионному (напр., полимеризацией стирола в присутствии поливинилхлорида и хлористого алюминия) и анионному (напр., прививка «живого» полистирола на полиметилметакрилат) механизмам. Если полимер, образующий основную цепь, содержит реакционноспособные группы (COOH, OH, NH_2, NCO и др.), то боковые ветви могут быть привиты в результате поликонденсации соответствующих исходных веществ (смеси дикарбоновых кислот и гликолей или диаминов, соли дикарбоновых кислот с диаминами, оксикислоты, аминокислоты, окиси алкиленов и т. п.). П. с. могут быть получены также взаимодействием полимера, содержащего функциональные группы, с полимерами, содержащими концевую группу, способную реагировать с функциональными группами основного полимера.

Лит.: Берлент У., Хофман А., Привитые и блок сополимеры, пер. с англ., М., 1963; Цереза Р., Блок- и привитые сополимеры, пер. с англ., М., 1964; Колесников Г. С., Цзэн Хань-мин, Успехи химии, 1962, **31**, вып. 9, 1025. *Г. С. Колесников.*

ПРИВЛЕКАЮЩИЕ СРЕДСТВА. Известны 3 основных группы веществ, привлекающих насекомых: привлекающие насекомых определенного пола; привлекающие к корму; привлекающие к субстрату для откладки яиц. В большинстве случаев все П. с. очень специфичны и могут быть использованы для привлечения насекомых только одного вида или нескольких очень близких видов. В качестве П. с. изучено более 2000 веществ различных классов (углеводороды и их галогенопроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и их различные эфиры, фенолы и их производные, амины, ацетали, сульфиды и меркаптаны). Практически во всех классах соединений найдены вещества, способные в определенных условиях привлекать те или иные виды насекомых. Особенно высокой активностью обладают половые привлекающие вещества: нек-рые из них привлекают самцов при концентрации $1 \cdot 10^{-14}$ *мг/л* воздуха. К таким веществам, напр., относится (+)-*цис*-гексадецен-7-диол-1,10-ацетат-10 (I)

$$HO-(CH_2)_6-CH=CH-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-(CH_2)_3-CH_3 \quad (I)$$

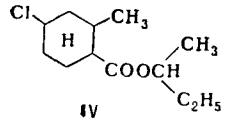
привлекающее вещество девственных бабочек непарного шелкопряда. Практическое применение получил гомолог этого вещества — гиплур (II) —

$$HO-(CH_2)_8-CH=CH-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-(CH_2)_5-CH_3 \quad (II)$$

цис-октадецен-9-диол-1,12-ацетат-12; получают ацетилированием рицинилового спирта хлористым ацетилом в бензоле в присутствии пиридина с последующим омылением одной ацетильной группы спиртовым р-ром NaOH; темп-ра кипения гиплура 105° (при 0,3 *мм рт. ст.*). Из бабочек тутового шелкопряда выделен бомбикол (III) — 10-*транс*-12-*цис*-гексадекадиен-10,12-ол-1

$$HO-(CH_2)_9-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3 \quad (III)$$

Для борьбы с восточной плодовой мухой применяют медлур (IV) — *втор*-бутиловый эфир-4 (или 5)-хлор-2-метилциклогексанкарбоновой кислоты (маслянистая жидкость, т. кип. 78—79° при 0,25 *мм рт. ст.*).



IV

Лит.: Короткова О., Ж. Всес. химич. о-ва, 1964, **9**, № 5; Advances in pest control research, ed. R. L. Metcalf, v. 3, N. Y.—L., 1960. *Н. Н. Мельников.*

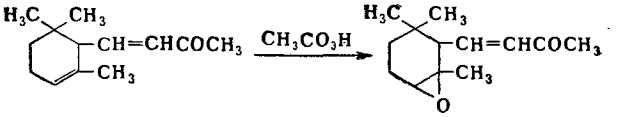
ПРИЛЕЖАЕВА РЕАКЦИЯ — получение α-окисей (оксиранов) действием органич. надкислот — обычно надуксусной или надбензойной на олефины:

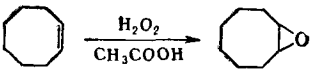
$$>C=C< + RCOOOH \longrightarrow >C-C< + RCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

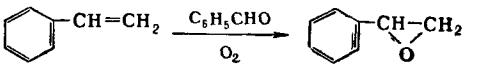
Активность надкислот в П. р. возрастает в ряду: $C_6H_5CO_3H < CH_3CO_3H < CF_3CO_3H$. П. р. осуществляют, смешивая р-ры надкислоты и олефина в инертном растворителе (эфир, бензол, хлороформ) при 0—30°. Удобно применять р-р надуксусной к-ты в уксусной к-те. В этом случае катализаторами служат серная к-та или катиониты. Можно генерировать надкислоту в реакционной смеси, окисляя р-р олефина и альдегида кислородом или воздухом либо смешивая олефин с 30%-ной H_2O_2 и уксусной к-той:

$$C_6H_{13}CH=CH_2 \xrightarrow{C_6H_5CO_3H} C_6H_{13}HC-CH_2 \quad (O)$$

$$CH_2=CHCH_2OH \xrightarrow{C_6H_5CO_3H} H_2C-CH-CH_2OH \quad (O)$$



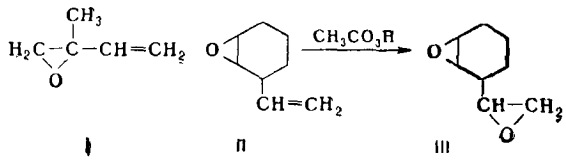




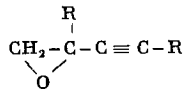
П. р. является общей для соединений, содержащих изолированные C—C-связи. Скорость реакции зависит от числа и характера заместителей при двойной связи. Алкильные и, особенно, алкоксильные группы увеличивают скорость окисления. Относительная скорость П. р. для алкилзамещенных этилена: $CH_2=CH_2$, 1; $CH_3CH=CH_2$, 25; $CH_3CH=CHCH_3$, 500; $(CH_3)_2C=CHCH_3$, 6000. Тетраметилэтилен реагирует настолько быстро, что скорость реакции измерить не удалось. При сопряжении этиленовой связи с электрофильными группами (карбокси, карбэтокси, циан, карбонил) П. р. замедляется либо не идет вовсе, однако при использовании наиболее активных надкислот типа CF_3CO_3H по П. р. удается получить глицидные эфиры:

$$CH_2=CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[Na_2CO_3]{CF_3CO_3H} CH_2-CHCOOC_2H_5 + CF_3COONa \quad (O)$$

При наличии в соединении нескольких двойных связей разной степени замещения в П. р. в первую очередь вступает наиболее алкилированная двойная связь. Из изопрена т. обр. получают окись (I), из винилциклогексена — окись (II). Дальнейшее окисление приводит к диокиси (III):

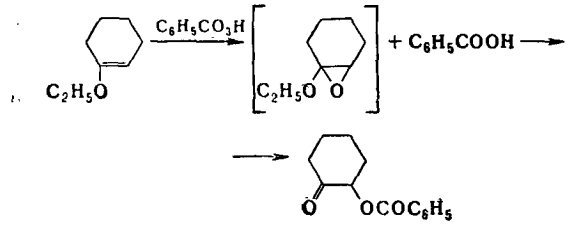


Поскольку тройная углерод-углеродная связь окисляется надкислотами в 1000 раз медленнее, чем соответствующая двойная связь, П. р. позволяет получать α-окиси ацетиленового ряда (IV):



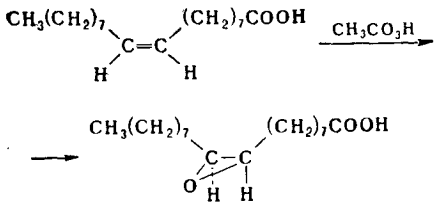
(IV)

В случае виниловых эфиров α-окиси обычно выделить не удается. Реакция приводит к продуктам их превращений:

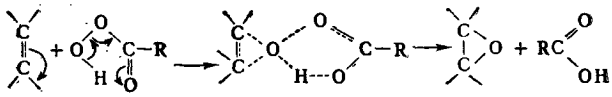


Побочная реакция подобного типа, приводящая непосредственно к α-гликолям или их сложным полуэфирам, становится преобладающей при окислении олефинов надмуравьиной к-той в р-ре муравьиной к-ты:

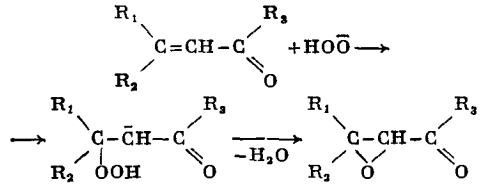
П. р. является стереоспецифичной. Напр., окисление олеиновой к-ты приводит к *цис*-9, 10-эпоксистеариновой к-те:



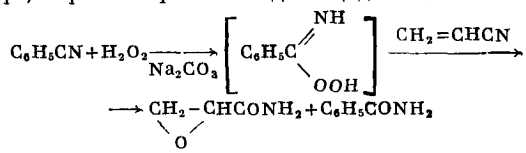
Изучение кинетики реакции показало, что П. р. протекает по молекулярному механизму, в к-ром олефин является нуклеофильным, а надкислота — электрофильным реагентом:



Существенно иным является механизм окисления α, β-непредельных альдегидов и кетонов щелочным р-ром H_2O_2. Реакция не стереоспецифична и, вероятно, осуществляется через промежуточное образование карбаниона:



Новым весьма эффективным агентом является смесь перекиси водорода с бензонитрилом, превращающая, напр., акрилонитрил в амид глицидной к-ты:



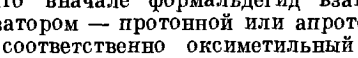
П. р. — один из основных методов синтеза α-окисей (см. *Дарзана реакция*); ее используют при окислении масел и жирных к-т, которые широко применяют как пластификаторы для поливинилхлорида и других хлорированных полимеров, для количественного определения двойных связей в непредельных углеводородах.

Реакция открыта Н. А. Прилежаевым в 1909.

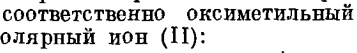
Лит.: Сверн Д., в кн.: Органические реакции, сб. 7, пер. с англ., М., 1956, с. 476; Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961, с. 58; John J. A., Weymouth F. Y., Chem. Ind., 1962, № 2, 62; Payne G. B., Tetrahedron, 1962, 18, 763.

Ю. В. Зейфман.

ПРИНСА РЕАКЦИЯ — конденсация формальдегида с олефинами, обычно в присутствии катализаторов кислотного характера. Механизм П. р. состоит в том, что вначале формальдегид взаимодействует с катализатором — протонной или апротонной к-той, образуя соответственно оксиметильный катион (I) или биполярный ион (II):

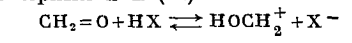


$$CH_2=O+HX \rightleftarrows HOCH_2^+ + X^- \quad (I)$$

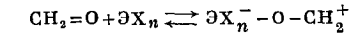


$$CH_2=O+ЭX_n \rightleftarrows ЭX_n^- - O - CH_2^+ \quad (II)$$

Затем I или II атакуют двойную связь олефина с образованием соответствующих промежуточных карбониевых ионов (III) или (IV):

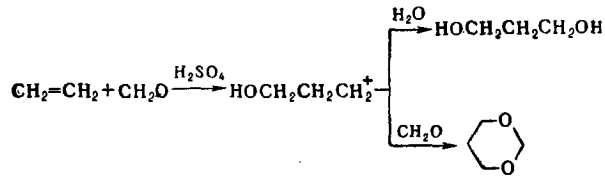


$$HOCH_2^+ + C=C \longrightarrow HOCH_2-C-C^+ \quad (III)$$



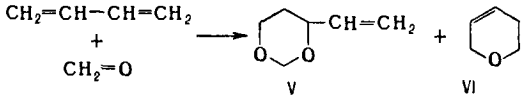
$$ЭX_n^- - O - CH_2^+ + C=C \longrightarrow ЭX_n^- - O - CH_2 - C - C^+ \quad (IV)$$

Направление П. р. определяется дальнейшими превращениями III и IV, что, в свою очередь, зависит от строения исходного олефина, типа применяемого катализатора и условий реакции. Так, один из наиболее типичных случаев—взаимодействие олефинов с формальдегидом (в виде формалина или параформа) в среде разб. серной к-ты — приводит к смеси 1,3-гликолей и их формалей — мета-диоксанов:



Оба процесса сопровождаются элиминированием протона. Мета-диоксаны образуются в качестве основных продуктов в присутствии 20—65%-ной H_2SO_4 при 25—65°. Для получения 1,3-гликолей нагревают выше 70°, контролируя силу кислоты и время реакции.

Легче всего реагируют α-олефины, в особенности изостроения, напр. изобутилен, однако и β-олефины, такие, как бутен-2 и коричная к-та, могут быть успешно введены в конденсацию с формальдегидом. Легко реагируют также стиролы и диеновые углеводороды. Так, бутадиен-1,3 образует смесь продуктов, в том числе 4-винил-мета-диоксан (V) и 5,6-дигидропиран (VI):



В качестве катализаторов в этом варианте П. р. могут быть также применены водные р-ры $ZnCl_2$, гидраты BF_3, H_3PO_4, а также ионообменные смолы, содержащие сульфогруппы. Применение соляной и уксусной к-т приводит соответственно к хлоргидринам и ацетатам 1,3-гликолей. Взаимодействие этилена с параформальдегидом и конц. соляной к-той при 900 *ат* и 150° дает 1,3-дихлорпропан. При более низких давлениях образуется хлоргидрин:

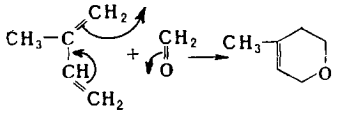
$$CH_2=CH_2+CH_2O \xrightarrow{HCl} \begin{cases} ClCH_2CH_2CH_2Cl \\ ClCH_2CH_2CH_2OH \end{cases}$$

Иногда продуктами П. р. являются непредельные спирты, причем их образование обычно сопровождается аллильной перегруппировкой:

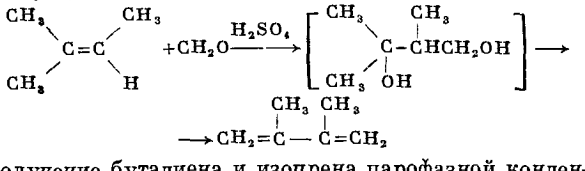
$$(CH_3)_2C=CH_2+CH_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

Этому направлению П. р. способствует применение органич. растворителей, напр. эфира или хлороформа, и катализаторов типа $SnCl_4$, $SiCl_4$, $ZnCl_2$. К непредельным спиртам приводит и некаталитич., термич. конденсация, механизм к-рой аналогичен механизму каталитич. конденсации:

Некаталитич. конденсация формальдегида с изопреном происходит по схеме реакции Дильса — Альдера (см. *Диеновый синтез*):



В условиях П. р. 1,3-гликоли могут дегидратироваться с образованием 1,3-диенов. Так, действие формальдегида на триметилэтилен при 100° в присутствии конц. H_2SO_4 приводит к 2,3-диметилбутадиену-1,3:



Получение бутадиена и изопрена парофазной конденсацией соответственно пропилена и изобутилена с формальдегидом над алюмоокисным катализатором при 350° является промышленным способом:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{CH_2O} CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{CH_2O} CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$$

В П. р. могут быть введены олефины, содержащие галоген. Хлористый металил в присутствии 50%-ной H_2SO_4 реагирует с параформом, образуя соответствующий мета-диоксан. Аналогично обычным олефинам реагирует и хлористый винил, к-рый в присутствии HCl образует смесь 3,3 и 2,3-дихлорпропилового спиртов:

$$CH_2=CHCl+CH_2O \xrightarrow{HCl} Cl_2CHCH_2CH_2OH+ClCH_2CHClCH_2OH$$

С другой стороны, полихлорэтилены взаимодействуют с параформом с образованием карбоновых к-т. Так, хлористый винилиден в присутствии H_2SO_4 дает гидракриловую к-ту, к-рая в условиях реакции дегидратируется в акриловую:

$$CH_2=CCl_2+CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} [HOCH_2CH_2CCl_2OSO_2H] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow HOCH_2CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_2=CH-COOH$$

1,1-Дихлоралкены-1 образуют α-оксиметилкарбоновые к-ты:

$$R-CH=CCl_2+CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} R-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}-COOH$$

Трихлорэтилен в этих условиях дает α-хлоргидракриловую к-ту и продукты ее превращений — простой эфир (VII) и α-хлоракриловую к-ту:

$$CHCl=CCl_2+CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} HOCH_2CHClCOOH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{VII}{(HOOCCHClCH_2)_2O}+CH_2=CCl-COOH$$

Из тетрахлорэтилена получают α, α-дихлоргидракриловую к-ту:

$$CCl_2=CCl_2+CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} HOCH_2CCl_2COOH$$

П. р. галогенэтиленов в безводных условиях в присутствии катализаторов типа $AlCl_3$ определяется след. равновесиями:

$$CH_2=O+AlCl_3 \rightleftarrows \bar{A}lCl_3-O-CH_3^+ \rightleftarrows AlCl_2-O-CH_2Cl \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows AlCl_2-O-CH_2^+ + Cl^- \rightleftarrows AlCl_2-O^- + ClCH_2^+$$

Взаимодействие тетрахлорэтилена с параформом в хлороформе в присутствии $AlCl_3$ приводит к α, α, β-трихлорпропионовой к-те:

$$CCl_2=CCl_2+ClCH_2^+ + AlCl_2-O^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [ClCH_2CCl_2CCl_2-O-AlCl_2] \xrightarrow{H_2O} ClCH_2CCl_2COOH$$

Аналогично параформ и трихлорэтилен в присутствии $ZnCl_2$ или $AlCl_3$ образуют тетрахлорпропиловый спирт:

$$CHCl=CCl_2+AlCl_2-O-CH_2^+ + Cl^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AlCl_2-O-CH_2CHClCCl_3 \xrightarrow{H_2O} CCl_3CHClCH_2OH$$

Применение П. р. к фторолефинам может служить методом получения фторсодержащих оксикислот. Из трифторэтилена и параформа в присутствии 80%-ной H_2SO_4 при 100° в автоклаве получают α-фторгидракриловую к-ту:

$$CHF=CF_2+CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} HOCH_2CHFCOOH$$

Тетрафторэтилен, гексафторпропилен, симметричный дифтордихлорэтилен и трифторхлорэтилен аналогично конденсируются с параформом при 100—150° в присутствии хлорсульфоновой к-ты:

$$CF_2=CF_2 \longrightarrow HOCH_2CF_2COOH$$

$$CH_2O \quad CF_2=CF-CF_3 \longrightarrow HOCH_2\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}FCOOH$$

$$ClSO_3H^+ \quad CFCl=CFCl \longrightarrow HOCH_2CFClCOOH$$

$$CF_2=CFCl \longrightarrow \begin{cases} HOCH_2CF_2COOH \\ HOCH_2CFClCOOH \end{cases}$$

Наблюдаемая в последнем случае двойственная ориентация может быть, по-видимому, объяснена стерич. причинами. Присоединение формальдегида к фторолефинам в безводном HF приводит к α, α-дигидроперфторспиртам и симметричным простым эфирам:

$$CF_2=CFX+CH_2O+HF \longrightarrow CF_3CFXCH_2OX$$
$$X=F,\ CF_3$$
$$CF_2=CH_2+CH_2O+HF \longrightarrow (CF_3CH_2CH_2)_2O$$

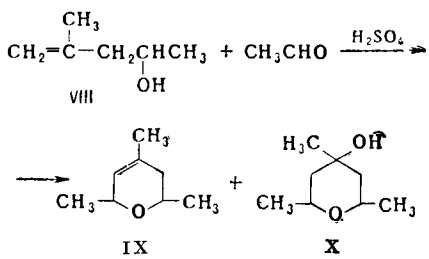
В присутствии спиртов образуются несимметричные простые эфиры:

$$CF_2=CH_2+CH_2O+HF+C_2H_5OH \longrightarrow CF_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$$

Вместо формальдегида можно применять его производные, такие как метилаль, хлорметиловый эфир, бисхлорметиловый эфир, хлорметилалкиловые эфиры, в присутствии $BiCl_3$, $SnCl_4$, $SiCl_4$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$. Напр., алкилхлорметиловые эфиры присоединяются в присутствии $ZnCl_2$ к сопряженным диенам:

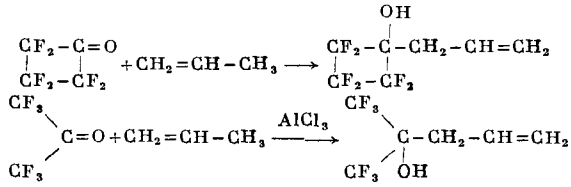
$$CH_2=CH-CH=CH_2+ROCH_2Cl \longrightarrow ROCH_2CH_2CH=CHCH_2Cl\ (30\%)$$
$$\longrightarrow ROCH_2CH_2CHClCH=CH_2\ (70\%)$$

Примеры использования в П. р. других альдегидов вместо формальдегида немногочисленны. Так, действие ацетальдегида на 2-метилпентен-1-ол-4 (VIII) в присутствии конц. H_2SO_4 при 10—12° приводит к 2,4,6-триметил-5,6-дигидропирану-1,2 (IX, 40%) и 2,4,6-триметилтетрагидропиранолу-4 (X):

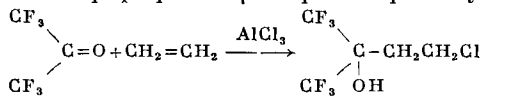


Кроме того, вместо хлорметиловых эфиров могут быть применены α-хлоралкиловые эфиры типа ROCHClR′.

Хорошо вступают в П. р. карбонильные соединения, содержащие электроотрицательные радикалы, напр. хлораль, перфторкетоны. Перфторциклобутанон реагирует с высшими олефинами на холоду, без катализатора. Гексафторацетон и хлораль конденсируются на холоду в присутствии $AlCl_3$. Изобутилен реагирует с гексафторацетоном без катализатора. Все эти реакции сопровождаются аллильной перегруппировкой:



Конденсация гексафторацетона с этиленом приводит к бис-трифторметил-β-хлорэтилкарбинолу:



П. р. находит широкое применение. Конденсация формальдегида с олефинами впервые осуществлена в 1899 О. Кривицем на примере α-пинена. Реакция разработана Г. Принсем в 1917.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 210; Уокер Дж. Ф., Формальдегид, [пер. с англ.], М., 1957, с. 363; Arundale E., Mikeska L. A., Chem. Revs, 1952, **51**, № 3, 505.

Б. Л. Дяткин.

ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ — см. *Газы природные* и *Газы природные горючие.*

ПРИСАДКИ — вещества, добавляемые к топливам или минеральным маслам с целью улучшения (или сохранения на длительный срок) их эксплуатационных свойств. П. обычно делят на 2 основные группы: присадки к топливам и присадки к маслам.

Присадки к топливам. П. к топливам должны быть недефицитными, сравнительно недорогими и отвечать след. требованиям: полностью сгорать в двигателе без образования отложений, не ухудшать свойств топлива, хорошо растворяться в топливе или его компонентах, не вымываться из топлива водой, быть устойчивыми, не слишком летучими и сохраняться в топливе в различных условиях эксплуатации. П. к топливам можно разделить на след. группы:

1) П., улучшающие процессы сгорания топлив в двигателе (антидетонаторы бензинов; «модификаторы» нагаров автомобильных этилированных бензинов, предохраняющие от преждевременного воспламенения; П., улучшающие воспламеняемость и сгорание дизельных и реактивных топлив, в том числе повышающие цетановое число дизельных топлив).

2) П., повышающие стабильность топлив при хранении, транспортировке и применении (антиокислители — ингибиторы окисления; дезактиваторы, подавляющие каталитич. влияние металла на окисление топлив; стабилизаторы-диспергенты к дизельным, котельным и реактивным топливам, предотвращающие образование в топливах нерастворимых осадков).

3) П., уменьшающие отрицательное влияние топлива на аппаратуру и механизмы (антикоррозионные присадки — ингибиторы коррозии, в том числе ингибиторы ржавления; П., смывающие отложения во всасывающей системе двигателей).

4) П., облегчающие применение топлив при низких темп-рах (депрессаторы, снижающие темп-ру кристаллизации топлив; антиобледенители к бензинам; П., предотвращающие образование кристаллов льда в авиационных бензинах и реактивных топливах).

Наиболее широко применяют антидетонаторы, антиокислители, ингибиторы коррозии, модификаторы нагаров, стабилизаторы-диспергенты, дезактиваторы металла. В табл. 1 приведены примерные концентрации этих присадок в топливах.

Таблица 1

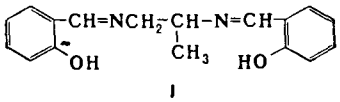
Тип присадки	Топливо	Примерная концентрация присадки в топливе, %
Антидетонаторы (этиловая жидкость)	Автомобильные бензины	до 0,15
	Авиационные бензины	до 0,35
«Модификаторы» нагаров	Автомобильные бензины	0,003
Антиокислители	Автомобильные и авиационные бензины	0,002—0,1
	Реактивные топлива	0,003
Ингибиторы коррозии	Автомобильные и авиационные бензины	0,002
	Дизельные и дистиллятные котельные топлива	0,005
Стабилизаторы-диспергенты	Дизельные топлива	0,01
	Дистиллятные котельные топлива	0,005—0,01
Дезактиваторы металла	Автомобильные бензины	0,0003—0,005
	Реактивные топлива	0,0007
	Дизельные и дистиллятные котельные топлива	0,0008—0,0015

Иногда к топливу добавляют несколько П. различного назначения. Нек-рые П. выполняют не одну, а несколько функций (многофункциональные П.).

Ниже кратко рассматриваются нек-рые из перечисленных выше типов П.

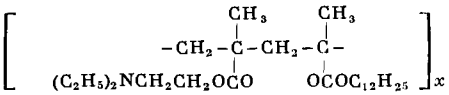
«Модификаторы» нагаров представляют собой преим. органич. соединения фосфора или бора; добавляются к автомобильным бензинам, содержащим в качестве антидетонатора *тетраэтилсвинец*. Сгорая с топливом, эти П. вступают во взаимодействие с содержащимися в образующихся нагарах соединениями свинца, изменяя структуру и свойства (электропроводность, темп-ру самовоспламенения нагаров). Благодаря этому улучшается работа свечей зажигания и не происходит преждевременного воспламенения топлива. Примером П. этого типа может быть трикрезилфосфат $(CH_3C_6H_4O)_3PO$ (торговое название «ICA», «TCP»).

Типичными представителями П., применяемых в качестве дезактиваторов металлов, являются салицилидены — продукты конденсации салицилового альдегида с аминами, к-рые путем образования комплексов «клешневидного» (хелатного) строения с ионами каталитически активного металла (напр., меди) переводят его в неактивное состояние; добавляются совместно с антиокислителями. Примером П. этого типа может быть 1,2-дисалицилиденпропилендиамин (I) (торговое название «ДМД», Tenamen-60, «AW-50» и др.).



I

К стабилизаторам-диспергентам относятся различные поверхностно-активные вещества—алкиламины, нефтяные сульфонаты щелочных металлов, полярные полимеры. Большинство таких П. является многофункциональными: замедляют окисление топлив, суспендируют образующиеся нерастворимые продукты окисления, к-рые склонны к коагуляции, снижают коррозионное действие топлива на металл. Примером промышленной присадки этого типа может быть сополимер додецилметакрилата и диэтиламиноэтилметакрилата в соотношении 8 : 2 (торговое название — «FOA-2»)



Иногда в такие П. добавляют дезактиватор металла или ингибитор коррозии. П. типа стабилизаторов-диспергентов могут предотвращать образование нерастворимых осадков в дизельных и котельных топливах при хранении и в реактивных топливах в условиях сверхзвукового полета.

В ракетные топлива добавляются депрессаторы, ингибиторы коррозии, П., повышающие термич. стабильность и темп-ру воспламенения, специфич. для каждого топлива (напр., ингибиторами коррозии для дымящей HNO_3 являются фториды, иодиды и иодкислородные соединения).

З. А. Саблина.

Присадки к маслам делят на след. группы: вязкостные, повышающие уровень вязкости и улучшающие вязкостно-темп-рные свойства масел; депрессаторы, понижающие темп-ру застывания масел; П., улучшающие смазочные и противоизносные свойства масел; антиокислители, ингибиторы окисления, повышающие противоокислительную устойчивость масел; антикоррозионные, ингибиторы коррозии, защищающие металл от коррозии, и в частности ингибиторы ржавления; диспергенты, моющие средства, предотвращающие образование твердых отложений, лаков и осадков в двигателях внутреннего сгорания; П., предотвращающие вспенивание масла в системе смазки двигателей.

Отдельные виды П., называемые многофункциональными, улучшают одновременно несколько свойств масла. В моторных и нек-рых др. маслах (см. *Масла минеральные*) оказывается необходимым применять в масле одновременно несколько П. (напр., диспергент вместе с антиокислителем или ингибитором коррозии, П. для улучшения противоизносных свойств вместе с антиокислителем и т. д.). В этих случаях имеет значение т. н. совместимость П., т. е. способность каждой сохранять свои функции в присутствии П. другого назначения, а также выбор наиболее рациональных сочетаний и концентраций.

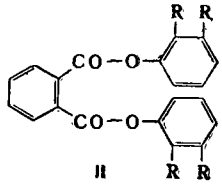
В большинстве случаев П. являются продуктами химич. синтеза, но иногда в качестве П. применяют нек-рые природные продукты. Эффективность П. определяется их химич. свойствами, концентрацией в масле, а также приемистостью масла к данной П.

Вязкостные П.— высокомолекулярные вещества (вязкие жидкости или каучукообразные и твердые продукты), получаемые полимеризацией непредельных соединений. В качестве вязкостных П. обычно применяют полимеры с молекулярным весом 10—30 тыс. Наиболее широкое применение получили: *полиизобутилен* — продукт полимеризации изобутилена $(CH_3)_2C{=}CH_2$; винипол, получаемый полимеризацией винил-*н*-бутилового эфира $CH_2{=}CH_2{-}O{-}C_4H_9$; *полиметакрилаты*, получаемые полимеризацией эфиров акриловой $CH_2{=}CH{-}COOH$ и метакриловой $CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$ кислот и спиртов нормального и *изо*-строения; «сантодекс», сополимер стирола $C_6H_5CH{=}CH_2$ и олефинов $C_8{-}C_{12}$, строение к-рого может быть представлено ф-лой $[C_6H_5CH{-}CH_2R]_n$ и др.

Вязкостные П. добавляют обычно к маловязким нефтяным фракциям в количестве 1—15%; в результате получают масла, имеющие малый температурный коэфф. вязкости. Иллюстрацией могут служить след. данные вязкости обычного автола и автола, полученного растворением 3 вес. % полиизобутилена в веретенном масле (табл. 2).

Масла, содержащие вязкостные П., применяются в автомобильных двигателях, в качестве рабочей жидкости в гидросистемах автомобилей и самолетов и т. д. Важнейшей характеристикой вязкостных П. является их термич. и механич. стабильность. Эти качества обычно ухудшаются с ростом мол. веса.

Депрессаторы. К этой группе П. относятся: а) продукты алкилирования неполярных органич. соединений (напр., алкилзамещенные нафталина, к-рым относятся депрессатор АзНИИ и «парафлоу», получаемые алкилированием нафталина хлорированным парафином $\sim C_{25}$); б) продукты конденсации органич. соединений (полярных и полярных с неполярными), в частности «сантопур» — продукт взаимодействия фталилхлорида или фталевого ангидрида с диалкилфенолом (II); в) мыла многовалентных катионов, напр. стеарат алюминия; г) окисленный петролатум и др.



II

Депрессаторными свойствами обладают также описанные выше полиметакрилаты, к-рые можно рас-

Таблица 2

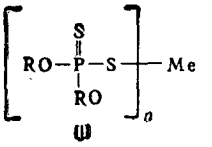
Масло	Условная вязкость при 50°	Динамическая вязкость в пуазах при: 0°	−5°	−10°	−15°	−20°	−25°	−30°
Обычный автол	6,39	17,9	29,4	55,1	108	223	520	1362
Загущенный автол	6,09	9,1	14,6	24,5	48,7	81,4	172	394

сматривать в качестве многофункциональных П. Депрессаторы добавляются к маслам в количестве 0,05—1,0%. Вызываемое ими понижение темп-ры застывания, к-рая может достигать 20—30°, зависит от природы масла и концентрации депрессатора. Наибольшую приемистость к депрессаторам обнаруживают хорошо очищенные дистиллятные масла, содержащие до 1% твердого парафина. Депрессатор «сантопур» также эффективен в высоковязких остаточных маслах.

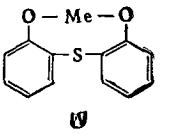
П., улучшающие смазочные и противоизносные свойства. К этим П. относятся: а) масла и жиры растительного и животного происхождения, в частности сурепное и горчичное масла, свиной жир и др.; б) высокомолекулярные жирные к-ты и эфиры (олеиновая и др. к-ты); в) индивидуальные органич. соединения, содержащие серу, фосфор и хлор, в том числе сульфиды (дибензилдисульфид, дибензоилдисульфид, β-нафтилтетрасульфид, ксантогентетрасульфид, некоторые меркаптокислоты), дифосфорные сложные эфиры типа $(RO)_2—P—P(RO)_2$ или $RO—P=P—RO$, хлорпарафин, совол (пентахлордифенил) и др.; г) продукты реакции природных органич. веществ с элементарной серой, хлором, P_2S_5, $POCl_3$, PCl_5, $PSCl_2$, $POCl_2$ и др. Продукты, относящиеся к первым двум группам, применяются обычно в концентрации 0,1—0,5% для улучшения антифрикционных свойств масел. Действие их связано со способностью образовывать на поверхности металла граничные слои, отличающиеся особыми механич. свойствами. Остальные П. применяют в концентрации 0,1—5,0% как средство предотвращения ускоренного износа и задира трущихся поверхностей.

Антиокислители. К этим П. относятся соединения фенольного и аминофенольного характера, а также сульфаниламидные, тиофосфорные и нек-рые другие вещества, обладающие способностью тормозить процесс окисления масла. Широкое практическое применение получили: параоксидифениламин $C_6H_5—NH—C_6H_4OH$, 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (ионол) $CH_3—C_6H_3—(C_4H_9)_2$, трибутилфосфит $(C_4H_9O)_3P$, трифенилфосфит $(C_6H_5O)_3P$ и др. Антиокислители вводятся в масло в количестве от 0,01 до 1—3%. Фенольные и аминофенольные соединения наиболее эффективны в высокоочищенных дистиллятных маслах типа турбинного и трансформаторного. Фосфиты способны стабилизировать также менее глубоко очищенные моторные масла. Действие антиокислителей связано с их способностью непосредственно тормозить окисление, обрывая течение цепного процесса и превращая перекисные соединения в стабильные продукты, или с их способностью пассивировать поверхность металлич. катализаторов, ускоряющих в отсутствии антиокислителей процесс окисления масла. К антиокислителям первого типа относятся фенолы и алкилфенолы, ко вторым — фосфорные и тиофосфорные соединения.

Антикоррозионные П. Наряду с антиокислителями, к-рые могут также рассматриваться как антикоррозионные П., применяются специально антикоррозионные П., действие к-рых связано с образованием поверхностных защитных пленок, устойчивых против действия продуктов окисления масла. Кроме уже упоминавшихся трибутилфосфита и трифенилфосфита, применяют многие тиофосфорные соединения, в частности диалкиловые эфиры дитиофосфорной к-ты (III) или феноляты диалкилсульфидов или дисульфидов (IV). К их числу относятся такие П., как МД-4, АзНИИ-ЦИАТИМ-1, ЦИАТИМ-339, МНИ-ИП-22, ВНИИ-НП-360 и др., применяемые в концентрации 1—3% в маслах, предназначенных для двигателей с подшипниками из таких сплавов, как свинцовистая бронза (Бр. С-30), кадмиево-серебряный, кадмиево-никелевый, твердый свинцово-щелочной



III



IV

сплав и др. Большинство перечисленных присадок обладает в той или иной мере антиокислительными и моющими свойствами.

Особую группу антикоррозионных П. составляют ингибиторы ржавления для защиты черных металлов от атмосферной коррозии. Для этой цели применяют в концентрации 0,5—2% метиловые эфиры рицинолевой и олеиновой к-т, кальциевые, натриевые, алюминиевые и аммиачные соли нефтяных сульфокислот и их смеси.

Диспергенты в основном являются солями нафтеновых и нефтяных сульфокислот (гл. обр. кальциевые и бариевые соли высокомолекулярных нефтяных сульфокислот с мол. в. 370—400 и более). К маслам для двигателей, работающих на высокосернистых топливах, добавляются присадка-диспергенты ПМС-19, СБ-3 и др., представляющие собой кальциевые и бариевые соли сульфокислот. Диспергирующими свойствами обладают и нек-рые многофункциональные присадки (ВНИИ-НП-360, ИП-22к и др.). Диспергенты добавляются к маслу в количестве 3—5%, а в случае применения высокосернистых топлив — до 10—15%. Высокой эффективностью обладают нек-рые полярные полимеры, напр. сополимер додецилметакрилата и этилдиэтиламинметакрилата. Действие диспергентов основано на их способности стабилизировать суспензии твердых продуктов окисления и карбонизации в масле, препятствуя их коагуляции и осаждению на деталях двигателей в виде нагаров и лаков.

Антипенные П. К ним почти исключительно относятся силиконы (диметилсиликон, диэтилсиликон, дифенилсиликон и нек-рые другие), добавляемые к маслу в количестве 0,001—0,005%.

Лит.: Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, 2 изд., М., 1959, с. 480; Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В., Химия минеральных масел, 2 изд., М., 1959, с. 112 и 233; Крейн С. Э., Стабилизация турбинных и трансформаторных масел, М.—Л., 1948; Присадки к маслам и топливам. Труды научно-техн. совещания (июнь 1960 г.), под ред. С. Э. Крейна [и др.], М., 1961; Саблина З. А., Гуреев А. А., Присадки к моторным топливам, М., 1959; Моторные топлива, масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, т. 1—2, 4 изд., М., 1961; Petroleum products handbook, N. Y., 1960; Наушкин Я. М., Химия реактивных топлив, М., 1962, гл. 2.

Б. В. Лосиков.

ПРИСАДКИ К МАСЛАМ — см. *Присадки.*

ПРИСАДКИ К ТОПЛИВАМ — см. *Присадки.*

ПРОБА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ — весовое содержание золота, серебра, платины и др. драгоценных металлов в сплавах, применяемых для изготовления ювелирных изделий, монет, медалей, полуфабрикатов зубопротезного произ-ва и др. Чистые драгоценные металлы обладают невысокой механич. прочностью, небольшой твердостью и малой стойкостью против истирания. Для повышения всех этих свойств к драгоценным металлам прибавляют металлы, образующие с ними твердые р-ры. Обычной добавкой служит медь (т. н. лигатура); впрочем, иногда применяют сплавы двух драгоценных металлов, напр. Au—Ag, Au—Pt. В данном случае пробу устанавливают по преобладающему в сплаве драгоценному металлу.

Пробы сплавов драгоценных металлов устанавливаются в каждой стране законодательным путем.

Наиболее распространена метрич. система обозначения, в к-рой проба обозначается числом граммов драгоценного металла в 1000 *г* лигатурного веса сплава; при этом чистому драгоценному металлу соответствует 1000-я проба. В Англии, США, Швейцарии наряду с метрич. системой сохранилась т. н. каратная система, в к-рой чистый драгоценный металл отвечает 24-й пробе.

Обозначения проб в различных системах

Система обозначения пробы			Состав добавок	Характеристика и назначение сплавов
метрическая	русская (старая)	каратная		
1000	96	24	—	Химически чистые драгоценные металлы
958	92	23	Медь	Высокопробный сплав золота для ювелирных изделий
950	(91,2)	(22,8)	Медь	Сплав для платиновых и палладиевых бытовых изделий
916	88	22	Медь	Высокопробный сплав для серебряных ювелирных изделий. Британский золотой монетный сплав (916,6). Золотой сплав для зубопротезных дисков
900	(86,4)	(21,6)	Медь	Международный золотой и серебряный монетные сплавы; сплавы для чеканки золотой монеты, а также серебряной высокого достоинства в России и СССР. Золотой сплав для зубопротезных дисков
875	84	21	Медь	Наиболее распространенный сплав для ювелирных бытовых изделий в России и СССР
800	(76,7)	(19,2)	Медь	Сплав для бытовых серебряных изделий, широко распространенный в Европе
750	72	18	Медь, серебро, платина	Международный золотой сплав для дорогих ювелирных изделий. Золотой сплав с платиной, т. н. бюгельный сплав, применяемый в зубопротезном произ-ве
583	56	14	Медь, серебро и др.	Международный золотой сплав для ювелирных изделий
500	(48)	(12)	Медь	Золотой сплав для недорогих ювелирных изделий; серебряный сплав для чеканки разменной монеты в России и СССР
375	(36)	(9)	Медь, серебро и др.	Золотой сплав для недорогих ювелирных изделий

В скобках указаны пробы, приведенные для сравнения, практически не применяемые.

До 1927 в России существовала русская система обозначения проб, выражавшаяся числом золотников драгоценного металла в одном фунте сплава (фунт равен 96 золотникам). В 1927 в СССР введена метрич. система. В СССР для ювелирных изделий установлены след. пробы: 375, 500, 583, 750, 958 для золота; 800, 875, 916 для серебра и 950 для платины. Проба изделий гарантируется оттиском на них государственного клейма. До 1958 в СССР пробирное клеймо состояло из трех элементов: эмблемы в виде головы рабочего, трехзначного числа, обозначающего пробу изделия, и греч. буквы — «шифра», присвоенного тому учреждению пробирного надзора, в котором изделие прошло контрольное испытание. В 1958 в Советском Союзе введено новое пробирное клеймо, состоящее из элементов: пятиконечная звезда, на фоне которой изображены серп и молот, цифра пробы и русская буква, обозначающая «шифр» инспекции. Форма клейма различна для разных драгоценных металлов. Законны и прежнее и новое пробирные клейма.

Ю. И. Романьков.

ПРОБА СРЕДНЯЯ — см. *Опробование материалов.*

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ (прежнее название — пробирное искусство) — научная дисциплина, объединяющая методы количественного определения металлов, гл. обр. благородных, в рудах и продуктах их переработки, в сплавах, изделиях и т. д., основанные на применении химико-металлургич. процессов (выплавка, купелирование и др.). Методы П. а. чувствительны и точны, особенно для золота и платины; так, обычными методами П. а. можно определить содержание золота до 0,00002%, а нек-рыми специальными методами — до 0,00001—0,000005%.

П. а. возник в Древнем Египте за 2000 лет до н. э в связи с добычей золота в Нубии и торговым его обращением. В средние века, когда вследствие развития торговли и денежного обращения сильно вырос интерес к золоту как к валютному металлу, пробирное искусство приобрело особо важное значение; оно объединило методы определения всех известных тогда в Европе 7 металлов: золота, серебра, меди, железа, олова, свинца и ртути.

Основным методом П. а. является «сухой путь», представляющий собой в миниатюре пирометаллургич. заводские процессы. Простейшая схема П. а. складывается из следующего ряда последовательных операций: 1) отбор пробы; 2) шихтование взятой для анализа навески (т. е. смешение ее с надлежащими количествами восстановителя или окислителя, флюса и коллектора); 3) плавка пробы, выполняемая либо в горне (т. н. тигельная проба), либо в муфеле (шерберная проба); 4) купелирование выплавленного чернового (серебристого) свинца; 5) разваривание «королька» благородных металлов и 6) взвешивание полученного золота («кóрточки»).

Тигельная проба применяется для анализа руд и продуктов их обработки с содержанием благородных металлов от единиц до десятков и выше граммов в 1 *т* исходного продукта. Она представляет собой восстановительно-растворительное плавление. Навеску анализируемого вещества (25—100 *г*) вместе с флюсами и коллектором плавят в огнеупорных шамотовых тиглях. В качестве коллектора (собирателя благородных металлов) издавна применяется свинец в виде глета PbO. И. Н. Плаксиным, И. Д. Фридман, С. К. Шабариным разработано видоизменение метода тигельной плавки, основанное на применении в качестве коллектора меди, вводимой в шихту в виде CuO. В процессе плавки происходит восстановление коллектора за счет введенного в шихту к.-л. углеродсодержащего вещества (угля, крахмала и пр.). Захватывая из расплава частицы благородных металлов, коллектор образует с ними сплав, к-рый в виде металлич. фазы выпадает на дно тигля. Плавку на черновой свинец ведут при 900—950°, плавку на медный королек — при 1150—1200°. Полученный при плавке с глетом сплав свинца с золотом и серебром (к-рое всегда сопутствует золоту) подвергают купелированию, т. е. окислительному обжигу при 900°

(и выше) на капели — небольшой пористой чашечке из костяной муки, магнезита и др. огнеупорных материалов. При этом окись свинца и окислы других неблагородных металлов впитываются капелью, а на ее поверхности остается «королек» — сплав золота с серебром. Королек благородных металлов взвешивают на пробирных («корольковых») весах, чтобы определить суммарный вес золота и серебра, после чего его разваривают в разб. азотной к-те. При этом серебро переходит в раствор, к-рый удаляют, а полученную корточку золота промывают водой, сушат, прокаливают в маленьком фарфоровом тигле и взвешивают на пробирных весах с точностью до 0,02—0,01 *мг*. По разности между весом королька и корточки золота находят вес серебра. При плавке продуктов, содержащих платиновые металлы, помимо основного коллектора — свинца, применяется дополнительный коллектор — серебро, вводимое в шихту в виде AgCl. В этом случае полученный королек содержит платиновые металлы. При анализе такого королька, растворяемого в азотной или серной к-те, количественно определяется содержание металлов платиновой группы. Наряду с более тяжелой металлич. фазой, выпадающей на дно тигля, при всякой плавке получается шлаковая фаза за счет ошлакования вмещающей породы флюсами, вводимыми в шихту. В качестве основных флюсов применяют соду, поташ и глет; в качестве кислых — кремнезем, буру и стекло. Для связывания серы при плавке сульфидных руд в шихту вводят железо в виде тонких прутков либо окисляют серу селитрой.

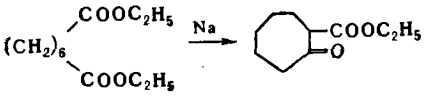
Шерберная проба применяется для анализа рудных продуктов с богатым содержанием благородных металлов, к-рое выражается сотнями граммов золота или платины и килограммами серебра в 1 *т* продукта (шламы электролитных заводов и золотоизвлекательных фабрик, концентраты, богатый штейн, серебряные руды и др.). При таком содержании для П. а. достаточны навески в пределах 1—5 *г*. Сущность шерберной пробы состоит в окислительно-растворительном плавлении навески с зерненым свинцом и небольшими количествами буры и кварца в открытом сосуде (шербере) в муфельной печи. Шихту расплавляют при 900—950° (при закрытых дверцах муфеля), а затем расплавленный свинец подвергают окислению при доступе воздуха (при открытых дверцах муфеля); при этом происходит частичное улетучивание свинца в виде PbO, а главная его масса, окисляясь, ошлаковывается бурой и кварцем. Пробу выливают в изложницу, свинцовый сплав после охлаждения освобождают от шлака и купелируют. Шлаки шерберной плавки обычно содержат нек-рое количество благородных металлов, ввиду чего их переплавляют в тигле и по результатам тигельной плавки корректируют основной результат.

Пробирный анализ сплавов — слитков, полуфабрикатов, изделий—состоит в определении благородных металлов купелированием в муфеле. Этот метод для золота быстр и точен. При определении муфельным путем серебра происходят заметные его потери от улетучивания; ввиду этого получаемые результаты должны корректироваться, что достигается методом купелирования проб с «чеками» — навесками синтетически приготовленных серебряных сплавов, по угару серебра в к-рых устанавливается необходимая поправка. В случаях особо точных определений серебра пользуются объемно-аналитич. методами.

В практике учреждений пробирного надзора для П. а. изделий ювелирной пром-сти пользуются быстрым методом определения благородных металлов на пробирном камне (кремнистом сланце черного или коричневого цвета и равномерного строения) при помощи набора эталонов — т. н. пробирных игл. На чистой, подготовленной поверхности камня испытуемым изделием натирают черту (шириной 3—4 *мм*) и рядом с ней другую черту — пробирной иглой того достоинства, к-рому должно отвечать изделие. Уже непосредственное сопоставление нанесенных на камень черт позволяет сделать первое приближенное заключение о степени близости цветовых оттенков черты от изделия и черты от иглы (т. е. эталона). Уточнение соответствия обоих сплавов достигается с помощью смачивания нанесенных черт специальными р-рами. При этом возникает химич. реакция, вызывающая в случае золотого сплава образование слоя тончайшего порошка золота шоколадного цвета, оттенок к-рого зависит от пробы золота. По цветовым оттенкам образовавшихся пятен можно окончательно судить о пробе испытуемого изделия: если пятно (осадок) окажется одинаковой интенсивности на обеих полосках — проба испытуемого сплава одинакова с пробой иглы, если пятно темнее — сплав ниже по пробе, а если пятно светлее — сплав выше по пробе, чем игла. При помощи пробирного камня содержание благородных металлов в изделиях может быть определено с точностью до ±3 проб по золоту и до ±5 проб по серебру (что отвечает соответственно 0,3 и 0,5%). Такая точность достаточна для практич. целей оценки содержания благородных металлов в изделиях.

Лит.: Плаксин И. Н., Опробование и пробирный анализ, М., 1947; Плаксин И. Н., Шабарин С. К., Фридман И. Д., Применение окиси меди при плавке в пробирном анализе, «Колыма», 1952, № 6; Маренков Е. А., Справочник пробирера, М., 1953; Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, М., 1958; Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра (Сб. научн. тр.), М., 1960; Шабарин С. К., Первые русские книги по пробирному искусству и аффинажу, в кн.: Металлургия цветных металлов, М., 1952 (Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота и ВНИТО металлургов, № 22). *С. К. Шабарин*.

ПРОБКОВАЯ КИСЛОТА (субериновая, гександикарбоновая, гександиовая-1,8-кислота) $HOOC(CH_2)_6COOH$, мол. в. 174, 19; т. пл. 144°; т. кип. 279°/100 *мм*, 230°/15 *мм*; константы диссоциации при 25°: $K_1=3{,}07\cdot10^{-5}$; $K_2=4{,}71\cdot10^{-6}$; растворимость в воде 0,16% (20°). П. к. дает два ряда функциональных производных: кислые и полные эфиры [напр., $HOOC(CH_2)_6COOR$ и $ROOC(CH_2)_6COOR$]. Восстановление П. к. натрием в спирте приводит к октандиолу-1,8; при нагревании П. к. с порошком железа при 320—325° образуется суберон (циклогептанон); он получается также при перегонке ангидрида П. к. при нормальном давлении. Диэтиловый эфир П. к. может быть циклизован (нагревание с натрием при 120°) в этиловый эфир циклогептанон-2-карбоновой-1 кислоты:



П. к. образуется при окислении азотной к-той пробки или касторового масла наряду с азелаиновой к-той и другими продуктами. П. к. может быть получена также электролизом калиевой соли моноэфира глутаровой к-ты.

Производные П. к.

	Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}
Диметиловый эфир	130—131/9	1,43408
Диэтиловый эфир	136—137/8	1,43278
Дихлорангидрид	149—150/12	1,46847[б]
Диамид[а]	—	—

[а] Т. пл. 216—217°. [б] При темп-ре 20,6°.

Н. А. Несмеянов.

ПРОВИТАМИНЫ — соединения, являющиеся предшественниками *витаминов*, способные в организме превращаться в последние. Известны две группы таких соединений — *каротиноиды* и *стерины*. Из каротиноидов путем окислительного расщепления образуется витамин А (см. *Ретинол*) при условии, если хотя бы одна половина молекулы каротиноида соответствует строению витамина. Ряд стеринов является предшественниками витаминов D. Главные из них: 7-дегидрохолестерин (D_3— см. *Холекальциферол*) и эргостерин (D_2 — см. *Эргокальциферол*). Процесс превращения стеринов в витамины происходит под воздействием УФ-лучей и, в частности, имеет место в коже животных; этим приемом пользуются и при заводском изготовлении витаминных препаратов.

В. Н. Букин.

ПРОВОДНИКИ — вещества, к-рые, в отличие от изоляторов, хорошо проводят электрич. ток. П. бывают I и II рода. Электропроводность П. первого рода обусловлена электронами и не сопровождается химич. процессами. К П. первого рода относятся чистые *металлы*, металлич. *сплавы*, нек-рые соли, окислы и ряд органич. веществ. П. второго рода наз. вещества, в к-рых прохождение тока связано с химич. процессами и обусловлено движением положительных и отрицательных ионов. П. второго рода являются все *электролиты*.

Л. И. Богуславский.

ПРОГЕСТЕРОН (Δ^4-прегнендион-3,20) $C_{21}H_{30}O_2$, мол. в. 314,47— *гормон* желтого тела из группы женских половых гормонов, являющихся стероидными производными (см. *Стероиды*); бесцветные кристаллы; практически нерастворим в воде; растворим в спирте, эфире; легко растворяется в хлорированных углеводородах; трудно растворим в растительных маслах. П. существует в виде двух кристаллич. модификаций с т.пл.121° и 128°. В медицине применяют препарат со след. константами: т. пл. 127—129°, $[\alpha]_D^{20°} = +190 - +200°$ (0,5%-ный раствор в 95°-ном спирте), показатель УФ-поглощения $E_{1см}^{1\%}$ не ниже 515 (при длине волны 241 *ммк*; 0,001%-ный р-р в 95%-ном спирте). Для количественного определения П. применяют реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином.

П. был выделен в 1934 в чистом виде из желтого тела. Строение его доказано рядом синтезов. В промышленном масштабе П. может быть получен из *холестерина*, β-ситостерина, эргостерина, стигмастерина, диосгенина, соласодина — агликона стероидных глюкоалкалоидов из растения «паслен птичий».

Биосинтез П. в организме животных осуществляется из холестерина через 20-оксихолестерин и прегненолон. Метаболизм П. довольно сложен. Из мочи беременных женщин были выделены продукты восстановления 3- и 20-кетогрупп и Δ^4-двойной связи; основным продуктом является прегнандиол-3α, 20α наряду с прегнанол-3α-оном-20 и аллопрегнандиолом-3α,20α. В тканях коры надпочечников содержатся гидроксилирующие ферменты, превращающие П. в *кортикостероиды*. Физиологич. роль П. состоит в обеспечении условий для наступления и сохранения беременности.

П. применяют в медицине в виде 0,5%-ного масляного р-ра (внутримышечно). П. может быть применен в качестве исходного вещества для синтеза нек-рых стероидных гормонов: *кортизона* и его аналогов, эстрона через $\Delta^{1,4}$-андростадиендион-3,17, *дезоксикортикостерона* и др. Известен ряд структурных аналогов П.: 17α-этинилтестостерон («прегнин»), эфиры 17α-оксипрогестерона и его 6α-метильного производного («провера»), 19-норстероиды. Нек-рые представители аналогов П., напр. 17α-этинил-$\Delta^{5,10}$-эстренол-17β-он-3 («эновид»), с успехом испытаны как противозачаточные средства, эффективные при приеме внутрь.

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Берзин Т., Биохимия гормонов, пер. с нем., М., 1964; Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Государственная фармакопея СССР, 9 изд., М., 1961; Суворов Н. Н. [и др.], Мед. пром-сть СССР, 1960, № 7, 31; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Heftmann E., Mosettig E., Biochemistry of steroids, N. Y., [1960].

Н. Н. Суворов.

ПРОДИГИОЗИН $C_{20}H_{25}ON_3$, мол. в. 323,42 — пигмент «чудесной палочки» (Serratia marcescens, Bacillus prodigiosum), обладающий антибиотич. свойствами. П. образуется также Serratia kieliensis и нек-рыми актиномицетами. П. (I) — темно-красные с зеленоватым блеском кристаллы, т. пл. 151—152° (с разл.), почти нерастворимы в воде и хорошо растворимы в $CHCl_3$ и C_6H_6. Кислые растворы П. окрашены в ярко-красный цвет, щелочные — в оранжевый. В этаноле при pH 2,9 $\lambda_{макс}$ 216, 296, 371, 541 *ммк*, ε 8660, 12220, 7750, 132200. П. образует хорошо кристаллизующуюся из C_2H_5OH цинковую соль, коричневые кристаллы с т. пл. 176°, образует водорастворимые соли с органич. кислотами.

I

Один из штаммов Serratia marcescens образует предшественник П., к-рому на основании изучения качественных реакций, спектров поглощения и спектра ядерно-магнитного резонанса была приписана структура (II), подтвержденная затем синтезом — конденсацией Δ-пирролина с 2-карбоэтокси-3-метоксипирролом, последующей дегидратацией продукта конденсации и превращением карбоэтоксильной группы в альдегидную. Соединение II конденсируется с метиламилпирролом (III), образуя П.

II III

Для выделения П. бактериальные клетки обрабатывают щелочью, экстракт извлекают органич. растворителями и осаждают пигмент в виде хлоргидрата или перхлората. Последние переводят затем в основание. П. очищают хроматографированием на Al_2O_3 или сахарной пыли и кристаллизацией из петролейного эфира.

П. подавляет рост нек-рых грамположительных бактерий, в частности золотистого стафилококка. Описаны попытки применения П. для лечения ожогов, острых гнойных процессов и поверхностных заболеваний кожи. П. токсичен.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 2, 3 изд., М., 1961, с. 789; Wasserman H. H. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 2, 506; Rapoport H., Holden K. G., там же, 1962, 84, № 4, 635. *В. К. Антонов.*

ПРОЗЕРИН [неостигмин, простигмин N-(*м*-диметил-карбамоилоксифенил)-N, N, N-триметиламмоний-метилсульфат] $C_{13}H_{22}N_2O_6S$, мол. в. 334,40— белый кристаллич. порошок горького вкуса; т. пл. 142—146°, гигроскопичен, легко растворим в воде, спирте и хлороформе, почти нерастворим в эфире. На свету П. приобретает розовый оттенок. Для качественного определения П. растворяют в конц. HNO_3, нагревают полученный р-р до кипения, охлаждают, разбавляют

водой и добавляют р-р $BaCl_2$ — выпадает белый осадок. Для количественного определения П. разлагают 30%-ным NaOH при нагревании, выделяющийся диметиламин улавливают р-ром H_3BO_3 и титруют HCl с применением смешанного индикатора.

П. получают, действуя на *м*-диметиламинофенол хлорангидридом диметиламиномуравьиной к-ты; полученный диметилкарбаминовый эфир *м*-диметиламинофенола обрабатывают диметилсульфатом. П. применяют при миастении, двигательных нарушениях после травм мозга, параличах (в восстановительном периоде), при атрофии зрительного нерва, невритах, для стимулирования родовой деятельности, снижения внутриглазного давления у больных глаукомой и др.

Лит.: Государственная фармакопея СССР, 9 изд., М., 1961; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

В. А. Засосов.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ АКТИВНОСТИ — произведение растворимости, в к-ром концентрации заменены активностями, т. е. эффективными концентрациями, благодаря чему идеальные р-ры приобретают термодинамич. свойства реальных р-ров. См. *Активность*, *Произведение растворимости*.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ — константа равновесия гетерогенной химич. реакции растворения (или обратной реакции осаждения) малорастворимой соли (или протолита) в данном растворителе. В насыщенном р-ре соли имеется равновесие между солью в осадке и ее ионами, находящимися в р-ре. Химич. потенциал твердой соли при равновесии должен быть равным сумме химич. потенциалов ионов, образующихся при растворении. Если равновесие описывается ур-нием:

$$A_pB_{q(\text{тв.})} \rightleftarrows pA^+ + qB^- \qquad (1)$$

то $\mu_{\text{тв.}} = p\left(\mu^\circ_{A^+} + RT\ln a_{A^+}\right) + q\left(\mu^\circ_{B^-} + RT\ln a_{B^-}\right)$, где $\mu_{\text{тв.}}$ — химич. потенциал тв. соли, $\mu^\circ_{A^+}$ и $\mu^\circ_{B^-}$ — стандартные значения химич. потенциалов ионов A^+ и B^-; a_{A^+} и a_{B^-} — активности ионов. При данной темп-ре величины $\mu_{\text{тв.}}$, $\mu^\circ_{A^+}$ и $\mu^\circ_{B^-}$ — постоянны и поэтому:

$$(a_{A^+})^p \cdot (a_{B^-})^q = K_L \qquad (2)$$

где K_L — постоянная величина; K_L наз. термодинамическим коэффициентом, или произведением растворимости. При замене активностей произведениями мольных концентраций на коэфф. активности ур-ние (2) преобразуется:

$$(C_{A^+})^p (C_{B^-})^q f^p_{A^+} f^q_{B^-} = K_L$$

и далее, так как $f^p_{A^+} f^q_{B^-} = f^{p+q}_{\pm}$, где $f_{\pm}$ — средний коэфф. активности электролита:

$$(C_{A^+})^p (C_{B^-})^q = \frac{K_L}{f^{p+q}_{\pm}} \qquad (3)$$

В очень разб. р-рах электролитов, находящихся в равновесии с осадками очень малорастворимых солей, часто используемых в химич. анализе, коэфф. активности близок к единице и тогда:

$$(C_{A^+})^p (C_{B^-})^q = K^{(c)}_L \simeq K_L \qquad (4)$$

В таблице приводится сводка нек-рых данных о П. р. (K_L) ряда соединений в воде.

Т. к. для малорастворимых в-в произведения растворимости выражаются очень небольшими числами, часто применяют взамен их показатели $pK_L = -\lg K_L$; согласно уравнению (2):

$$pK_L = -p\lg a_{A^+} - q\lg a_{B^-}$$

Показатели удобны для выражения изменений свободной энергии при реакциях. Величина П. р. не является непосредственной характеристикой растворимости в-ва, но тесно связана с последней и выражает зависимость растворимости от концентрации: посторонних электролитов в р-ре, электролитов, содержащих общие (одноименные) ионы с осадком; может служить для определения растворимости в зависимости от pH среды и в присутствии комплексообразующих веществ (комплексантов).

В общем виде связь между растворимостью данного соединения, полностью диссоциированного в р-ре на ионы, и П. р., вытекает из равенств:

$$C_{A^+} = pC_{A_pB_q};\ C_{B^-} = qC_{A_pB_q}$$

где $C_{A_pB_q}$ — мольная концентрация соли в насыщенном р-ре. Из ур-ния (3) получаем для растворимости:

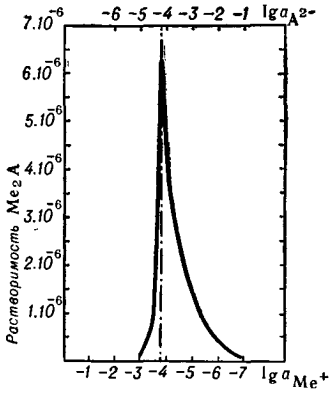
$$L = \sqrt[p+q]{K_L / p^p \cdot q^q} \,/\, f_{\pm} \qquad (5)$$

Из ур-ния (5) следует, что с увеличением ионной силы р-ра и обусловленным им уменьшением среднего коэфф. активности (что происходит при увеличении концентрации в р-ре электролитов, не содержащих общих ионов с осадком) растворимость осадка возрастает («солевой эффект»). В присутствии электролита с общим ионом возрастает активность одного из ионов и, следовательно, согласно ур-нию (2), должна уменьшаться активность другого, т. е. происходит уменьшение растворимости осажденного соединения. Солевой эффект в этом случае имеет меньшее значение, чем действие общего иона, и выражается лишь в том, что уменьшение растворимости малорастворимого соединения совершается не столь резко, как того можно было бы ожидать по ур-нию (4). Правило П. р. вместе с тем позволяет предсказать, что

Произведение растворимости некоторых веществ

Соединения	K_L	Темп-ра, °C
Галогениды		
$PbCl_2$	$2\cdot10^{-5}$	20
BaF_2	$1,7\cdot10^{-6}$	20
Cu_2Cl_2	10^{-6}	20
AgCl	$1,6\cdot10^{-10}$	25
CaF_2	$3,5\cdot10^{-11}$	20
AgBr	$7,7\cdot10^{-13}$	25
AgJ	$1,5\cdot10^{-16}$	25
Hg_2Cl_2	$2\cdot10^{-18}$	25
Сульфиды		
MnS	10^{-15}	20
FeS	$3,7\cdot10^{-19}$	18
ZnS	$1,2\cdot10^{-23}$	18
NiS	$1,4\cdot10^{-24}$	18
CdS	10^{-27}	20
PbS	$3,4\cdot10^{-28}$	18
CuS	$8,5\cdot10^{-45}$	18
Cu_2S	$2\cdot10^{-47}$	16—18
Ag_2S	$1,6\cdot10^{-49}$	18
HgS	10^{-52}	20
Bi_2S_3	10^{-96}	20
Оксалаты		
$Mg(COO)_2$	$8,6\cdot10^{-5}$	18
$Ba(COO)_2\cdot2H_2O$	$1,2\cdot10^{-7}$	18
$Sr(COO)_2$	$5,6\cdot10^{-8}$	18
$Ca(COO)_2$	$1,8\cdot10^{-9}$	18
Гидроксиды		
$Mn(OH)_2$	$4\cdot10^{-4}$	18
AgOH	$1,5\cdot10^{-8}$	20
$Mg(OH)_2$	$1,2\cdot10^{-11}$	18
$Zn(OH)_2$	$1,8\cdot10^{-14}$	18—20
$Fe(OH)_2$	$1,6\cdot10^{-14}$	18
$Al(OH)_3$	$3,7\cdot10^{-15}$	25
$Pb(OH)_2$	$3\cdot10^{-16}$	20
$Ni(OH)_2$	10^{-16}	20
$Co(OH)_2$	10^{-16}	20
$Cu(OH)_2$	$1,8\cdot10^{-20}$	20
$Cr(OH)_3$	$6\cdot10^{-31}$	20
$Fe(OH)_3$	$1,1\cdot10^{-36}$	18
Сульфаты		
$CaSO_4$	$1,9\cdot10^{-4}$	10
$SrSO_4$	$2,8\cdot10^{-7}$	2,9
$PbSO_4$	$1,1\cdot10^{-8}$	18
$BaSO_4$	$1,1\cdot10^{-10}$	25
Карбонаты		
$MgCO_3$	$2,6\cdot10^{-5}$	12
$CaCO_3$	$1,0\cdot10^{-8}$	15
$BaCO_3$	$8,1\cdot10^{-9}$	25
$SrCO_3$	$1,6\cdot10^{-9}$	25
$ZnCO_3$	$6,3\cdot10^{-11}$	20
Ag_2CO_3	$5\cdot10^{-12}$	20
$PbCO_3$	$3,5\cdot10^{-14}$	20
Другие соединения		
AgSCN	$1,2\cdot10^{-12}$	25
$BaCrO_4$	$2,4\cdot10^{-10}$	28
Ag_2CrO_4	$9\cdot10^{-12}$	25
$MgNH_4PO_4$	$2,5\cdot10^{-13}$	20

для соединения несимметрич. типа избыток общего иона меньшей валентности вызывает более резкое уменьшение растворимости, нежели избыток другого иона (см. рис.). Это позволяет в химич. анализе выбирать и рассчитывать наиболее целесообразные условия количественного осаждения данного соединения, определять избыток реактива, необходимый для того, чтобы выделить в осадок практически полностью определяемый ион при его незначительной концентрации или если он находится в виде соединения, обладающего нек-рой заметной растворимостью в воде.



Растворимость соли Me_2A в зависимости от концентрации Me^+ и A^{2-} ($pK_L^a = 12$).

Для малорастворимого соединения (кислоты, основания или соли), содержащего ионы с выраженными протолитич. свойствами, величина растворимости зависит от концентрации в р-ре ионов водорода или гидроксила, т. е. от pH раствора. Для малорастворимой одноосновной к-ты растворимость $L = C_{Ac} + K_L^{(c)}/C_{H_3O^+}$, а для малорастворимого однокислотного основания $L = C_{Alk} + K_L^{(c)}/C_{OH^-}$, где C_{Ac} и C_{Alk} — концентрации недиссоциированной к-ты и основания соответственно. Для малорастворимой соли, содержащей катион вида Me^{2+}, анион к-рой принадлежит слабой двухосновной к-те H_2A (напр., сульфид, карбонат и т. п.) с последовательными константами диссоциации K_1 и K_2 в зависимости от соотношения величин pH р-ра, pK_1 и pK_2, L определяют из следующих ур-ний:

$$\text{при } pH < pK_1,\ L_{MeA} \approx C_{H_3O^+} + \sqrt{K_L^c/K_1K_2}$$

$$\text{при } pK_1 < pH < pK_2,\ L_{MeA} \approx \sqrt{(K_L^c/K_2)\,C_{H_3O^+}}$$

$$\text{при } pK_2 < pH,\ L_{MeA} \approx \sqrt{K_L^c}$$

Приближенно можно считать $K_L^{(c)} = K_L$; при точных вычислениях величина $K_L^{(c)}$ должна определяться всякий раз из табличных данных по K_L при учете ионной силы р-ра и C_{H^+} должна быть заменена на a_{H^+}.

Растворимость осадка может также изменяться в присутствии реагентов, образующих растворимые комплексные соли с одним из ионов осадка. В этом случае в системе сосуществуют два равновесия — гетерогенное равновесие растворения осадка, определяемое величиной П. р., и гомогенное равновесие комплексообразования, выражаемое последовательными константами устойчивости комплекса, ступенчато диссоциирующего на составляющие его ионы.

Напр., галогениды серебра в р-ре аммиака образуют комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, последовательные константы устойчивости к-рого равны:

$$K_1 = \frac{a_{[Ag(NH_3)]^+}}{a_{Ag^+}\,a_{NH_3}} = 2{,}1\cdot 10^3$$

$$K_2 = \frac{a_{[Ag(NH_3)_2]^+}}{a_{[Ag(NH_3)^+]}\,a_{NH_3}} = 6{,}8\cdot 10^3$$

Растворимость галогенида серебра в р-ре аммиака определяется поэтому выражением:

$$L_{AgCl} = C_{NH_3}\sqrt{K_1K_2K_L^c}$$

Во всех случаях, когда ионный осадок растворяется вследствие связывания его ионов в растворимое малодиссоциированное соединение (комплекс или протолит) или превращается в другое малорастворимое соединение, равновесие этого процесса определяется константой $K = K_L/K_d$, где K_d — константа диссоциации протолита или комплекса (обратная величина константы устойчивости) или П. р. второго малорастворимого соединения. Величины П. р. определяют таким образом возможность фракционированного осаждения двух ионов, дающих малорастворимое соединение с одним и тем же третьим ионом, и перевода данного иона из одного в другое малорастворимое соединение.

Напр., можно до нек-рой степени отделить Cl^- от J^- с помощью иона Ag^+, так как $K_{L_{AgCl}}^a = 10^{-10}$ и $K_{L_{AgJ}}^a = 10^{-16}$. При действии Ag^+ на раствор, содержащий совместно Cl^- и J^-, первоначально выпадает осадок AgJ, а затем одновременно AgJ и AgCl; в последнем случае $a_{Ag^+} = 10^{-10}/a_{a^-} = 10^{-16}/a_{J^-}$, откуда $a_{Cl^-}/a_{J^-} = 10^{-10}/10^{-16} = 10^6$, т. е. осаждение AgCl может происходить лишь тогда, когда активность ионов J^- достигает одной миллионной доли активности ионов Cl^-.

При нагревании малорастворимых сульфатов с водным р-ром карбоната натрия происходит реакция:

$$(BaSO_4)_{тв.} + CO_3^{2-} \rightleftarrows (BaCO_3)_{тв.} + SO_4^{2-}$$

Эту реакцию можно представить как результат сосуществования двух равновесий:

$$(BaSO_4)_{тв.} \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-} \quad \text{и} \quad Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows (BaCO_3)_{тв.}$$

При комнатной темп-ре $pK_{L(BaSO_4)} = 10$; $pK_{L(BaCO_3)} = 8{,}16$.

Поэтому показатель константы равновесия рассматриваемой реакции:

$$pK = pK_{L(BaSO_4)} - pK_{L(BaCO_3)} = 1{,}84$$

и

$$K = a_{SO_4^{2-}}/a_{CO_3^{2-}} = 0{,}015$$

Отсюда следует, что при многократной обработке осадка $BaSO_4$ 100 *мл* горячего р-ра Na_2CO_3 с последующим охлаждением до комнатной темп-ры каждый раз можно перевести в р-р 1,5 *ммоля* $BaSO_4$.

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. В., Количественный анализ, 2 изд., М., 1962; Becke-Goehring M., Fluck E., Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse, Dresd.—Lpz., 1961.

Ю. А. Клячко.

ПРОЛАКТИН (лактогенный гормон, лютеотропин) — гормон, стимулирующий отделение молока и секрецию *прогестерона*; кристаллич. продукт, растворим в воде, изоэлектрич. точка 5,73. П. — полипептид, мол. в. 24200; содержит 17 аминокислот (4,07% аланина; 7,95% аргинина; 2,99% цистина; 10,5% аспарагиновой к-ты; 13,43% глутаминовой к-ты; 3,74% глицина; 4,51% гистидина; 20,15% лейцина и изолейцина; 6,07% лизина; 4,33% метионина; 5,48% фениланина; 6,69% пролина; 7,85% серина; 5,44% треонина; 5,83% валина; 15,26 тирозина; 1,69% триптофана) и амидогруппы. Последовательное расположение N-концевых аминокислот: треонин — пролин-валин — треонин — пролин. Очищенный П. термически нестоек, при кипячении быстро инактивируется. Нестойкость гормона к повышению темп-ры увеличивается в щелочных р-рах. При гидролизе в кислой среде и при воздействии пепсина и трипсина П. инактивируется.

Препарат, содержащий П., получают из гомогенизированных свежих гипофизов крупного и мелкого

рогатого скота или из порошка, приготовленного из этих желез путем экстрагирования П. 60—70%-ным спиртом или 60—80%-ным подкисленным ацетоном. При этом препарат освобождается от соматотропного и адренокортикотропного гормонов, а П. выпадает в изоэлектрич. точке и очищается повторным фракционированием при pH 3,0; выход из 1 *кг* железы — 2 *г* гормона.

П. количественно оценивается в сравнении с международным стандартом на голубях по стимуляции роста зоба. 1 международная единица П. равна 0,1 *мг* стандартного препарата, обладающего специфич. биологич. активностью. П. применяют для стимулирования секреции молока у рожениц.

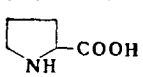
Лит.: Кватер Е. И., Гормональная диагностика и терапия в акушерстве и гинекологии, 2 изд., М., 1961, с. 259; Камерон А. Т., Достижения современной эндокринологии, пер. с англ., М., 1948, с. 322; Hanč O., Hormone, 2 Aufl., Jena, 1959. *И. А. Эскин.*

ПРОЛАМИНЫ — белки семян различных видов злаковых растений, растворяющиеся в 60—80%-ном водном этиловом спирте. П. из семян пшеницы и ржи называют глиадином, из семян ячменя — гордеином, кукурузы — *зеином*, сорго — кафирином, овса — авенином. П. плохо растворяются в воде и хорошо растворяются в разб. растворах к-т и щелочей. По данным седиментации в ультрацентрифуге и электрофореза П. представляют собой полидисперсные вещества. Средние величины мол. весов глиадина, гордеина и зеина равны соответственно 28000; 28000 и 51000; коэфф. седиментации — 2 единицы Сведберга, $[\alpha]_D^{20}$ глиадина пшеницы в 70%-ном этиловом спирте равно —90,3°. При гидролизе П. образуется сравнительно много пролина и аммиака (отсюда и название П.). Аминокислотный состав глиадина и зеина (в %), соответственно: аланин 2,13 и 10,52; валин 2,66 и 3,98; лейцин и изолейцин 11,9 и 26,1; пролин 13,55 и 10,53; фенилаланин 6,44 и 7,3; тирозин 3,20 и 5,25; триптофан 6,60 и 0,16; серин 4,90 и 7,05; треонин 2,10 и 3,45; цистин/2 и цистин 2,58 и 0,83; метионин 1,69 и 2,41; аргинин 2,74 и 1,71; гистидин 1,82 и 1,32; лизин 0,65 и 0; аспаргиновая кислота 1,34 и 4,61; глутаминовая кислота 45,7 и 26,9; амидный азот 4,5 и 2,96.

П. выделяют из семян злаков, в к-рых содержится ок. 5% П. (на сухой вес). П. экстрагируют из муки 70%-ным водным р-ром этанола, а затем осаждают из р-ра ацетоном или эфиром. Значение П. определяется тем, что они являются белковым пищевым компонентом хлебных злаков.

Лит.: Благовещенский А. В., Биохимия обмена азотсодержащих веществ у растений, М., 1958, с. 243. *В. О. Шпикитер.*

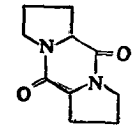
ПРОЛИН (α-пирролидинкарбоновая кислота) $C_5H_9O_2N$(I), мол. в. 115,1 — бесцветные кристаллы; растворим в воде (162,3 *г* в 100 *мл* при 25°), несколько растворим (1,55 *г* в 100 *мл*) в спирте; селективный осадитель для П. — роданилат аммония; изоэлектрич. точка p*I* 6,3. Известен в виде 3 стереоизомеров П: D-П., т. пл. 215—220° (с разл.), $[\alpha]_D$=+81,9 (вода); L-П., т. пл. 220—222° (с разл.); D,L-П., т. пл. 205° (с разл.).



I

П. образует ряд производных: D-П.—N-тозилат, т. пл. 130—133°; N-метанитрофенильное производное, т. пл. 137—140°, $[\alpha]_D^{20}$=+120° (в 1 н. NaOH); L-П.—N′-2,4-динитрофенильное производное, т. пл. 136°; N-тозилат, т. пл. 130—133°, пикрат, т. пл. 153—154°; D,L-П.—хлоргидрат, т. пл. 158—159°; гидрат, т. пл. 190—191°; амид, т. пл. 93°; анилид, т. пл. 170°; пикрат, т. пл. 135—137°. D- и L-П. образуют растворимые в спирте медные соли; соли D, L-П. нерастворимы.

П. — аминокислота; его эфиры легко образуют производные *дикетопиперазина* (II), при метилировании П. получают стахидрин — бетаин N,N-диметилпролина (алкалоид). В отличие от других аминокислот, П. (и оксипролин) дает желтую, а не фиолетовую *нингидриновую реакцию*. С изатином П. образует синюю окраску (характерная реакция на П.).



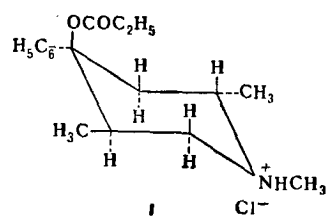
II

П. — *заменимая аминокислота*, в организме человека синтезируется из *глутаминовой кислоты*. При биохимич. окислении П. образуется оксипролин (в процессе участвует аскорбиновая к-та). Гидролиз пептидов, содержащих П., катализируется ферментами: пролиназой (пептидная связь с участием CO-группы) и пролидазой (пептидная связь с участием NH-группы). Синтетически П. может быть получен различными способами, напр. циклизацией α,δ-дихлорвалериановой к-ты с NH_3.

L-П. входит в состав практически всех белков, а также в состав таких физиологически важных веществ, как *адренокортикотропный гормон*, *инсулин*, *окситоцин*, *грамицидин* С и др. Особенно много П. в *проламинах* (семенах злаков), коллагене, β-казеине и эластине.

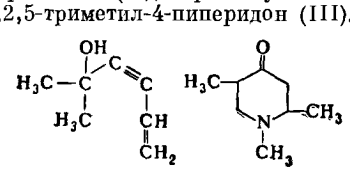
Лит.: Фердман Д. Л., Биохимия, 2 изд., М., 1962; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвиник М. М., Химия природных соединений, М., 1961. *А. Е. Васильев.*

ПРОМЕДОЛ (тримеперидин, хлоргидрат 1,2,5-триметил-4-пропионилокси-4-фенилпиперидина), молекулярный вес 311,86, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot HCl$(I) — бесцветные кристаллы; т. пл. 222—223°; легко растворим в воде и хлороформе, труднее — в спирте; нерастворим в эфире и бензоле. Количественно П. определяют аргентометрически по хлорид-иону.



I

Полный синтез П. осуществлен, исходя из винилэтинилдиметилкарбинола (II); промежуточным продуктом является 1,2,5-триметил-4-пиперидон (III). При действии на него фениллития из 4 теоретически возможных стереоизомерных 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидолов удалось выделить лишь 3 геометрич. изомера (α-изомер, т. пл. 106—107°; β-изомер, т. пл. 102—103° и γ-изомер, т. пл. 107—108°), образующиеся в соотношении 1 : 2 : 18. При этерификации этих изомеров хлористым пропионилом получены соответствующие стереоизомерные П. (α-промедол, хлоргидрат, т. пл. 227—229°, β-промедол, хлоргидрат, т. пл. 182—183° и γ-промедол, хлоргидрат, т. пл. 222—223°). Наибольшей анальгетич. активностью обладает α-П., наименьшей — γ-П. Последний изомер, как более доступный, вошел в медицинскую практику под названием промедол. На основании конформационного анализа для П. предложено строение, изображенное ф-лой (I).



II III

П. является сильным болеутоляющим средством, заменяющим в известной мере *морфин*.

Лит.: Назаров И. Н., Простаков Н. С., Швецов Н. И., Ж. общ химии, 1956, 26, вып. 10, 2798; Простаков Н. С., Михеева Н. Н., Усп. химии, 1962, 31, вып. 10, 1191. *Р. Г. Глушков.*

ПРОМЕРАН (неогидрин, 3-хлормеркуро-2-метоксипропилмочевина) $H_2NCONHCH_2CH(OCH_3)CH_2HgCl$, мол. в. 367,20 — бесцветные кристаллы, т. пл. 152—153°, мало растворим в воде, ацетоне и спирте, нерастворим в эфире и хлороформе. Количественное определение П. основано на разложении его при действии соляной к-ты, связывании образующейся хлор-

ной ртути KJ и титровании избытка соляной к-ты 0,1 н. NaOH по метиловому красному. Получают П. взаимодействием аллилмочевины с ацетатом ртути в метаноле в присутствии уксусной к-ты и превращения промежуточной 3-ацетоксимеркуро-2-метоксипропилмочевины в П. действием водного р-ра NaCl. П.— ртутное мочегонное средство, диуретич. эффект к-рого близок к действию *меркузала*.

Лит.: Rowland R. L. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, № 8, 3595. *Р. Г. Глушков.*

ПРОМЕТИЙ (Prometium) Pm — радиоактивный химич. элемент III гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 61; относится к *лантанидам*. П. на Земле не обнаружен, т. к. имеет только короткоживущие изотопы; получается в ядерных реакциях. Сообщения об открытии в различных породах элемента с п. н. 61 делались неоднократно, и ему давались названия «иллиний», «флоренций» и др., но эти сообщения были ошибочными. Первые данные о получении П. посредством облучения неодима дейтронами были опубликованы в 1938 М. Пулом и Л. Куиллом, но существование наблюдавшегося ими изотопа с периодом полураспада $T_{1/2}$=12,5 часа оказалось недостоверным. В 1941—46 ими же и другими амер. учеными сообщалось о получении изотопов Pm^{143}, Pm^{147}, Pm^{148}, Pm^{149}, Pm^{150}. Однако принадлежность этих изотопов элементу с п. н. 61 (для к-рого было предложено в связи с получением его изотопов на циклотроне название «циклоний») не была доказана. Впервые П. был выделен химически в 1947 Дж. Маринским и Л. Гленденином, получившими весовые количества (несколько миллиграммов) изотопа Pm^{147} из смеси радиоактивных изотопов других элементов, образующихся в ядерном реакторе при делении атомных ядер урана. Ученые, выделившие новый химич. элемент, назвали его П. в честь мифологич. титана Прометея.

П., подобно другим элементам с нечетными атомными номерами $Z^{неч.} \geqslant 9$, должен был бы иметь один или два β-устойчивых изотопа с нечетными массовыми числами ($M^{неч.}$), имеющими промежуточное значение между величинами $M^{неч.}$ для β-устойчивых изотопов соседних элементов — неодима и самария. Однако $M^{неч.}$ у β-устойчивых изотопов неодима и самария идут подряд (Nd^{143}, Nd^{145}, Sm^{147}, Sm^{149}) и для β-устойчивых изотопов П. не остается незанятых значений. Поэтому Pm^{145} и Pm^{147} оказываются β-неустойчивыми (Pm^{145} с захватом ядром атомного электрона превращается в Nd^{145}, а Pm^{147}, излучая отрицательный электрон, превращается в Sm^{147}). Существует только один элемент (*технеций*), у к-рого, подобно П., отсутствуют β-устойчивые изотопы. В обоих случаях это связано с особенностями в кривой энергии связи нуклонов в начале заполнения новой ядерной оболочки. Изотопы Pm^{145} и Pm^{147} находятся в области наибольшей для изотопов П. ядерной устойчивости, на границе между β^-- и β^+- или ε-радиоактивными изотопами. Поэтому они имеют наибольшие значения $T_{1/2}$ (у Pm^{145}=18 лет, у Pm^{146} $T_{1/2}$~2 лет и у Pm^{147} $T_{1/2}$=2,64 года). В 1963 было обнаружено, что долгоживущий изотоп П. обладает также слабой α-радиоактивностью. Кроме этих изотопов, было открыто еще несколько других изотопов П. См. таблицу в ст. *Изотопы*.

Химич. свойства П. изучались на изотопах Pm^{147} и Pm^{149}, т. к. эти изотопы можно получить в сравнительно больших количествах в реакторе. П. отделялся от радиоактивных изотопов других лантанидов, образующихся в реакторе посредством ионного обмена на специальной смоле — амберлите (см. *Хроматография*). По химическим свойствам П. весьма сходен с неодимом и другими лантанидами. Конфигурация электронной оболочки атома П. $4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$. Металлич. П. пока не получен. В соединениях П. 3-валентен. В чистом состоянии получены окись Pm_2O_3, хлорид $PmCl_3$, имеющий желтую окраску, и нитрат $Pm(NO_3)_3$ розового цвета, а также оксалат $Pm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Нерастворимая гидроокись П. представляет собой светло-коричневый желатинообразный осадок. Изотоп Pm^{147} является долгоживущим радиоактивным отравляющим веществом, образующимся при взрыве атомной бомбы.

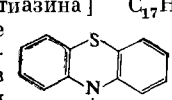
Лит.: Селинов И. П., Атомные ядра и ядерные превращения, т. 1, М.—Л., 1951; Гольданский В. И., Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, М., 1953; Marinsky J. A., Glendenin L. E., Coryell C. D., The chemical identification of radioisotopes of neodymium and element 61, «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, 69, № 11; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], М., 1960; Трифонов Д. Н., Элемент 61, его прошлое, настоящее и будущее, М., 1960. *И. П. Селинов.*

ПРОМОТОРЫ (активаторы) — вещества, добавление к-рых к *катализатору* увеличивает его активность, избирательность или устойчивость. Если П. добавляется к катализатору в больших количествах и если сам по себе П. каталитически активен, такой катализатор часто наз. смешанным, однако границу между промотированными и смешанными катализаторами провести трудно. Во многих случаях одна и та же добавка к катализатору при одних концентрациях и темп-рах является П., а при других — *каталитическим ядом*. Такая добавка наз. модифицирующей добавкой, а само явление — модифицированием. Большинство промышленных катализаторов является промотированными. Напр., железный катализатор синтеза аммиака содержит в качестве П. Al_2O_3, K_2O (иногда также CaO) в количестве нескольких процентов. В этом случае Al_2O_3 является структурообразующей добавкой, увеличивающей поверхность железа и стабилизирующей кристаллики Fe против рекристаллизации; K_2O — активирующая добавка, она повышает активность каталитич. центров Fe или создает новые активные центры. Промышленный катализатор окисления SO_2 в SO_3— V_2O_5, также промотирован добавками окислов щелочных металлов; MnO_2 — катализатор окисления CO, добавками CuO и CoO; ZnO — катализатор синтеза метанола, добавкой Cr_2O_3, и т. д.

Механизм действия П. объясняется современными теориями катализа. В случае металлич. катализаторов часто П.-металлы создают дополнительные дырки в *d*-зоне основного металла. В случае катализаторов-полупроводников роль П., как правило, заключается в изменении положения уровня Ферми в П., благодаря образованию примесных локальных уровней между валентной зоной и зоной проводимости. Как известно (см. *Катализ гетерогенный*), в случае окислов металлов такие уровни создаются добавлением окислов металлов другой валентности. Если реакцию катализируют окислы — *n*-полупроводники, добавление окисла металла более высокой валентности будет увеличивать число электронов проводимости и т. обр. промотировать реакцию. Напр., ZnO — катализатор разложения спиртов, *n*-полупроводник, можно промотировать добавкой Fe_2O_3. Если же реакцию катализируют *p*-полупроводники, напр. NiO, промотором будет являться окисел более низкой валентности, напр. Li_2O, увеличивающий число свободных дырок (см. *Полупроводники*). Иногда роль П. заключается в изменении работы выхода электрона из основного катализатора. В случае катализаторов кислотного типа повысить активность главного катализатора удается обработкой его кислотами. Напр., каталитич. активность Al_2O_3 в реакции алкилирования повышается при обработке HF. В гомогенном катализе понятие П. употребляют реже. Однако и там существуют аналогичные эффекты. Напр., добавка малых количеств солей Cu повышает каталитич. активность солей Fe в разложении H_2O_2.

Лит. см. при ст. *Катализ, Катализ гетерогенный.* *О. В. Крылов.*

ПРОПАЗИН [промазин, спарин, хлоргидрат 10-(3'-диметиламинопропил) фентиазина] $C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$, мол. в. 320,88—бесцветные кристаллы, т. пл. 176—179,5°; легко растворим в воде и спирте, нерастворим в эфире, бензоле и этилаце-



тате; чувствителен к свету. П.-основание — густая маслообразная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 176—178°/1 *мм*, хорошо растворим в большинстве органич. растворителей, нерастворим в воде.

Количественно П. определяют путем его превращения в основание с последующим прибавлением титрованной соляной к-ты и алкалиметрич. титрованием избытка к-ты по метиловому красному. Получают П. конденсацией фентиазина с хлоргидратом γ-диметиламинопропилхлорида в бензоле или толуоле. П. применяют, как и *аминазин*, в психиатрии, неврологич. практике, хирургии и др.

Лит. см. при ст. *Аминазин*. *Р. Г. Глушков.*

ПРОПАН $CH_3CH_2CH_3$, мол. в. 44,068— бесцветный горючий не имеющий запаха газ; т. пл.— 187,69°; в твердом состоянии существует в двух аллотропических модификациях: ромбической и моноклинной; т. кип.—42,07°; d_4^{20} 0,5005 (при давлении насыщенного пара); т. воспл. 465°; пределы взрываемости в смеси с воздухом 2,1—9,5 об.%, теплота сгорания газа до жидкой воды и CO_2 120,34 *ккал/кг* (25°); ΔH°_{298}=—24,820 *ккал/моль* (25°), теплоемкость C^0_p 17,57 *кал/град·моль*. П. содержится в природных газах, в попутных газах нефтедобычи и нефтепереработки, напр. в газах каталитич. крекинга, в коксовых газах, газах синтеза углеводородов из CO и H_2 по Фишеру — Тропшу. Из промышленных газов П. выделяют: ректификацией под давлением, низкотемпературной абсорбцией в растворителях под давлением, адсорбцией активным углем, молекулярными ситами. С водой П. образует гидрат $C_3H_8 \cdot 6H_2O$ с критич. темп-рой разложения +8,5°; разлагается при 1 *ат* (0°). По химич. свойствам П. близок к другим низшим гомологам ряда метана. Пиролизом П. при 780° получают смесь этилена и пропилена:

$$C_3H_8 \rightarrow CH_3-CH=CH_2+H_2$$
$$C_3H_8 \rightarrow CH_2=CH_2+CH_4$$

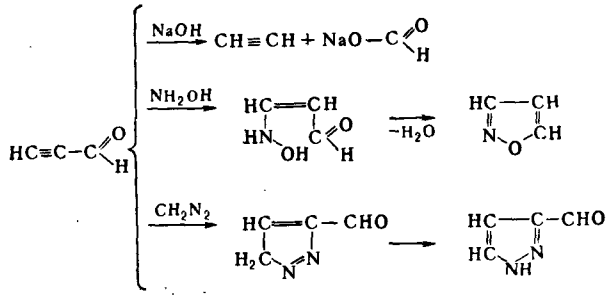
Дегидрированием П. на хромовых катализаторах при высокой темп-ре или в присутствии O_2 и иода производят пропилен. Термич. и фотохимич. хлорированием П. получают в основном монохлорпропаны. Смеси П. с Cl_2 взрывчаты (пределы взрываемости 8—42% C_3H_8).

Мягким окислением П. получают пропионовую к-ту, ацетальдегид и уксусную к-ту, нитрованием при высокой темп-ре — нитропропаны, а также нитроэтан и нитрометан. При конверсии с H_2O при высоких темп-рах на катализаторах получают H_2, CO и CO_2. Алкилированием П. этиленом при высоких темп-рах и 300 *ат* получается изопентан. В присутствии перекисей при повышенных темп-рах и давлении П. реагирует с хлорпроизводными этилена; с трихлорэтиленом, напр., получается 1, 1-дихлор-3-метилбутен-1: $C_3H_8+CHCl=CCl_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CCl_2$.

П. нашел применение в качестве растворителя для депарафинизации и деасфальтирования нефтепродуктов, в процессах полимеризации виниловых эфиров и для экстракции жиров. П. применяют также для получения сажи; с кислородом — для резки металла; в смеси с бутаном в баллонах П. широко используется как бытовой газ и как бездымное горючее для автомобилей. П. разлагается нек-рыми бактериями.

М. И. Розенгарт.

ПРОПАРГИЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД (пропиоловый альдегид, пропиналь) $CH\equiv C-CHO$, мол. в. 54,05— бесцветная жидкость с раздражающим слизистые оболочки запахом, сходным с запахом акролеина; т. кип. 55—56°; n_D^{25} 1,4033; легко растворим в воде, при действии щелочей П. а. быстро распадается на ацетилен и HCOONa; с гидроксиламином дает изоксазол, с диазометаном — пиразолальдегид-3, с гуанидином — 2-аминопирамидин и т. д.



П. а. получают по схеме:

$$CH_2=CH-CH(OC_2H_5)_2+Br_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2Br-CHBr-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[OH^-]{\text{спирт}}$$
$$\longrightarrow CH\equiv C-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{разб. } H_2SO_4]{t^\circ} CH\equiv C-CHO$$

или взаимодействием ацетиленилмагнийгалогенидов с ортомуравьиным эфиром:

$$HC\equiv CMgHal+CH(OC_2H_5)_3 \longrightarrow HC\equiv C-CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH\equiv C-CHO$$

П. а. может быть получен также окислением пропаргилового спирта:

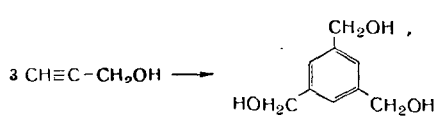
$$HC\equiv C-CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{Cr_2O_3} HC\equiv C-CHO$$

В. Н. Фросин.

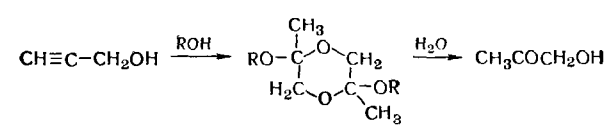
ПРОПАРГИЛОВЫЙ СПИРТ (пропиоловый спирт, пропинол) $CH\equiv C-CH_2OH$ — простейший представитель ацетиленовых спиртов; бесцветная жидкость с запахом герани; т. пл.—48°; моногидрат, т. пл.—17°; т. кип. 115°; n_D^{20} 1,4310, d_4^{20} 0,9715; теплота сгорания (v=const) 738,2 *ккал/моль*. П. с. в любых пропорциях растворим в воде, спирте, эфире, ароматич. углеводородах, но не смешивается с алифатич. углеводородами; образует азеотропную смесь с водой (45% П. с., т. кип. 97°). П. с. вступает во все реакции, характерные для спиртов и ацетиленовых соединений. Наибольший интерес представляет оксиметилирование до бутиндиола-1,4, гидрирование до аллилового спирта, окисление (в зависимости от условий) с образованием пропаргилового альдегида, пропаргиловой к-ты или гексадиин-2,5-диола-1,6:

$$HOCH_2-C\equiv CH \xrightarrow{[O]} HOCH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2OH$$

каталитич. циклизация в 1,3,5-триметилолбензол:



каталитич. изомеризация в акролеин и превращение в ацетол при последовательной обработке спиртом и водой:



П. с. может быть получен взаимодействием пропаргиламина с HNO_2; при нагревании бутиндиола с K_2CO_3 до 140—150°; при обработке β-бромаллилового

спирта, его ацетата или 1,2,3-трибромпропана щелочью. В пром-сти П. с. получают оксиметилированием ацетилена водным формальдегидом в присутствии ацетиленида меди под давлением (Реппе). П. с. применяют в синтезе аллилового спирта, в качестве экономичной протравы при гальванич. покрытиях поверхностей металлов, как растворитель полиамидов, ацетатов целлюлозы и нек-рых других высокомолекулярных соединений.

Лит.: Химия ацетилена. Сборник, пер. с англ. и нем., М., 1954. *Э. Е. Нифантьев.*

ПРОПЕРДИН — биологически активная фракция плазмы крови животных и человека, способная разрушать нек-рые виды бактерий и вирусов; открыт Л. Пиллемером в 1954. Содержание П. в крови составляет 0,02—0,03% от общего количества белков сыворотки. Мол. вес П. ок. 1 млн., константа седиментации 24—30 единиц Сведберга, изоэлектрич. точка очищенного П. при pH 5,5; электрофоретич. подвижность близка к подвижности γ-глобулинов, а при иммуноэлектрофорезе в агаре — к подвижности β-глобулинов. Очищенный препарат П. содержит 60—70% γ-глобулинов, 30—40% α- и β-глобулинов; кроме того, в его состав входят также липиды, углеводы, фосфор. П., выделенный из сыворотки крупного рогатого скота, содержит 12,5—14,2% азота, 0,1—0,28% фосфора и 0,5—4,3% углеводов. Очищенный П. относительно стабилен (выдерживает нагревание в течение 20 мин. при 55°, может длительно сохраняться в замороженном состоянии при —20°). При высушивании из замороженного состояния (лиофилизации) частично инактивируется, но в присутствии глюкозы сохраняет свою активность.

Количественных физич. и химич. методов определения П. пока нет. П. определяют по его специфич. биологич. активности.

Содержание П. в крови составляет (*единиц/мл*): у человека 4—8, крысы 25—50, собаки 8—12. При нек-рых заболеваниях (острый нефрит, хронич. артрит, брюшной тиф и др.) содержание П. в крови повышается, в других случаях (заболевания почек, ревмокардиты, ревматизм, скарлатина и др.) — понижается, в третьих — остается без изменений. У животных при лучевых поражениях происходит резкое снижение уровня П.

Под влиянием пропердиновой системы, состоящей из П., четырех компонентов комплемента и ионов магния, инактивируются вирусы (группа инфлюэнцы А и В, паротита и нек-рые другие), погибает ряд грамотрицательных микробов, бактерий дизентерии, инактивируются вирусы болезни Ньюкасла и другие. При удалении из сыворотки ионов магния бактерицидная активность системы исчезает, но при последующем прибавлении этих ионов она восстанавливается.

П. получают по методу Пиллемера из сыворотки крови путем адсорбции его зимозаном. Другой способ получения П. из плазмы крови разработан Ротштейном и Пеннелом (1957): П. выделяют из 1 фракции белков плазмы путем ее фракционирования. При этом получают высокоочищенный препарат с активностью до 2000 единиц на *мг* белка.

Лит.: Багдасаров А. А., Чертков И. Л., Раушенбах М. О., Пропердиновая система организма, М., 1961, с. 215; Волынская Е. Н., Чебуркина Н. В., Товарницкий В. И., Вопр. мед. химии, 1959, 5, вып. 3, 200; Рутберг Р. А., ДАН СССР, 1959, 125, № 4, 931; Товарницкий В. И., Усп. биол. химии, 1958, 3, 274; Чертков И. Л., Самойлина Н. Л., Проблемы гематологии и переливания крови, 1959, 4, № 6, 53; Pillemer L., Trans. N. Y. Acad. Sci., 1955, 17, № 7, p. 526; Pillemer L. [a. o.], Science, 1954, 120, p. 279; J. Exptl Med., 1956, 103, № 1, p. 1; № 5, p. 553, 1957, 106, № 1, p. 99; Rothstein F., Pennell R. B., Isolation of properdin from human plasma and plasma fractions, VI Congr. Soc. Europ. d'hématol., 1957, p. 207. *Г. Я. Розенберг.*

ПРОПИЛЕН (пропен) $CH_2{=}CHCH_3$, мол. в. 42,078— бесцветный горючий газ со слабым запахом; т. пл. —185,25°; т. кип.—47,70°; d_4^{20} 0,5139 (при давлении насыщенного пара); температура самовоспламенения 455°; пределы взрываемости в смеси с воздухом 2,0—11,1 об.% П.; теплота сгорания газа при 25° до жидкой H_2O и CO_2 491,99 *ккал/моль*; теплота образования газа ΔH^0_{298}=4,879 *ккал/моль*. П. содержится в значительных количествах (5—18 вес.%) в газах крекинга, пиролиза нефтепродуктов, в небольшой концентрации в коксовых газах. В пром-сти П. выделяют из газов нефтепереработки, а также получают каталитич. дегидрированием пропана при высоких темп-рах на хромовых катализаторах, пиролизом бутана, а также наряду с этиленом при пиролизе легких низкооктановых бензинов.

П. весьма реакционноспособен, легко присоединяет по двойной связи разнообразные соединения. При 500° с хлором образует хлористый аллил (полупродукт произ-ва глицерина):

$$C_3H_6 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH-CH_2Cl + HCl$$

В пром-сти широко используют разнообразные каталитич. превращения П. При полимеризации П. в присутствии триалкилалюминия образуется димер П.— 2-метилпентен-1, деметилированием к-рого получают *изопрен*:

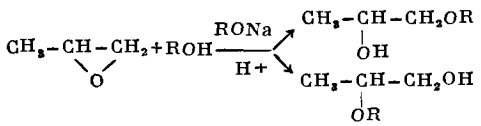
$$2\,C_3H_6 \longrightarrow CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH{=}CH_2 + CH_4$$

при каталитич. действии фосфорной к-ты получают тетрамер П.— изододецилен, в присутствии $AlCl_3$— смазочные масла, а со стереоспецифическими катализаторами — полипропилен. Регулируемым окислением смеси пропилена с аммиаком в промышленности получают акрилонитрил. Каталитическим окислением пропилена в зависимости от катализатора и условий получают *пропилена окись*, *акролеин*, *ацетальдегид* и др. Каталитич. процессами гидроформилирования П. с CO и H_2 получают нормальный и изомасляный альдегиды, с CO и H_2O — бутанолы. В пром-сти гидратацией П. в присутствии кислых катализаторов производят *изопропиловый спирт*, а из него ацетон. Промышленным синтезом при высокой темп-ре на алюмомолибденовом катализаторе из NH_3 и П. получают пропио- и ацетонитрилы. В заводском масштабе из бензола и П. получают кумол (изопропилбензол), а окислением последнего — фенол и ацетон. При алкилировании П. изобутана получают триптан — 2,2,3-триметилбутан. Действуя на П. формальдегидом, можно получить бутандиол и бутадиен. П. часто действует как ингибитор радикальных реакций, в том числе в нек-рых каталитич. Так, он тормозит пиролиз пропана, ацетона, полимеризацию стирола, хлорирование низших алканов, окисление фосфора и др. П. окисляется нек-рыми бактериями, напр. бактериями, окисляющими метан. П. является важным сырьем нефтехимич. пром-сти и при произ-ве пластмасс, каучуков, моющих средств, высокооктановых компонентов моторных топлив, растворителей.

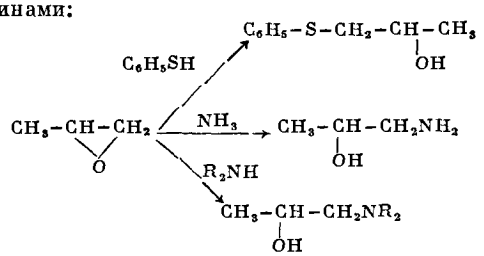
М. И. Розенгарт.

ПРОПИЛЕНА ОКИСЬ (α-пропиленоксид), мол. в. 58,081 — бесцветная жидкость; т. пл. — 104,4°; $CH_3-\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH}-CH_2$ т. кип. 34,5—34,9°; d_4^{20}0,859; n_D^{20} 1,3667; давление пара 451 *мм* при 19,6°; теплоемкость 0,51 *кал/г*; т. воспл.— 30°. При 20° смешивается с водой в соотношении 1 : 1,5 (по объему). Образует азеотропную смесь с водой (1% воды), т. кип. 39,8°. Выделены оптические изомеры П. о., $[\alpha]_D^{18}$=+12,72° и $[\alpha]_D^{18}$=—8,26°. П. о. обладает типичными химич. свойствами окисей олефинов (см. *Этилена окись*). Гидратация П. о. в кислой среде приводит к пропиленгликолю-1,2. Спирты раскрывают окисный цикл П. о. по двум

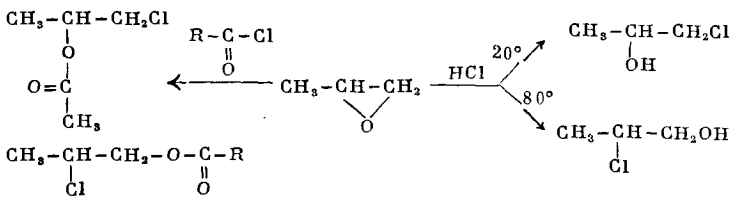
направлениям в зависимости от условий реакции:



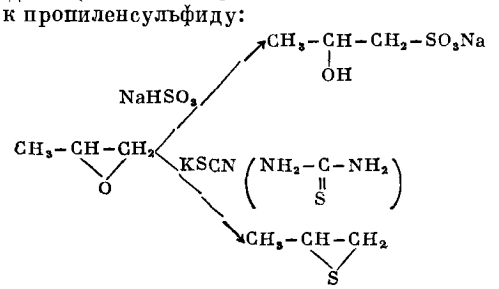
Аналогично реагирует П. о. с меркаптанами, аммиаком и аминами:



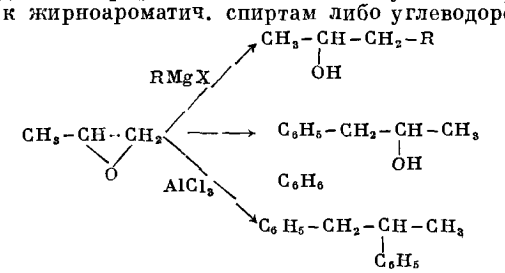
Галогеноводороды и галогенангидриды карбоновых к-т реагируют с П. о. с образованием соответствующих галогенгидринов пропиленгликоля или их ацильных производных:



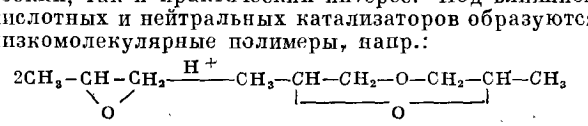
При действии бисульфита натрия П. о. образует соль β-оксипропан-сульфокислоты, а обработка П. о. роданидом щелочного металла или тиомочевиной приводит к пропиленсульфиду:



П. о. конденсируется с магнийорганич. соединениями с образованием вторичных спиртов; реакция Фриделя — Крафтса в зависимости от условий приводит к жирноароматич. спиртам либо углеводородам:

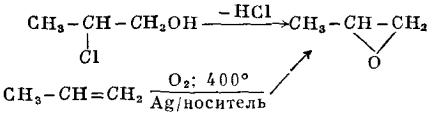


Восстановление П. о. приводит к изопропиловому спирту. Широко изучены процессы изомеризации и полимеризации П. о., представляющие как теоретический, так и практический интерес. Под влиянием кислотных и нейтральных катализаторов образуются низкомолекулярные полимеры, напр.:



Основания катализируют образование линейных макромолекул из ста и более звеньев. Изомеризация П. о. в аллиловый спирт, пропионовый альдегид и ацетон происходит в зависимости от условий, с преимущественным образованием любого из них. Так, смешанный катализатор из окиси хрома, хлористого кадмия и нек-рого количества окиси кадмия при 300° способствует образованию главным образом пропионового альдегида, выход к-рого при надлежащей объемной скорости может быть доведен до 97—98% [П. Г. Сергеев]. Ортофосфат лития смещает равновесие изомеризации в сторону образования аллилового спирта (80%) с примесью пропионового альдегида. При 500° над пемзой наиболее полно П. о. изомеризуется в ацетон.

Основными методами синтеза П. о. являются дегидрохлорирование пропиленхлоргидринов, а также прямое окисление пропилена



П. о. применяют в качестве фумиганта, полупродукта для синтеза растворителей, смазочных материалов и гидрожидкостей. П. о. является также мономером синтеза полиоксипропилена и его блоксополимера с окисью этилена, используемого как эмульгатор.

Лит.: Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961.

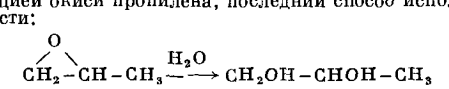
Л. С. Герман.

ПРОПИЛЕНГЛИКОЛИ (пропандиолы) $C_3H_6(OH)_2$, мол. в. 76,10—двухатомные спирты алифатич. ряда. Известны 2 изомерных П. Нек-рые физич. свойства приведены в таблице.

Изомер	Т. пл., °С	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}
1,2-пропиленгликоль $CH_2OH-CHOH-CH_3$, рацемат	—50	187,4/760 104/32; 86/12	1,0364	1,4323
1,3-пропиленгликоль $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$	—32	214,2/760; 108/11	1,0547	1,4392

Оба П.— бесцветные густые жидкости без запаха, обладающие сладким вкусом, смешиваются с водой и спиртом, плохо растворимы в эфире, петролейном эфире, бензоле. П. проявляют все химич. свойства *гликолей*; они образуют гликоляты, галогенгидрины, сложные эфиры и т. д.

1,2-пропиленгликоль. Рацемат получают гидролизом диацетата $CH_2(OCOCH_3)CH(OCOCH_3)CH_3$, а также 1,2-дибром- или дихлорпропана, гидратацией аллилового спирта (10% HCl, 100°), нагреванием глицерина с едким натром, восстановлением ацетола или эфиров молочной к-ты, гидратацией окиси пропилена; последний способ используется в пром-сти:



Правовращающий изомер получают из правовращающей окиси пропилена при обработке ее муравьиной к-той или при гидрировании над никелем левовращающего 3-иод-1,2-пропиленгликоля, $[\alpha]_D^{18}=+13,11$ (в воде). Левовращающий изомер синтезируют из левовращающей окиси пропилена при обработке ее муравьиной к-той и при восстановлении левовращающего эфира молочной к-ты, $[\alpha]_D^{18}=-8,97$ (в воде).

П. при окислении дает молочную к-ту:

$$CH_3-CHOH-CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3-CHOH-COOH$$

П. используют как компонент гидравлических жидкостей, как растворитель для смол, эфирных масел и др., для приготовления нек-рых лекарственных и косметических препаратов. Гигроскопические свойства П. позволяют применять его как увлажнитель (напр., табака). Ограниченно используют П. в пищевой пром-сти как консервирующее вещество; реже он используется как смазочное средство специального назначения. В форме низкомолекулярных эфиров П. служит для пластификации поливинилхлорида и поливинилацетата. Главная масса П. используется в производстве нек-рых синтетич. смол, полиэфирных, эпоксидных, полиуретановых пенопластов и др.

1,3-пропиленгликоль. Получают гидролизом диацетата $CH_3OCOCH_3CH_2CH_2OCOCH_3$, обработкой γ, γ'-диоксидипропилового эфира бромистоводородной к-той, бактериальным брожением глицерина; используют для получения нек-рых полиэфиров.

Водный р-р П. при обработке разбавленной серной кислотой и $KMnO_4$ с последующим добавлением 5%-ного $CuSO_4$ дает светло-голубой осадок (в отличие от глицерина).

Лит.: Curme G. O., Johnston F., Glycols, N. Y., 1952. *Э. Е. Нифантьев.*

ПРОПИЛНИТРИТ (пропиловый эфир азотистой к-ты) C_3H_7ONO, мол. в. 89,09—бесцветная жидкость, известны два изомера П.: *н*-пропилнитрит и изопропилнитрит:

Изомер	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
н-C_3H_7ONO	57	0,8861	1,3604
изо-C_3H_7ONO	45	0,844	—

Оба изомера хорошо растворимы в органич. растворителях, нерастворимы в воде; легко гидролизуются с образованием HNO_2 и соответствующего спирта:

$$C_3H_7ONO+H_2O \longrightarrow C_3H_7OH+HNO_2$$

П. получают способами, общими для синтеза алкилнитритов, напр. нитрозированием пропилового (изопропилового) спирта при 0° и др. *В. Н. Фросин.*

ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ (пропанол, 1-оксипропан, этилкарбинол) $CH_3CH_2CH_2OH$, мол. в. 60,09—бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом; т. пл. —127°, т. кип. 97,2°; d_4^{20} 0,8044; n_D^{20} 1,3854; $t_{крит.}$ 264°, $p_{крит.}$ 49,9 *ат*; уд. теплоемкость *кал/г·град*: 0,526 (0°), 0,586 (25°); теплота испарения 11,5 *ккал/моль*, теплота сгорания (жидк.) 482,15 *ккал/моль* (25°); вязкость 0,0229 *пуаз* (20°), поверхностное натяжение 23,80 *дин/см* (20°), т. всп. 32,3°; смешивается с водой, спиртом, эфиром, бензолом. П. с. образует азеотропные смеси:

Второй компонент азеотропа	Пропиловый спирт, %	Т. кип., °С
Вода	71,7	87,72
Пропилацетат	50	94,7
Бензол	16,9	77,12
Толуол	52,5	92,35
Гексан	4	65,65
Четыреххлористый углерод	11,5	73,1

Идентифицируют П. с. по 3-нитрофталату, т. пл. 145°, и 3,5-динитробензоату, т. пл. 74°. П. с. входит в состав сивушного масла, из к-рого его и выделяют. Получают биохимич. и синтетич. различными методами. П. с. используют как сырье для получения пропионового альдегида и нек-рых фармацевтич. препаратов. *Э. Е. Нифантьев.*

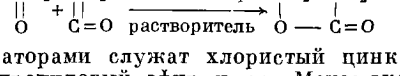
β-ПРОПИОЛАКТОН (внутренний циклич. эфир β-оксипропионовой к-ты) $C_3H_4O_2$, мол. в. 72,0—бесцветная жидкость с резким запахом; т. пл.—33°; т. кип. 155°/760 *мм*, 49—51°/10 *мм*, 37—40°/4 *мм*; $d_4^{20} \approx 1,149$; $n_D^{20} \approx 1,410$; растворимость в воде 37 об.% (25°); давление пара 3,4 *мм* рт. ст. (25°); взрывоопасные концентрации с воздухом выше 2 об. %.

В чистом виде П. хорошо сохраняется при темп-рах от —20° до —30° в запаянных сосудах из пластич. масс и нейтрального стекла; при 4° хранится в течение трех лет; при 54° происходит полимеризация в течение недели.

В воде П. быстро гидролизуется; скорость гидролиза зависит от темп-ры. Полный распад П. при концентрации 4000 *мг/л* происходит при 37° за 2 часа. Соли, амины и меркаптаны замедляют гидролиз, белок его ускоряет. Основным продуктом гидролиза П. является гидракриловая к-та.

П. легко реагирует с аминогруппами, карбоксильными, сульфгидрильными и гидроксильными группами белков, а также с аминами, спиртами и другими веществами, содержащими подвижный атом водорода. При этом происходит раскрытие лактонного кольца по алкильной или ацильной кислородной связи. Неорганич. соли, кислоты и щелочи катализируют полимеризацию жидкого П.

П. получают из формальдегида и кетена в среде эфира или ацетона:



Катализаторами служат хлористый цинк, борная кислота, пропиловый эфир и др. Менее экономично получение П. из серебряной соли β-иодпропионовой кислоты.

Концентрации паров П. выше 0,05 *мг/л* оказывают токсич. действие на человека и животных (слезотечение). Продукты гидролиза в 7—10 раз менее токсичны, чем сам П. Определение субтоксич. доз П. в воздухе основано на появлении синего окрашивания в результате алкилирования гамма- (*п*-нитробензил)-пиридина, адсорбированного на силикагеле. Количество П. в жидкостях определяют титрованием тиосульфатом натрия.

Растворы и пары П. обладают обеззараживающим действием в отношении различных микроорганизмов. Стерилизующие концентрации жидкого П. в отношении вегетативных форм 0,2—0,3%, споровых — 0,5—0,7% (вес/объем), а паров П.—2—4 *мг/л* (при относительной влажности выше 70%, темп-ре 25—26° и экспозиции 2 часа). П. применяют в медицине для стерилизации многих биологич. жидкостей и препаратов (кровь, вакцины, ферменты, питательные среды и трансплантаты), а также в качестве фумиганта при дезинфекции.

Лит.: Бажинов А. Г., Каморский Н. М., Ж. микробиол. эпидемиол. и иммунобиологии, 1960, № 7, 26; Иоффе И. С., Осипян В. Т., Воен.-мед. ж., 1961, № 6, 52; Катунина В. И., Мазурова Л. П., Тр. Центр. н.-и. дезинфекционного ин-та, 1961, № 14, 114; Chem. Engng, 1958, 65, №7, 74; Gresham T. L. [e.a.], J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, № 3, 999; Hartman F. W., Lo Grippo G. A., J. Amer. Med. Assoc., 1957, 164, № 3, 258; Lo Grippo G. A., Angiology, 1961, 12, № 2, 80; Sterne M., Batty J., J. Pathol. and Bacteriol., 1961, 81, № 1, 239. *А. Г. Бажинов.*

ПРОПИОЛОВАЯ КИСЛОТА (ацетиленкарбоновая, пропаргиловая, пропиновая кислота) $CH{\equiv}C-COOH$, мол. в. 70,04, т. пл. 18°, т. кип. 83—84°/50 *мм*, 102°/200 *мм*, d_4^{20} 1,1380; n_D^{20} 1,43064. П. к. значительно более сильная к-та, чем предельные или акриловые к-ты (p_k =1,84). П. к. восстанавливается амальгамой натрия до пропионовой к-ты; функциональные производные ее могут быть получены обычными методами; присоединяет галогеноводороды против правила Мар-

ковникова с образованием β-галогенакриловых к-т:

$$CH \equiv C-COOK + HBr \longrightarrow CHBr=CH-COOH$$

Калиевая соль разлагается при кипячении ее водных р-ров с выделением ацетилена:

$$2\,CH \equiv C-COOH + H_2O \longrightarrow 2\,CH \equiv CH + K_2CO_3 + CO_2$$

Восстановление эфиров П. к. цинком в спиртовом р-ре HCl приводит к эфирам пропаргилового спирта:

$$CH \equiv C-COOC_2H_5 \xrightarrow{H} CH \equiv C-CH_2OC_2H_5$$

П. к. может быть получена с помощью магнийорганич. соединений из ацетилена:

$$CH \equiv CH + RMgX \longrightarrow CH \equiv CMgX + RH$$

$$CH \equiv CMgX + CO_2 \xrightarrow{(HCl)} CH \equiv C-COOH$$

или через натриевое производное ацетилена:

$$CH \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH \equiv CNa \xrightarrow{CO_2} CH \equiv C-COONa$$

П. к. образуется при действии калиевой щелочи на дибромянтарную к-ту в спирте:

$$KOOCCHBrCHBrCOOK \xrightarrow{3KOH} CH \equiv CCOOK + K_2CO_3 + 2KBr\,2H_2O$$

Н. А. Несмеянов.

ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА (пропановая кислота) CH_3CH_2COOH, мол. в. 74,08 — жидкость; т. пл. —22,4°; т. кип. 141,1°; d_4^{20} 0,992; n_D^{20} 1,3874; константа диссоциации $K = 1{,}34 \cdot 10^{-5}$(25°); растворима в воде, спирте, эфире, из воды может быть высолена хлористым кальцием. Эфиры и соли П. к. наз. пропионатами (напр., метилпропионат, бутилпропионат и т. д., или пропионат натрия и т. д.). П. к. образуется при брожении углеводов, вызываемом несколькими видами бактерий.

П. к. и ее функциональные производные могут быть получены всеми общими для *карбоновых кислот* способами. В пром-сти П. к. получают либо по Реппе из этилена и окиси углерода (200 *ат* и ~ 270°) в присутствии $Ni(CO)_4$ и воды:

$$CH_2=CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

либо окислением *н*-пропилового спирта, к-рый сначала окисляют над медным катализатором до альдегида, а последний — до П. к. над ацетатом или пропионатом кобальта:

$$C_3H_7OH \xrightarrow{O_2} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{O_2} CH_3CH_2COOH$$

Предложен также синтез из спирта и CO в присутствии BF_3 (~350 *ат* и ~180—350°). П. к. и ее производные находят довольно широкое применение. Из пропионового ангидрида и целлюлозы получают т. н. пропионат целлюлозы — термопластич. материал, имеющий нек-рые преимущества перед ацетатом целлюлозы.

В табл. приведены свойства нек-рых эфиров П. к. В качестве душистых веществ применяют бензилпропионат, имеющий фруктовый запах, а также фенилэтилпропионат, обладающий запахом с оттенком розы. Как душистые вещества применяют также пропионаты терпеновых спиртов — гераниола и линалоола (запах розы).

Эфир	Мол. вес	Т. кип., °C	n_D^{20}	d_4^{20}
Метиловый	88,12	79,85	1,3775	0,9150
Этиловый	102,14	99,1	1,3847	0,8917
н-Пропиловый	116,16	123,4	1,3935	0,883
изо-Пропиловый	116,16	111,3	1,3872	0,866
н-Бутиловый	130,18	145,4	1,4010	0,8750
изо-Бутиловый	130,18	136,8	1,3988	0,8687
н-Амиловый	144,21	164,6	1,4096[а]	0,8761[а]
Бензиловый	164,20	220	1,4990	1,036[б]
β-Фенилэтиловый	178,22	238	1,496	1,014[в]

[а] $-d_{15}^{15}$, [б] $-d_5^5$, [в] d_{25}^{25}.

Амилпропионат применяют в качестве высококипящего растворителя для нитроцеллюлозы, а фенилпропионат как пластификатор для ацетата целлюлозы. Некоторые соли П. к. являются фунгисидами.

Ниже приведены производные П. к., к-рые могут быть применены для идентификации и др. целей:

Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}
Ангидрид	—45	167	1,012
Хлорангидрид	—94	80	1,065
Амид	81,3	213	1,042
Анилид	105—106	—	—

Н. А. Несмеянов, В. М. Дащунин.

ПРОПИОНОВЫЙ АЛЬДЕГИД (пропаналь) C_2H_5CHO, мол. вес 58,08 — бесцветная жидкость с характерным запахом, т. пл.—81°, т. кип. 48,8°; d_4^{20} 0,8066°; n_D^{20} 1,36356, растворим в воде (44,1 *г* в 100 *г* при 25°), смешивается со спиртом, эфиром, образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 47,8°, 98,1 вес % П. а.), CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CS_2. В 100 *г* П.а. растворяется 15 *г* воды (25°). П. а. обладает всеми свойствами алифатич. альдегидов; производные П.: 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 156°; оксим, т. пл. 40.° П. а. обычно получают окислением *н*-пропилового спирта бихроматом калия в кислой (H_2SO_4) среде, а также оксосинтезом (из C_2H_4, CO и H_2 при 150—200° и 150 *ат* в присутствии Co, Th, Mo-катализатора), дегидрированием *н*-пропилового спирта и окислением пропан-бутановой фракции кислородом воздуха. П. а. находит применение как полупродукт.

В. Н. Фросин.

ПРОПИОФЕНОН (пропионилбензол, этилфенилкетон) $C_6H_5—CO—C_2H_5$, мол. в. 134,17 — бесцветные кристаллы; т. пл. 19—20°; т. кип. 217,7°/760 *мм*, 92,5—94,5°/11 *мм*, 75°/3 *мм*, d_4^{20} 1,0120; n_D^{20} 1,5270; нерастворим в воде, растворим в спирте и эфире. Производные П.: оксим, т. пл. 53—54°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187—9°. П. получают из CH_3CH_2COCl и бензола в присутствии $AlCl_3$. Нек-рые замещенные П. в небольших количествах образуются при распаде лигнина.

В. Н. Фросин.

ПРОСЕИВАНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ — разделение сыпучих материалов на фракции. При просеивании (П.), или грохочении, через одно или несколько сит (грохотов) достигается разделение по крупности, а при классификации (К.), или сепарации,— по скорости витания частиц (установившейся скорости осаждения в покоящейся среде). В случае однородных по плотности частиц одинаковой формы классификатор разделяет материал по крупности. Задачи П. и К.— получение продукта заданного гранулометрического (зернового) состава. Основными характеристиками П. и К. являются: граница разделения (размер частиц, по к-рому производится разделение) δ (*мм*); дисперсность продуктов разделения, задаваемая остатком *R* (вес. %) на контрольном сите; производительность *G* (*т/час*) по исходному материалу и готовому продукту; эффективность (кпд) η разделения, выражаемая отношением веса полученной тонкой фракции к ее весу в исходном материале:

$$\eta = \frac{G_m}{G_u} \cdot \frac{100 - R_m}{100 - R_u} \cdot 100\%$$

где индексы *u*, *m* относятся соответственно к исходному материалу и к готовому продукту.

Область промышленного применения П.— получение продуктов крупностью от 250 до 0,25 *мм*, а К.— от 2 до 0,005 *мм*. Рабочей поверхностью при П. служат колосниковые решетки (получение фракций крупнее 80 *мм*), металлич. перфорированные листы — решета (фракции 80—10 *мм*) и сита (фракции мельче 10 *мм*) (см. *Ситовый анализ*); сита бывают проволочные или тканные из различных материалов (металлы, сплавы, натуральные и синтетич. волокна и др.). Рабочие поверхности характеризуются минимальным размером отверстий (щелей), суммарной площадью проходного сечения отверстий S_0 и коэфф. живого сечения K_0 и плотности K_n:

$$K_0 = (S_0/S)\cdot 100\%$$

$$K_n = (100 - K_0)\,\%$$

где S — общая площадь рабочей поверхности.

На процесс П. влияют физико-химич. свойства исходного материала (плотность, влажность, форма зерен, склонность к адгезии и др.), его крупность, отношение поперечника зерна к ширине отверстия, форма отверстий, рабочая среда (сухое или мокрое П.), значения коэфф. живого сечения и плотности, скорость перемещения материала по поверхности сита, толщина слоя материала, кинематика и конструктивные особенности грохота.

При сухом П. повышенная влажность материала или наличие в нем глины и других комкующих примесей снижает эффективность П. Мокрое П., если оно допускается требованиями технологии и экономики, производительнее, чем сухое, и позволяет резко снизить пылевыделение и улучшить санитарные условия обслуживания. Наклон рабочих поверхностей способствует быстрому удалению грубой (надситовой) фракции, но уменьшает площадь проекции отверстий на горизонтальную плоскость. Минимальный размер отверстий берется, как правило, на 20—30% больше максимального диаметра зерна в подситовом продукте. От наклона сит зависит также скорость движения зерен по рабочей поверхности.

При слишком большой скорости зерна проскакивают над отверстиями, не проходя сквозь них. Рациональное значение скорости определяется экспериментально. Эффективность П. и производительность сит зависят также от толщины слоя материала. При чрезмерной

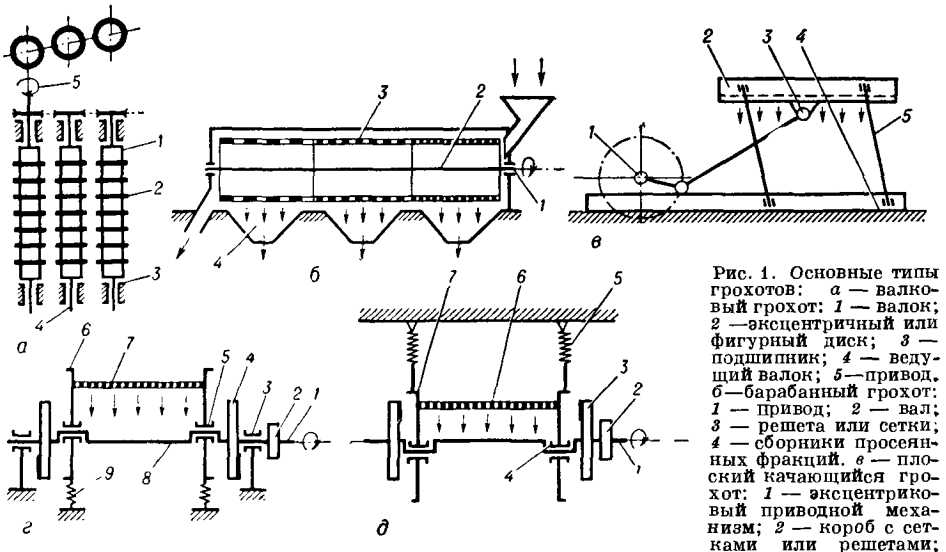


Рис. 1. Основные типы грохотов: *а* — валковый грохот: *1* — валок; *2* — эксцентричный или фигурный диск; *3* — подшипник; *4* — ведущий валок; *5* — привод. *б* — барабанный грохот: *1* — привод; *2* — вал; *3* — решета или сетки; *4* — сборники просеянных фракций. *в* — плоский качающийся грохот: *1* — эксцентриковый приводной механизм; *2* — короб с сетками или решетами; *3* — шарнирное соединение шатуна с коробом; *4* — рама; *5* — наклонная упругая опора. *г* — эксцентриковый грохот: *1* — привод; *2* — приводной шкив; *3* — опорный подшипник; *4* — маховик с контргрузом; *5* — подшипник короба; *6* — короб; *7* — сито; *8* — эксцентриковый вал; *9* — пружина. *д* — вибрационный самоцентрирующийся грохот с круговыми колебаниями: *1* — эксцентриковый вал; *2* — приводной шкив; *3* — маховик с контргрузом; *4* — подшипник; *5* — пружинная подвеска; *6* — сито; *7* — наклонно подвешенный короб. Дебалансные массы и короб автоматически уравновешиваются.

Основные технические характеристики нек-рых отечественных грохотов

Тип грохота	Производительность, *т/час*	Мощность двигателя, *квт*	Габаритные размеры, *м*			Общий вес, *т*	Основная область применения
			длина	ширина	высота		
Валковый	250—600	8—12	2,5—3,7	2,1—2,6	1,8—2,1	4—7	Предварительное грохочение кусковых материалов с выделением из них крупных классов (от 50 до 150 *мм*)
Барабанный	40—125	4,5—32	3,6—8,8	2,3—3,7	1,7—3,9	5—27	Сухое грохочение кусковых материалов крупностью до 400 *мм*; мокрое — до 150 *мм*
Плоский качающийся	15—350	1—11	2,3—7,4	0,9—3,6	1,1—2,4	0,6—10	Грохочение и обезвоживание мелкокусковых (до 25 *мм*) и крупнокусковых (до 300 *мм*) материалов и шлама
Эксцентриковый . . .	13—500	0,6—11	1—5	0,7—3,4	0,3—3	0,2—5	Грохочение материалов крупностью до 300 *мм*
Вибрационный	30—400	4—10	2—8,2	1,7—3	0,7—2	0,4—11	Грохочение и обезвоживание мелко-, средне- и крупнокусковых материалов (до 200 *мм*)

толщине слоя не происходит необходимого расслоения зерен, затрудняется доступ тонкой фракции к ситу и эффективность резко снижается, а при слишком тонком слое уменьшается не только производительность сита, но и эффективность П. Рациональные значения производительности, определяющие толщину слоя, принимаются по данным каталогов, либо подбираются экспериментально.

В зависимости от вида исходного материала, его крупности и требуемой дисперсности продукта применяются различные типы и конструкции грохотов (см. рис. 1 и таблицу).

Неподвижные колосниковые грохоты, используемые для крупного грохочения, отличаются простотой устройства, но низкой эффективностью. Валковые и барабанные грохоты характеризуются большей эффективностью, но из-за значительной металло- и энергоемкости во многих случаях вытесняются плоскими грохотами. Из последних наилучшее качество П. обеспечивают вибрационные грохоты, характеризующиеся простотой устройства, малой энергоемкостью; они пригодны для П. мелкозернистых материалов, склонных к агрегированию и слеживанию.

Производительность барабанного (цилиндрич.) грохота по исходному материалу может быть приближенно рассчитана по ф-ле: $G_п = 720\ \chi\gamma n \sqrt{R^3 h^3}\ \mathrm{tg}(2\alpha)$ *т/час*, где χ — коэфф. разрыхления ($\chi = 0{,}6—0{,}8$); γ — плотность материала, *т/м*^{3}; n — число *об/мин* грохота ($n = 8/\sqrt{R} — 14/\sqrt{R}$); α — угол наклона оси барабана к горизонту; R — радиус барабана; h — толщина слоя материала в барабане, *м* ($h \leqslant 2d$, где d — размер наибольшего куска). Производительность плоского качающегося грохота: $G_п = 3600\chi\gamma Bhv$ *т/час*, где B — ширина сита, *м*; v — средняя скорость перемещения материала по ситу, *м/сек*. Для быстроходных качающихся грохотов $v = 0{,}1—0{,}2$ *м/сек*. Производительность эксцентриковых и вибрационных грохотов с круговыми качаниями короба:

$$G_п = Sq\gamma Klmsop\ \text{т/час}$$

где S — рабочая поверхность сита, *м*^{2}; q — средняя удельная производительность, *м*^{3}*/час·м*^{2} (от 2 до 65 при размерах отверстий от 16 до 100 *мм*); K, l, m, s, o, p — безразмерные коэффициенты. Зависимость между производительностью сита и эффективностью П. характеризуется след. приближенным выражением:

$$G_п = C \sqrt[m]{(1-\eta)/\eta}$$

где C — коэфф. пропорциональности.

П. мелких материалов (частицы мельче 0,5 *мм*) затруднено из-за возможности перелета мелких зерен через отверстия и закупорки последних; для разделения таких материалов предпочтительна мокрая или сухая (воздушная) К.

Основные факторы, влияющие на процесс К.: плотность разделяемого материала γ, *т/м*^{3}; плотность γ_c, *т/м*^{3} и вязкость μ *пуаз* рабочей среды; схема и размеры классификатора; расход Q и скорость вращения рабочей среды, начальные положение и скорость частиц в зоне разделения. Значительное влияние на движение частиц могут оказывать также различия в их форме, возможное вращение вокруг собственной оси, электризация (в воздушных классификаторах), взаимодействие частиц друг с другом и стенками (стесненность движения). Вследствие пульсаций скоростей в потоке процесс К. носит вероятностный характер, идеально точное разделение невозможно; размер d наибольшей частицы в тонком продукте (содержание частиц крупнее d составляет 0,1 вес. %) примерно равен удвоенной границе разделения. Расчет классификаторов производится в основном с помощью эмпирич. соотношений.

Для мокрой К. широко используют т. наз. механич. и гидравлич. классификаторы; гидроциклоны диаметром от 0,5 *м* до 5 *мм* (в батареях — для получения очень тонких продуктов); в ряде случаев для этих целей пользуются центрифугами периодич. и непрерывного действия. Воздушные классификаторы подразделяются на проходные и циркуляционные; первые обычно имеют только зону разделения; вторые — вентилятор, зону разделения и зону

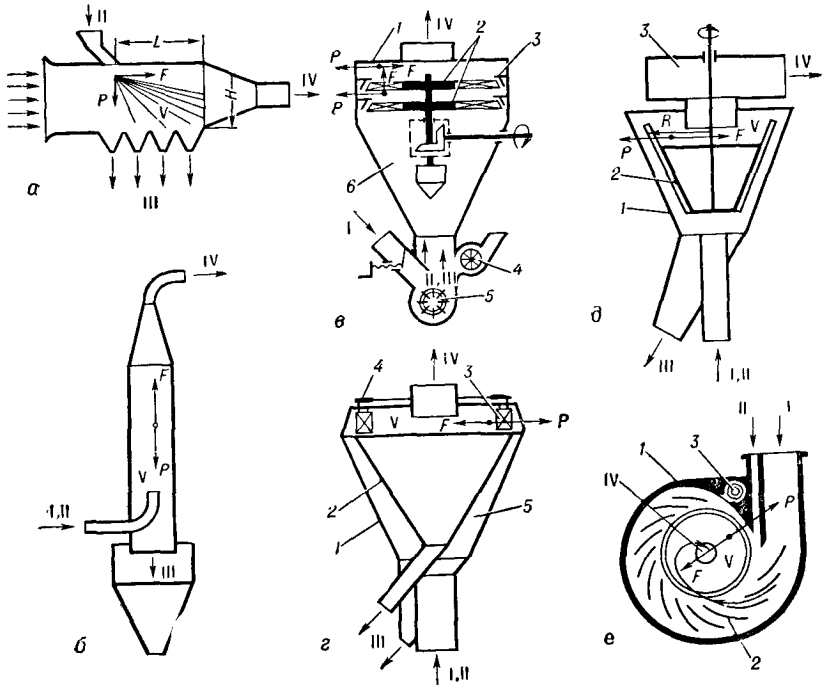


Рис. 2. Проходные воздушные классификаторы (*I* — воздух; *II* — разделяемый материал; *III* — грубый продукт; *IV* — воздух с тонким продуктом; *V* — основная зона разделения): Гравитационные: *а* — горизонтально-поточный (крупные частицы за время перемещения с воздухом успевают осесть на дно); *б*—вертикально-поточный. Центробежные: *в* — турбинный: *1* — корпус; *2* — турбинки с радиальными лопатками; *3* — отбойные тарелки; *4* — питатель; *5* — ротор мельницы; *6*—гравитационная зона предварительного разделения (крупные частицы отжимаются к стенке кожуха и ссыпаются по ней вниз); *г* — противоточный с поворотным лопаточным аппаратом: *1* — наружный кожух; *2* — внутренний кожух; *3* — направляющие лопатки; *4* — регулировочное кольцо для изменения угла поворота лопаток; *5* — гравитационная зона предварительного разделения (воздушному потоку придается вращение установкой лопаток под углом к их радиальному положению. В зоне V воздух вращается и одновременно перемещается к оси); *д*—противоточный роторный с вертикальной осью вращения (отбойно-вихревой): *1* — кожух; *2* — ротор с лопатками; *3* — улитка (лопатки расположены равномерно по окружности вдоль образующих конической корзины ротора); *е*—спирально-вихревой противоточный с поворотным лопаточным аппаратом: *1* — кожух; *2*—регулируемые направляющие лопатки; *3* — шнек для вывода грубого продукта. Зона V — в виде цилиндра малой высоты с вращающимися торцевыми стенками. Разделяемый материал засыпается на лопатки. Мелочь выносится с воздухом, крупный материал поджимается к лопаткам, переносится по ним вихрем и очищенный от мелочи доводится до шнека *3*.

высадки тонкого продукта, встроенные в общий кожух.

Разделение в классификаторе определяется действием силы P, стремящейся сместить частицу из зоны разделения к выходу в грубый продукт, и силы F увлечения частицы потоком к выходу в тонкий продукт. Сила P пропорциональна кубу размера частицы, F — размеру в степени от 1 до 2. Для крупных тяжелых частиц действие P превалирует и они выносятся в грубый продукт. Мелкие (легкие) частицы, для к-рых преобладает действие F, попадают в тонкий продукт К.

По виду высаживающей силы P различают классификаторы гравитационные (P — сила тяжести) и центробежные; по взаимному направлению сил P и F — противоточные и поперечно-поточные (рис. 2, 3).

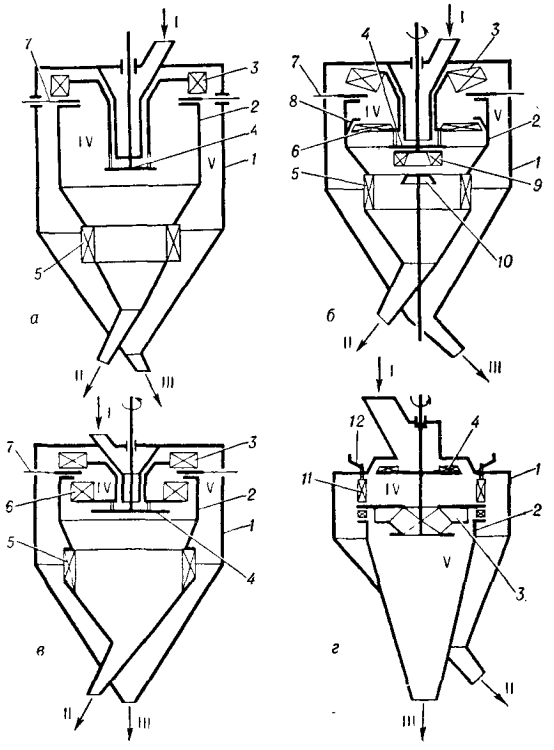


Рис. 3. Циркуляционные воздушные классификаторы: *а* — инерционный; *б* — турбинный; *в* — противоточный роторный; *г* — спирально-вихревой, с направляющим лопаточным аппаратом; *I* — разделяемый материал; *II* — грубый продукт; *III* — тонкий продукт; *IV* — основная зона разделения; *V* — зона высадки тонкого продукта; *1* — наружный кожух; *2* — внутренний кожух; 3 — вентиляторная крыльчатка; *4* — разбрасывающий диск; *5* — жалюзи; *6* — разделительная крыльчатка; *7* — регулировочная диафрагма; *8* — отбойная тарелка; *9* — крыльчатка для дополнительного вращения воздуха; *10* — шибер нижней крыльчатки; *11* — направляющие лопатки; *12* — устройство для регулирования угла поворота лопаток. Поток воздуха проходит, вращаясь, от крыльчатки *3* через зону высадки V, затем — основную зону разделения IV и возвращается к крыльчатке *3*. Разделяемый материал разбрасывается с диска *4*, подхватывается воздухом и классифицируется. Крупные частицы отжимаются к стенке внутреннего кожуха (схемы *а*, *б*, *в*), ссыпаются по ней вниз и дополнительно очищаются от мелочи при проходе мимо жалюзей *5*. Мелочь высаживается к стенке наружного кожуха (внутреннего — в схеме *г*) и ссыпается по стенке вниз.

Противоточная схема обеспечивает более четкую К. В большинстве конструкций сочетаются обе схемы с преобладающим влиянием одной из них. По способу приведения рабочей среды во вращение различают центробежные зоны разделения с поворотным направляющим аппаратом и роторные.

Гравитационные классификаторы служат для получения продуктов с размером наибольших частиц от 1 до 0,2 *мм*; исключение составляет вертикально-поточный классификатор периодич. действия, используемый, как правило, для дисперсионного анализа более тонких материалов (диаметр наибольших частиц 0,25—0,01 *мм*). Дисперсность продуктов, получаемых при помощи центробежных классификаторов, находится в пределах: от остатка 50% на сите 88 *мк*, $R_{88}=50\%$ (противоточный с поворотным лопаточным аппаратом), до размера наибольшей частицы 5 *мк* (спирально-вихревой). Производительность проходных центробежных классификаторов составляет от килограммов до 20 *т/час*, циркуляционных — до 80 *т/час* по готовому тонкому продукту. Скорость движения рабочей среды U *м/сек* в гравитационных классификаторах ориентировочно выбирается по необходимой величине границы разделения, свойствам материала и среды. Для горизонтально-поточного классификатора:

$$U \approx (L/H)\,W \ \text{м/сек}$$

где L — длина участка от места подачи исходного материала до выхода потока из зоны К., *м*; H — высота осаждения, *м*; W — установившаяся скорость осаждения частицы граничного размера δ *мм* в покоящейся среде, *м/сек*, определяемая, напр., по методике П. В. Лященко.

Расход воздуха через проходной классификатор $Q=G_m/C$ *м³/час*, где C — допустимая концентрация по тонкому продукту, *т/т*. При работе на холодном воздухе $C\approx(3-5)\cdot10^{-4}$ ($C>3\cdot10^{-4}$ принимается в случае получения продукта с $R_{88}>5\%$).

Дисперсность тонкого продукта в центробежных проходных классификаторах регулируется изменением угла поворота лопаток неподвижного лопаточного аппарата или числа оборотов ротора.

Для предварительного выбора параметров могут служить ф-лы, определяющие границу разделения в классификаторе. Применительно к противоточным классификаторам ф-ла для подсчета границы разделения следует непосредственно из равенства $F=P$.

В центробежно-противоточных классификаторах с поворотным лопаточным аппаратом расчетная граница разделения

$$\delta=\begin{cases} 6{,}4\cdot10^3\, r\,(\mu H/\gamma Q)^{1/2}\operatorname{ctg}\alpha & 0<Re<4 \\ 6{,}0\cdot10^3\, r\,[\mu\gamma_c H(\operatorname{ctg}^4\alpha)]/\gamma^2 Q]^{1/3} & 4<Re<1000 \end{cases} \quad \text{при}$$

В роторных классификаторах

$$\delta=\begin{cases} 2{,}7\,(\mu Q/\gamma H)^{1/2}(1/r\varkappa n) & 0<Re<4 \\ 0{,}19\,[\mu\gamma_c/\gamma^2 r^5(\varkappa n)^4]^{1/3}Q/H & 4<Re<1000 \end{cases} \quad \text{при}$$

здесь $Re=4{,}43\cdot10^{-4}\gamma_c Q\delta/\mu rH$ — критерий Рейнольдса; H — высота лопаток, *м*; r — радиус окружности по внутренним кромкам лопаток, *м*; α — угол между радиусом и лопаткой; $\varkappa$ — коэфф., учитывающий отставание воздуха от лопаток ротора; n — скорость вращения ротора, *об/мин*.

Подобие процесса в роторных классификаторах определяется критериями Рейнольдса для потока $Re_n=3{,}54\gamma_c Q/\mu D$ и Струхаля $St=0{,}0212\cdot Q/D^3n$, где D — диаметр классификатора, *м*; отношением γ_c/γ и гранулометрич. составом исходного материала (зависимостью процентного содержания фракций от d/δ). Постоянство Re_n и St при неизменности μ, γ_c и γ обеспечивается выполнением следующих условий перехода от одного роторного классификатора к другому геометрически подобному: $D_2=AD_1$, $Q_2=AQ_1$ и $n_2=n_1/A^2$.

Дисперсность продуктов в циркуляционных классификаторах регулируется гл. обр. перекрытием диафрагмы, изменением положения и количества лопаток разделительной крыльчатки; в спирально-вихревом — регулирование производится изменением угла отклонения направляющих лопаток из радиального положения.

Лит.: Андреев С. Е., Зверевич В. В., Перов В. А., Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых, М., 1961; Бокштейн С. Я., Моргулис М. Л., Оборудование для промышленности строительных материалов, 1964, № 2 (ВНИИСТРОММАШ); Обогатительное оборудование. Каталог-справочник, М., 1961; Koren W. A., Industr. and Engng. Chem., 1938, 30, № 8; Левенсон Л. Б.,

Цигельный П. М., Дробильно-сортировочные машины и установки для переработки каменных материалов, М., 1952; Kayser W., Zement—Kalk—Gips, 1962, H. 11; Лященко П. В., Гравитационные методы обогащения, 2 изд., М.—Л., 1940; Нормы расчета и проектирования пылеприготовительных установок, под ред. М. Л. Кисельгофа и Н. В. Соколова, М.—Л., 1958; Олевский В. А., Конструкции и расчеты грохотов, М., 1955; его же, Конструкции и расчет механических классификаторов и гидроциклонов, М., 1960; Поваров А. И., Гидроциклоны, [М.], 1961; Ромадин В. П., Пылеприготовление, М.—Л., 1953; Рыбин В. Р., Бокштейн С. Я., в кн.: Сборник трудов Всес. н.-и. ин-та новых строительных материалов, вып. 3, М., 1960 (ВНИИНСМ); Соколов В. И., Современные промышленные центрифуги, М., 1961; Таггарт А. Ф., Справочник по обогащению полезных ископаемых, пер. с англ., т. 2, М., 1950; его же, Основы обогащения руд, пер. с англ., М., 1958; Романков Н. Г., Яблонский П. А., Хим. пром-сть, 1956, № 5.

М. Л. Моргулис, С. Я. Бокштейн.

ПРОСТЕТИЧЕСКАЯ ГРУППА — небелковый компонент, входящий в состав сложного белка (протеида). П. г. различных протеидов имеют разную химич. природу, начиная от простых неорганич. веществ, напр. ионов металла, и кончая сложными органич. соединениями. Так, П. г. фосфопротеидов является фосфорная к-та, соединенная сложноэфирной связью с оксигруппой остатка аминокислоты серина или треонина, входящих в состав полипептидной цепи белковой молекулы; П. г. гемопротеидов являются различные железопорфирины, напр. железопротопорфирин в цитохромах группы В и гемоглобине. Различные по природе П. г. входят в состав многих белков ферментов, являясь составной частью активного центра последних.

Иногда к П. г. относят *нуклеиновые кислоты*, входящие в состав *нуклеопротеидов*, и мукополисахариды, входящие в состав глюкопротеидов. Такое широкое понимание термина П. г., по-видимому, не оправдано. Нуклеиновые к-ты и мукополисахариды сами являются высокомолекулярными полимерами и их уд. вес в количественном составе соответствующих комплексов зачастую не уступает уд. весу белкового компонента, так что понятие «П. г.» к ним вряд ли приложимо. В связи с этим некоторые авторы относят к П. г. лишь низкомолекулярные небелковые компоненты сложных белков. В энзимологии принято проводить различие между коферментами, связь к-рых с белковой частью фермента (апоферментом) временна и непрочна, и П. г., связанной с апоферментом постоянной и прочной связью.

В соответствии с критерием, предложенным Диксоном и Уэббом, истинная П. г. осуществляет весь каталитич. цикл, будучи присоединенной к одной и той же молекуле фермента, как, напр., флавинаденинмононуклеотид в оксидазе D-аминокислот, в то время как кофермент в процессе выполнения своей каталитич. функции переходит от одного фермента к другому, осуществляя перенос той или иной химич. группы (см. *Кодегидрогеназы*). В соответствии с этим критерием к П. г. ферментов следует отнести флавинаденинмононуклеотид, флавинаденинмононуклеотид (см. *Флавиновые коферменты*), пиридоксальфосфат, железопорфирины (гемы), тиаминдифосфат и биотин. Все перечисленные П. г. ферментов являются производными витаминов: B_1, B_2, B_6, H.

Природа связей между П. г. и белковым компонентом в сложных белках, и в частности в ферментах, далеко не изучена. Эта связь может носить ковалентный характер, как, напр., в фосфопротеидах или в пропионил-КоА-карбоксилазе, в к-рой биотин, являющийся П. г. этого фермента, соединен ациламидной связью с ε-аминогруппой остатка аминокислоты лизина, входящего в состав полипептидной цепи апофермента. В других случаях в соединении П. г. с белковым компонентом принимают участие нековалентные связи, в частности водородные, ионные, ион-дипольные, а также силы взаимодействия неполярных групп между собой и т. п.

Функции, выполняемые П. г. в сложных белках, несьма различны: П. г. ферментов входят в состав каталитич. центра последних и принимают непосредственное участие в механизме ферментативного катализа. П. г. других протеидов также принимают непосредственное участие в осуществлении специфич. функций этих протеидов. Так, напр., гем в гемоглобине является непосредственным химич. центром, осуществляющим обратимое связывание и перенос кислорода. В других случаях (напр., в фосфо- или глюкопротеидах) П. г. модифицируют комплекс, придавая ему особые физико-химич. свойства (напр., мукополисахариды, входящие в состав глюкопротеида муцина, придают ему устойчивость к действию *пептидгидролаз*).

Из сказанного не следует, что П. г. принадлежит исключительная роль в определении специфич. свойств и в осуществлении характерных функций тех сложных белков, в состав к-рых они входят. Такая роль принадлежит всему протеиду, в к-ром вместе с П. г. важную роль играет и белковый компонент. В частности, в ферментах, имеющих в своем составе П. г., последняя приобретает свои каталитич. свойства только при специфич. соединении с белковым апоферментом (см. также *Коферменты*).

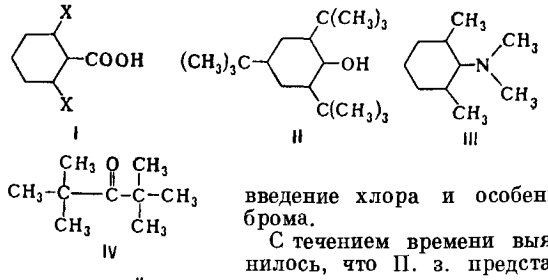
Лит.: Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958; Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961, с. 416, 450; Владимиров Г. Е., Лызлова С. Н., Энзимология, Л., 1962; Фердман Д. Л., Биохимия, 2 изд., М., 1962, с. 41.

В. Б. Спиричев.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ (стерические препятствия) — явление понижения реакционной способности соединений, обусловленное экранированием реакционного центра молекулы близко расположенными заместителями.

Многие данные позволяют утверждать, что эти группы, особенно если они имеют достаточно большой объем, чисто механически затрудняют доступ реагента к реакционному центру молекулы, без участия при этом электронных влияний. Так, кислоты (I) с двумя заместителями в обоих орто-положениях ($X=C_6H_5$, Br, NO_2 и др.) не этерифицируются действием спиртов: нитрилы этих кислот не гидролизуются; замещенный фенол (II) не реагирует с водноспиртовым р-ром щелочи и не дает окрашивания с хлорным железом; диметилксилидин (III) не присоединяет иодистый метил. Из соединений жирного ряда — гексаметилацетон (IV), напр., не вступает в большинство характерных реакций, свойственных карбонильным соединениям.

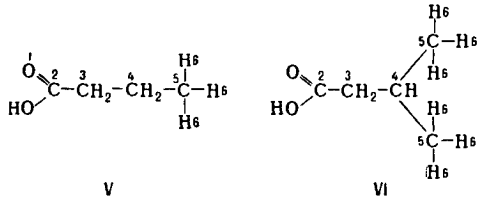
Отсутствие зависимости П. з. от электронных влияний можно вывести из многих наблюдений. Орто-, пара- как и мета-ориентанты, если они находятся в орто-положении к реакционному центру, в одинаковой степени тормозят реакцию, как это показывают примеры этерификации *о,о*-дизамещенных бензолкарбоновых к-т (I). Влияние радиуса заместителя видно из того, что введение фтора в оба орто-положения бензойной к-ты гораздо меньше тормозит ее этерификацию, чем



введение хлора и особенно брома.

С течением времени выяснилось, что П. з. представляют чрезвычайно широко распространенное явление, наблюдающееся среди всех классов органич. соединений. Стремление найти более общие закономерности

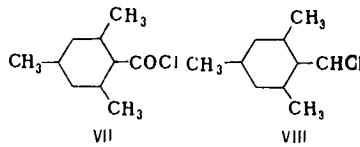
для П. з. привело к установлению нек-рых частных правил. Так, для ароматич. ряда возникло представление о т. н. «орто-эффекте». Для этерификации карбоновых к-т Ньюмен установил правило «шестых атомов», смысл к-рого сводится к тому, что наибольшее замедляющее влияние на скорость реакции оказывают атомы, находящиеся на шестом месте, считая от карбонильного кислорода кислотной группы; чем больше таких «шестых» атомов, тем меньше скорость этерификации. У *н*-масляной к-ты (V) имеется три «шестых» атома, в изовалериановой к-те (VI) их шесть. Скорости



V VI

этерификации этих к-т относятся друг к другу примерно как 4 : 1. Роль шестых атомов объясняется, по-видимому, тем, что при спиральной конформации молекулы кислоты эти атомы попадают в непосредственную близость к карбонильному кислороду и блокируют присоединение по CO-группе, необходимое для образонания переходного комплекса при этерификации. Предполагают, что «правило шестых атомов» сохраняет силу и при реакциях присоединения к другим функциональным группам с двойной связью.

Однако, когда было найдено, что «орто-эффект» может быть не только тормозящим, но и содействующим (ускоряющим), и появились еще другие, не объяснимые с позиций простых пространственных представлений факты, чисто механич. представление о пространственных помехах оказалось явно недостаточным. Так, хлорангидрид мезитиленкарбоновой к-ты (VII), в отличие от хлористого



VII VIII

бензоила, бурно реагирует с водой и значительно быстрее этерифицируется; 2, 4, 6-триметилбензальхлорид (VIII) в 80 раз быстрее гидролизуется, чем бензальхлорид $C_6H_5CHCl_2$. Далее было установлено, что торможение реакции или отсутствие замедляющего влияния зависит еще и от механизма реакции. Так, при мономолекулярном нуклеофильном замещении стадией, определяющей скорость реакции, является ионизация, для к-рой не может быть пространственных помех. Сольволиз третичных алкилгалогенидов типа R_3CCl по механизму S_N1 для сильно разветвленных радикалов происходит с большей скоростью, чем для малоразветвленных: для $R=CH_3$ и $R=C_4H_9$-*трет* скорости относятся как 1 : 590. Для аналогичной бимолекулярной реакции S_N2 разветвление углеродного скелета вблизи реакционного центра создает П. з. и замедляет реакцию.

Лит.: Пространственные эффекты в органической химии, пер. с англ., М., 1960; Хюккель В., Теоретические основы органической химии, пер. с нем., т. 2, М., 1958; Неницескy К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 1, М., 1962.

Я. Ф. Комиссаров, В. М. Потапов.

ПРОТАКТИНИЙ (Protactinium) Pa — радиоактивный химич. элемент с п.н. 91; относится к группе *актинидов*. Стабильных изотопов не имеет. Открыт в 1913 К. Фаянсом и Гёрингом, выделившими короткоживущий изотоп Pa^{234} (UX_2). Всего известно 12 радиоактивных изотопов Pa, самый долгоживущий из к-рых Pa^{231} ($T_{1/2}=3{,}43\cdot10^4$ лет) был открыт в 1917 О. Ханом и Л. Мейтнер и независимо от них Ф. Содди и Д. Кренстоном. Pa^{231} входит в *радиоактивный ряд* актиноурана, являясь дочерним веществом U^{235}. В равновесии с 1 *г* природного урана находится $3{,}4\cdot10^{-7}$ *г* П. Распространенность П. в земной коре составляет $\sim1\cdot10^{-10}$ вес.%.

Структура электронной оболочки атома П. $5f^2\,6d\,7s^2$ или $5f6d^27s^2$. Металлич. П. — блестящее ковкое вещество, тускнеющее на воздухе вследствие окисления. Имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки: $a=3{,}925$ Å и $c=3{,}238$ Å; плотн. 15,37. В своих соединениях П. проявляет валентности +3, +4 и +5. Существование 3-валентного П. в растворах не доказано. По своим химич. свойствам П. является аналогом, с одной стороны, Ta и Nb, а с другой — Ti и Zr. Металлич. П. реагирует с водородом при 250—300° с образованием гидрида PaH_3. Пятиокись Pa_2O_5 (белого цвета) получается при прокаливании на воздухе металлич. П., его гидроокиси или оксалата. Pa_2O_5 практически нерастворима в воде, HCl и HNO_3, но растворима в H_2F_2 и конц. H_2SO_4. При восстановлении пятиокиси водородом при 1550° или при прокаливании ее в вакууме образуется двуокись PaO_2 (черного цвета), плохо растворимая в HCl и H_2SO_4, но растворимая в H_2F_2.

Тетрафторид PaF_4 образуется при действии фтористого водорода на PaO_2 при 500—600°; он может быть также получен в виде нерастворимого осадка при действии фтор-иона на водные р-ры Pa (IV). Известны также пентафторид PaF_5, хлориды $PaCl_4$ и $PaCl_5$. Единого мнения о форме существования П. в водных р-рах не имеется. В молекулярно-дисперсном состоянии соединения П. существуют только в сильнокислых р-рах. При низких кислотностях наблюдается гидролиз П. с образованием коллоидов, что сильно затрудняет исследование его поведения. Pa (V) образует анионные комплексы с соляной, лимонной и плавиковой к-тами. При действии на водные р-ры П. перекиси водорода выпадает осадок перекиси протактиния, растворимый в конц. HNO_3. Трудно растворимы гидроокись $Pa(OH)_5$ (произведение растворимости 10^{-55}) и гептафторпротактинаты K_2PaF_7 и $BaPaF_7$. Соединения Pa (IV) образуются в растворах при восстановлении соединений Pa(V) амальгамой цинка или треххлористым титаном. Потенциал пары Pa(V)/Pa(IV) равен 0,1 *в*. 4-валентный П. образует растворимые комплексы с карбонатами, цитратами и тартратами аммония.

П. соосаждается из щелочных р-ров со всеми, а из кислых р-ров — со многими нерастворимыми соединениями, если отсутствует комплексообразование для П., причем лучшими *носителями* являются $Zr_3(PO_4)_4$, $Th(C_2O_4)_2$ и $Th(JO_3)_4$, а также двуокись марганца, с к-рой П. соосаждается почти количественно и весьма избирательно из 0,5—8 *M* HNO_3. П. хорошо сорбируется анионообменными смолами из достаточно конц. (>6 н.) солянокислых р-ров. Обычно нанесение на смолу производится в 8 н. HCl, вымывается Pa 3,8 н. HCl. Вымывание резко ускоряется при добавлении к соляной к-те даже очень небольших количеств HF. Изучена также адсорбция П. на графите, фторопласте, парафине, стекле и др. материалах. П. хорошо экстрагируется из водных р-ров многими органич. растворителями. Наиболее эффективными экстрагентами для П. являются нек-рые спирты с длинной цепью (гептанол, октанол), кетоны (метилизобутилкетон, диизопропилкетон), трибутилфосфат, диизопропилкарбинол. Добавление иона F^- к водной фазе препятствует экстракции П. вследствие образования фторидного аниона PaF_7^{2-}. Р-ры плавиковой к-ты также используются для реэкстракции П. из органич. фазы. Хорошо экстрагируются комплексы П. с теноилтрифторацетоном и купфероном. Следует отметить, что и азотнокислых и солянокислых р-рах П. частично находится в неэкстрагируемой форме.

Источником получения П. служат отходы после переработки урановых руд. В последнее время все большее значение приобретают способы искусственного получения П. Pa^{231} образуется при облучении ионня (Th^{230}) медленными нейтронами по реакции $Th^{230}(n, \gamma)$ $Th^{231} \xrightarrow[25,64\ час]{\beta^-} Pa^{231}$. При облучении тория с целью получения U^{233} в качестве побочного продукта также образуется Pa^{231} по реакции $Th^{232}(n, 2n)\ Th^{231} \rightarrow Pa^{231}$, к-рая протекает под действием быстрых нейтронов; Pa^{231} далее выделяется из отходов от переработки облученного тория. В технологич. схемах широко используется концентрирование П. путем осаждения его перекиси или адсорбции на MnO_2 из азотнокислых р-ров, а также экстракционные и хроматографич. методы. Экстракция П. обычно производится диизопропилкетоном, диизопропилкарбинолом и трибутилфосфатом. Металлич. П. может быть получен восстановлением PaF_4 металлич. барием при 1400°, термич. разложением галогенидов, а также бомбардировкой PaF_4 или Pa_2O_5 пучком электронов в вакууме. Определение Pa производится исключительно радиометрич. методами.

П. является одним из наименее изученных актинидов, что в значительной степени объясняется большими трудностями при работе с ним (сложное и невоспроизводимое поведение, склонность к гидролизу и адсорбции на стенках посуды), и имеет, по словам Д. Каца и Г. Сиборга, «славу наиболее коварного и неясного из актинидных элементов».

Лит.: Сиборг Г., Кац Д., Химия актинидных элементов, пер. с англ., М., 1960; Актиниды, пер. с англ., под ред. А. В. Николаева, М., 1955; Михайлов В. А., Новые исследования по химии протактиния, Усп. химии, 1960, 29, вып. 7, с. 882. *В. И. Барановский.*

ПРОТАМИНЫ — простые белки с резко выраженным основным характером, выделяемые гл. обр. из спермы рыб. П. из сперм сельди наз. клупеином, лосося — сальмином, осетра — стурином, карпа — ципринином, щуки — эзоцином и т. д. Препараты П. гетерогенны, их средний мол. в. 4000—8000, изоэлектрич. точка находится при pH 10—12. П. растворяются в кислой и нейтральной среде и осаждаются щелочами. Все П. содержат остатки аргинина, аланина и серина, многие — глицина и изолейцина, нек-рые — пролина и валина. Во многих П. остатки аргинина составляют ок. 60% всех аминокислот. Аминокислотный состав сальмина (%): аланин 1,12; глицин 2,95; валин 3,14; изолейцин 1,64; пролин 5,80; серин 9,1; аргинин 85,2; мол. в. сальмина 8000.

П. легко образуют соли с различными к-тами, хлориды, нитраты и сульфаты П. растворимы в воде; пикраты, флавианаты, хлораураты — нерастворимы. П. осаждаются в присутствии 20%-ной трихлоруксусной к-ты. В сперме рыб П. содержатся в виде солеобразных соединений с нуклеиновыми к-тами и могут быть выделены в свободном виде экстракцией высушенной и обезжиренной спермы раствором серной к-ты и последующим осаждением пикриновой к-ты. П. не расщепляются пепсином, но образуют с ним нерастворимый осадок. Трипсин, папаин, лейцинаминопептидаза и др. протеолитич. ферменты расщепляют П. Биологич. роль П не выяснена. Поскольку П. образуют комплексы с дезоксирибонуклеиновой к-той (ДНК) ядер клеток, предполагается, что они имеют значение в функционировании ДНК и передаче наследственных свойств.

Лит.: Белки, под ред. Г. Нейрата, К. Бэйли, пер. с англ., т. 3, М., 1958, ч. 1, с. 92; Advances in protein chemistry, v. 15, N. Y.—L., 1960, p. 1. *В. О. Шпикитер.*

ПРОТЕАЗЫ — см. *Пептидгидролазы.*

ПРОТЕИДЫ — соединения биологич. происхождения, состоящие из белка и небелкового компонента, часто называемого простетич. группой. В зависимости от природы небелкового компонента П. делят на след. группы: *нуклеопротеиды* — содержат *нуклеиновые кислоты*; *хромопротеиды* — содержат окрашенное вещество, часто в комплексе с металлом (напр., гемоглобин и др.); *металлопротеиды* — содержат металлы (напр., ферритин, гемоцианины и др.); *фосфопротеиды* — содержат фосфорную к-ту, связанную с гидроксильными группами белка в виде сложного эфира (напр., казеин молока, вителлин желтка яиц и др.); гликопротеиды (см. *Мукопротеиды*) — содержат углеводные компоненты (напр., муцин слюны и др.); *липопротеиды* — содержат лецитин, кефалин и др. липиды.

Лит.: Гауровитц Ф., Химия и биология белков, пер. с англ., М., 1953, с. 229. *В. О. Шпикитер.*

ПРОТЕИНАЗЫ — см. *Пептидгидролазы.*

ПРОТЕИНЫ — см. *Белки.*

ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИЕ ФЕРМЕНТЫ — см. *Пептидгидролазы.*

ПРОТИВОВУАЛИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА — химические соединения, вводимые в *проявители фотографические* или в *эмульсию фотографическую* с целью торможения роста вуали при проявлении *фотографических светочувствительных материалов* (галогенидосеребряных). Чаще всего в качестве П. в. применяют бромид калия (KBr); возможно также применение хорошо растворимых бромидов др. щелочных металлов. В малых концентрациях П. в. тормозят гл. обр. рост вуали, но при увеличении концентрации П. в. тормозят также проявление изображения. Оптимальные концентрации KBr 0,5—4 *г/л* проявителя (в зависимости от выбора проявляющего вещества и других условий). За последние годы в качестве П. в. нашли практич. применение нек-рые органич. соединения, дающие с ионами Ag^+ малорастворимые соединения. Из числа органич. П. в. эффективны жирные производные карбоксипуринов, ароматич. производные карбокситиазолиденов, жирноароматические производные меркаптотетразолов, производные бензтриазола и бензимидазола. В рецептах проявителей часто упоминаются: 1-фенил-5-меркаптотетразол (0,05—0,2 *г/л*), бис-(1-фенилтетразолил-5)-дисульфид (0,1—0,2 *г/л*), нитробензимидазол (0,1 *г/л*), бензтриазол (0,1—0,3 *г/л*); из числа органич. П. в. последний применяется наиболее широко.

Для пленок, проявляемых в условиях тропиков, в качестве П. в. используют нек-рые органич. к-ты, их эфиры и амиды, напр. тиосалициловую к-ту, хлорацетоамид, этилтрихлорацетат, к-рый вводят также в фотографич. эмульсию.

Специфич. П. в. для цветного проявления являются 1-замещенные на арил-, алкил-, аралкил-2-нафтолы, к-рые, взаимодействуя с цветным проявителем (с его окисленной формой), образуют бесцветные вещества, что способствует снижению цветной вуали при проявлении в старом (окисленном) проявителе.

Лит.: Шеберстов В. И., Химия проявителей и проявления, 2 изд., [М.], 1941; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.—Л., 1949; Шеберстов В. И., Шашлов Б. А., Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1961, 6, № 6, 413. *В. М. Иванов, В. А. Боголюбский.*

ПРОТИВОГАЗЫ — устройства для защиты органов дыхания, глаз и лица человека от вредных примесей, находящихся в воздухе в виде паров, газов или аэрозолей. По принципу действия П. делятся на фильтрующие и изолирующие. В фильтрующем П. защита основана на очистке (фильтрации) от вредных примесей атмосферного воздуха, поступающего в органы дыхания. В изолирующем П. защита основана на полной изоляции органов дыхания, глаз и лица от окружающей зараженной атмосферы; дыхание осуществляется за счет запаса кислорода, имеющегося в П., и очистки воздуха от углекислого газа в патроне П. Наибольшее распространение получили фильтрующие

П., т. к. они в сравнении с изолирующими более просты по устройству и удобству пользования и дают более длительную защиту.

Фильтрующие П. появились впервые во время первой мировой войны. Вначале это были простейшие многослойные марлевые повязки, пропитанные растворами для защиты от хлора и фосгена. Затем в 1915 Н. Д. Зелинский предложил для защиты от отравляющих веществ сухой фильтрующий П. с *активным углем*. Позднее подобные противогазы появились в иностранных армиях.

По назначению современные фильтрующие П. могут быть: войсковые, гражданские, специальные, промышленные. Войсковые (общевойсковые) и гражданские П. предназначаются для защиты от радиоактивной пыли (тумана), отравляющих веществ и бактериальных аэрозолей. Специальные П. служат для защиты от специфич. вредных примесей (окиси углерода, различных токсических веществ). Промышленные П. обеспечивают защиту от тех или иных вредных примесей на произ-ве (паров органич. веществ, сернистого газа, хлора, сероводорода, окислов азота, аммиака, различных аэрозолей и др.); см. также *Защита индивидуальная*.

Фильтрующий П. войскового или гражданского типа (рис. 1) обычно состоит из противогазовой коробки, лицевой части и сумки. В противогазовой коробке вдыхаемый воздух очищается от радиоактивной пыли, отравляющих веществ и взвешенных в воздухе твердых или жидких частичек — носителей болезнетворных микробов. Коробка современного П. содержит противодымный фильтр и активный уголь-катализатор. Зараженный воздух поступает в противодымный фильтр, очищается в нем от аэрозолей, затем в слое (шихте) угля-катализатора очищается от паров и газов отравляющих веществ.

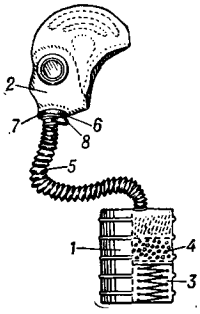


Рис. 1. Фильтрующий противогаз: *1* — противогазовая коробка; *2* — лицевая часть (маска или шлем-маска); *3* — противодымный фильтр; *4* — активный уголь-катализатор; *5* — соединительная трубка; *6* — клапанная коробка; *7* — вдыхательный клапан; *8* — выдыхательный клапан.

Противодымный фильтр изготовляется из волокнистых фильтрующих материалов (целлюлозно-асбестовый картон, стеклянные волокна, синтетич. волокна и т. п.). Способность противодымных фильтров П. практически полностью задерживать любые аэрозоли основана на эффекте осаждения частиц на тонких волокнах фильтра за счет инерции частиц (для грубодисперсных аэрозолей, напр. радиоактивной пыли, туманов), за счет задевания (касания) частиц за поверхность волокон непосредственно из воздушного потока или в результате броуновского движения (для тонкодисперсных аэрозолей). Кроме того, электрозаряженные фильтрующие материалы («фильтры Петрянова») способны задерживать аэрозоли также и за счет электростатич. сил. Противодымные фильтры могут очищать воздух от аэрозолей практически в течение неограниченного времени. Лишь при длительном пользовании в условиях высоких концентраций аэрозолей может появиться эффект «забивания» фильтров, проявляющийся в резком увеличении сопротивления вдоху.

Активный уголь-катализатор представляет собой высокопористый адсорбент с добавками, введенными в макро- и переходные поры (см. *Активный уголь*) в виде окислов нек-рых металлов для придания углю дополнительных хемосорбционных и каталитич. свойств, при почти полном сохранении адсорбционных свойств. Такой уголь-катализатор обладает практически универсальными свойствами в отношении поглощения всех известных отравляющих веществ и способен обеспечить защиту в течение длительного времени (десятки часов).

Лицевая часть П. служит для изоляции органов дыхания, лица и глаз от внешней среды, обеспечивая возможность дыхания в зараженной атмосфере. Лицевая часть представляет собой резиновую маску или шлем-маску с очками и с клапанной коробкой.

Лицевая часть соединяется с противогазовой коробкой посредством соединительной (гофрированной) трубки или непосредственно. Для предохранения очков от запотевания в теле маски (шлем-маски) имеется канал, подводящий вдыхаемый более сухой воздух к очкам. Кроме того, в комплект П. входят средства против запотевания очковых стекол (незапотевающие пленки, мыльные карандаши).

Шлем-маска удерживается на голове при помощи наголовника, а маска при помощи тесемок. Нек-рые типы масок (шлем-маска) имеют мембраны, обеспечивающие возможность ведения переговоров по телефону, радио или подачу команд голосом. Клапанная коробка, расположенная в нижней части маски, имеет вдыхательный и выдыхательный клапаны.

При пользовании фильтрующим П. он оказывает сопротивление дыханию. При небольших объемах легочной вентиляции (20—30 *л/мин*) основное сопротивление току воздуха создает противогазовая коробка (обычно не более 20 *мм вод. ст.*).

В последние годы на снабжение армии США приняты фильтрующие П., изображенные на рис. 2. В одном из них (рис. 2, *б*) вместо противогазовой коробки применены сменные фильтрующие элементы, вмонтированные во внутренние карманы в щечно - подбородочной части маски. Фильтрующие элементы состоят из материала, в к-ром имеются тонкие стеклянные и синтетич. волокна и пылевидный активный уголь-катализатор. Маска имеет мембрану для переговоров и выдыхательный клапан, а также резиновое уплотнение, к-рое изолирует органы дыхания от очков, предохраняя их от запотевания. Вес П. ок. 0,8 *кг*, сопротивление дыханию при 30 *л/мин* ок. 15 *мм вод. ст.*

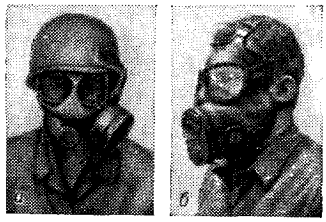


Рис. 2. Американские фильтрующие противогазы: *а* — с фильтрующей коробкой; *б* — с фильтрующими элементами.

Изолирующие П. Различают 2 типа изолирующих П.: на основе сжатого кислорода (в баллонах) и на основе химич. препаратов, выделяющих кислород при взаимодействии с продуктами дыхания (CO_2 и H_2O).

Изолирующие П. на основе сжатого кислорода (рис. 3) состоят из баллона, в к-ром кислород находится обычно под давлением 150—200 *ат*, регенеративного патрона с химич. поглотителем для очистки от выдыхаемого CO_2, дыхательного мешка объемом ок. 5 *л*, редукционного вентиля с механизмом равномерной

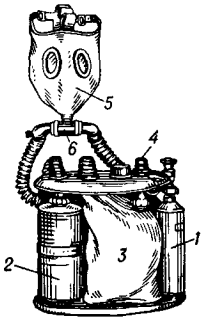


Рис. 3. Изолирующий противогаз (на сжатом кислороде): *1* — баллон с кислородом; *2* — регенеративный патрон; *3* — дыхательный мешок; *4* — редукционный вентиль; *5* — маска (чаще применяется шлем-маска); *6* — клапанная коробка.

подачи кислорода и лицевой части (шлем-маски) с соединительными трубками и клапанной коробкой с вдыхательным и выдыхательным клапанами. Основные части П. смонтированы в металлич. корпусе. При выдохе воздух поступает в регенеративный патрон, очищается в нем от CO_2, далее проходит в мешок, в к-рый одновременно подается кислород из баллона. При вдохе воздух, обогащенный кислородом из дыхательного мешка, поступает через вдыхательный клапан под шлем и далее в легкие. Продолжительность пользования П. составляет 1—2 часа.

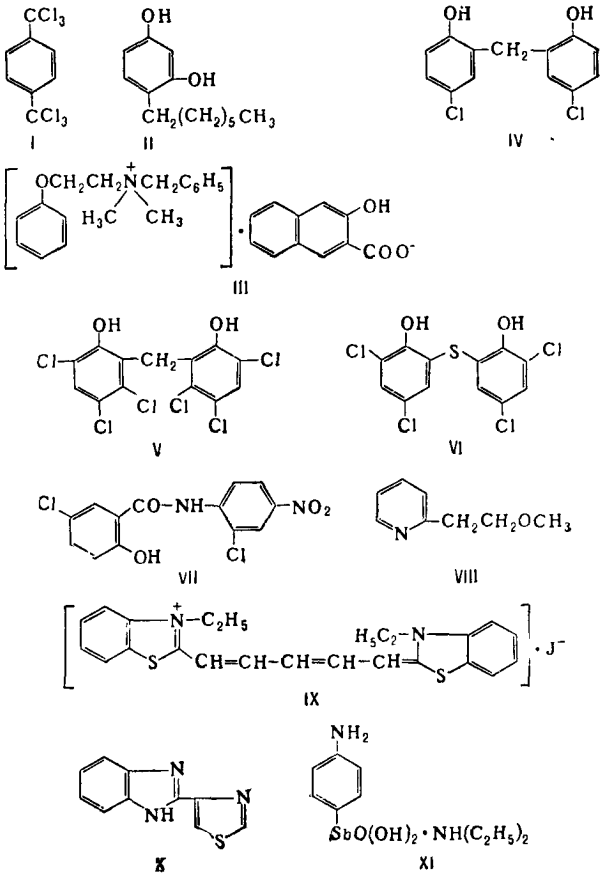
Принцип действия изолирующих П. на основе препаратов, выделяющих при взаимодействии с продуктами дыхания кислород, состоит во взаимодействии препарата, заключенного в регенеративном патроне, с парами воды и углекислым газом с выделением при этом кислорода. Дыхание в этом П. «маятниковое»: при выдохе воздух поступает в патрон, в к-ром поглощаются пары воды и CO_2 и выделяется кислород; далее воздух проходит в дыхательный мешок; при вдохе воздух из мешка снова проходит через патрон (где удаляются H_2O и CO_2 и происходит обогащение кислородом), поступает под шлем и затем в органы дыхания. Этот процесс повторяется при каждом цикле дыхания.

При темп-ре ниже +15° скорость реакции в регенеративном патроне сравнительно мала. Поэтому в начальный момент, когда количество выделяющегося кислорода недостаточно для дыхания, используют пусковое приспособление, состоящее из брикета, стеклянной ампулы с кислотой и приспособлением для быстрого разбивания ампулы. Пусковой брикет и ампула вставляются в гнездо регенеративного патрона перед пользованием противогазом. Продолжительность пользования противогазом при средней и легкой физич. нагрузках соответственно составляет 1—3 часа; вес П. 4—4,5 *кг*.

Лит.: Защита от средств массового поражения, М., 1958; Защита населения от современных средств поражения, 2 изд., М., 1962; Вознесенский А. Д., Индивидуальные средства противохимической защиты, М., 1960; Armed Forces Chem. J., 1959, 13, № 2, 33.

С. В. Коротков.

ПРОТИВОГЕЛЬМИНТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ — лекарственные средства, применяемые при лечении заболеваний, вызываемых паразитич. червями (гельминтами): нематодами (круглыми червями), трематодами (сосальщиками) и цестодами (ленточными червями).



Основные П.п., применяемые для борьбы с глистами, приведены в таблице.

Основные противогельминтные препараты, их свойства и области применения

Название (обычное и рациональное), формула, мол. вес	Свойства (внешний вид, темп-ра плавления, растворимость)	Применяется при заболеваниях	
		в медицине	в ветеринарии
Хлорированные углеводороды			
Четыреххлористый углерод	—	—	Нематодозах и трематодозах
Гексахлорэтан	—	Описторхозе	То же
Тетрахлорэтилен; $Cl_2C{=}CCl_2$; 165,83	Бесцветная жидкость, растворим в большинстве органич. растворителей, нерастворим в воде	Аскаридозе	» »
Гексахлор-*п*-ксилол (I); $C_8H_4Cl_6$; 312,84	Белый кристаллич. порошок, т. пл. 109—111°, растворим в спиртах, бензоле, толуоле, плохо растворим в воде	Описторхозе	» »
Фенолы*			
Тимол	—	Анкилостомидозах и трихоцефалезе	—
Гексилрезорцин	—	Аскаридозе	—
Гептилрезорцин (II), 1,3-диокси-4-*н*-гептилбензол; $C_{13}H_{20}O_2$; 208,30	Кристаллич. порошок, т. пл. 68—70°, растворим в спирте, хлороформе и др. органич. растворителях, плохо растворим в воде	Аскаридозе	—
Нафтамон (III), β-феноксиэтилдиметилбензиламмоний оксинафтоат; $C_{28}H_{29}O_4N$; 443,55	Зеленовато-желтый порошок, т. пл. 168—171°, растворим в спирте и ацетоне, плохо растворим в воде, нерастворим в эфире, бензоле, хлороформе	Аскаридозе анкилостомидозах	—
Дихлорофен (IV), 2,2′-диокси-5,5′-дихлордифенилметан; $C_{13}H_{10}O_2Cl_2$; 269,12	Кристаллич. порошок, т. пл. 172—176°, хорошо растворим в спирте и эфире, умеренно — в бензоле, плохо — в воде	Тениидозах, дифиллоботриозе, гименолепидозе	Цестодозах

* К П. п. этого класса относятся также флороглюциновые производные — активные вещества мужского папоротника (филиксовая к-та, флаваспидовая к-та и др.).

Продолжение

Название (обычное и рациональное), формула, мол. вес	Свойства (внешний вид, темп-ра плавления, растворимость)	Применяется при заболеваниях	
		в медицине	в ветеринарии
Гексахлорофен (V), 2,2′-метилен-бис-3,4,6-трихлорфенол; $C_{13}H_6O_2Cl_6$; 406,91	Бесцветный или розоватый порошок, т. пл. 161°, хорошо растворим в ацетоне, спирте, эфире; нерастворим в воде	—	То же
Битионол (VI), 2,2′-тио-бис-4,6-дихлорфенол; $C_{12}H_6O_2SCl_4$; 356,06	Кристаллич. порошок, т. пл. 186—189°, хорошо растворим в ацетоне, спирте и эфире, хуже в хлороформе и ксилоле, плохо — в воде	Парагонимозе	» »
Фенасал (VII), N-(2′-хлор-4′-нитрофенил)-амид 5-хлорсалициловой к-ты; $C_{13}H_8O_4N_2Cl_2$; 327,13	Желтовато-белый порошок, т. пл. 229—230°, растворим в спирте, ацетоне и бензоле, почти нерастворим в воде	Тениидозах, дифиллоботриозе, гименолепидозе	» »
Гетероциклические соединения			
Ареколин	—	—	Нематодозах и трематодозах
Акрихин	—	Тениидозах, дифиллоботриозе и гименолепидозе	—
Аминоакрихин (см. *Пироплазмоцидные препараты*)	—	То же	—
Пельтьерин	—	» »	—
Пиперазин	—	Аскаридозе и энтеробиозе	Нематодозах и трематодозах
Дитразин	—	Аскаридозе и вухерариозе	—
Фентиазин	—	Стронгилоидозе	Нематодозах и трематодозах
Метиленовый синий	—	Энтеробиозе	—
Метиридин (VIII), 2-β-метоксиэтилпиридин; $C_8H_{11}ON$; 137,18	Жидкость, хорошо растворимая в воде	—	Нематодозах и трематодозах
Дитиазанин (IX) 3,3′-диэтилтиакарбоцианиниодид; $C_{23}H_{23}N_2S_2J$; 518,48	Зеленые иглы, т. пл. 242—243° (разл.), хорошо растворим в спирте, плохо — в воде, нерастворим в углеводородах и эфире	Аскаридозе, энтеробиозе, трихоцефалезе, стронгилоидозе	—
Тиабендазол (X), 2-(4′-тиазолил)-бензимидазол; $C_{10}H_7N_3S$; 201,25	Мелкие кристаллы, т. пл. 304—305°; растворим в спирте, ацетоне и разб. минеральных к-тах, плохо растворим в воде	Стронгилоидозе и трихостронгилозе	Нематодозах и трематодозах

Помимо веществ, приведенных в упомянутых выше группах, к П. п. относятся также: *сантонин* и препарат санкофен, в к-ром основным действующим началом является сантонин,— применяются при аскаридозе; хеноподиевое масло, основным действующим началом к-рого является *аскаридол*,— используется при аскаридозе и анкилостомидозах, токсичен; *кристаллический фиолетовый* — применяется при энтеробиозе, стронгилоидозе и клонорхозе; *осарсол* — при трихоцефалезе; неостибозан (XI) — при филяриатозах; для этих же целей применяют также нек-рые др. органич. соединения сурьмы.

Из неорганич. веществ в качестве П. п. применяют: газообразный кислород или 1%-ный р-р H_2O_2 — для лечения аскаридоза; очищенную тонкодисперсную серу — при энтеробиозе; препараты олова (85% Sn, 14% SnO и 1% $SnCl_2$) — при цестодозах; фтористый натрий — в ветеринарии при лечении аскаридоза.

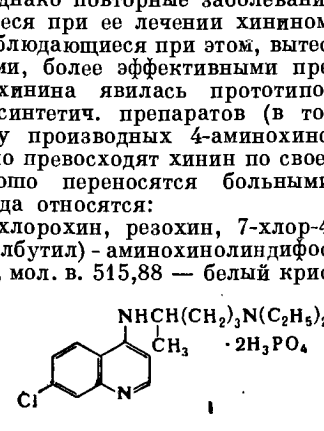
Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Бехли А. Ф., Брауде М. Б., Мед. пром-сть СССР, 1962, № 12, 7; Jenkins G. L. [a. o.], The chemistry of organic medicinal products, 4 ed., N. Y.—L., 1957; Дайсон Г., Мей П., Химия синтетических лекарственных веществ, пер. с англ., М., 1964; Schraufstätter E. [u.a.], Z. Naturforsch., 1961, 16 b, H 2, 95; Royer A., Canad. Med. Assoc. J., 1956, 74, № 4, 297; Brown H. D. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, № 7, 1764; Moshfelgh A. [a. o.], Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1157; Иоффе И. С., Зальманович М. З., Ж. общ. химии, 1959, 29, № 8, 2685; Кротов А. И. [и др.], Мед. паразитол. и паразит. болезни, 1960, 29, № 6, 647.

А. Ф. Бехли.

ПРОТИВОМАЛЯРИЙНЫЕ ПРЕПАРАТЫ — вещества, применяемые для лечения и профилактики малярии. П. п. в основном действуют избирательно на отдельные стадии развития малярийного плазмодия и могут быть подразделены на шизонтоцидные препараты (разрушающие шизонты — бесполые формы малярийного плазмодия), гаметоцидные препараты (действующие на гаметоциды — половые формы малярийного возбудителя, являющиеся источником передачи инфекции через комара) и препараты, воздействующие на тканевые (экзоэритроцитарные) формы, обусловливающие рецидивы малярии. Такое деление П. п. не является абсолютным, т. к. многие из них обладают в известной мере и теми и другими свойствами. Комбинированное применение разнообразных по своему строению и действию противомалярийных препаратов обеспечивает успешное лечение малярии и борьбу с ней.

Наиболее старым лечебным средством против малярии является *хинин*. Однако повторные заболевания малярией, наблюдающиеся при ее лечении хинином, и побочные явления, наблюдающиеся при этом, вытеснили его синтетическими, более эффективными препаратами. Молекула хинина явилась прототипом для построения ряда синтетич. препаратов (в том числе близких к нему производных 4-аминохинолина), к-рые значительно превосходят хинин по своей эффективности и хорошо переносятся больными. К препаратам этого рода относятся:

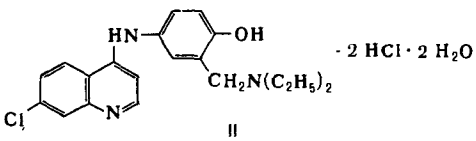
Хингамин (I) [хлорохин, резохин, 7-хлор-4-(4′-диэтиламино-1′-метилбутил)-аминохинолиндифосфат] $C_{18}H_{26}N_3Cl \cdot 2H_3PO_4$, мол. в. 515,88 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 216—218° (с разл.); хорошо растворим в воде, плохо — в спирте, нерастворим в эфире и хлороформе. При прибавлении к водным р-рам хингамина щелочей выделяется его основание (т. пл. 88—89°), хорошо растворимое в органич. растворителях и нерастворимое в воде. Водный р-р хингамина с пикриновой к-той образует пикрат (жел-



I

тый осадок), с нитратом серебра — хлорид серебра. Хингамин получают нагреванием 1-диэтиламино-4-аминопентана с 4,7-дихлорхинолином или нагреванием в изоамиловом спирте 1-диэтиламино-4-аминопентана с 7-хлор-1,2,3,4-тетрагидрохинолоном-4. Хингамин применяется не только как П. п., но и при лечении ревматоидных артритов и хронич. дискоидных форм красной волчанки. По строению и действию к хингамину близки препараты сонтохин [3-метил-7-хлор-(4′-диэтиламино-1′-метилбутил)-аминохинолин] и плаквенил — [7-хлор-4-(4′-N-этил-N-оксиэтиламино)-1′-метилбутил-аминохинолин]. При введении ароматич. амина в положение 4 хинолинового ядра был получен эффективный П. п. камохин, по характеру действия близкий к хингамину.

Камохин (II) [7-хлор-4-(3′-диэтиламинометил-4′-оксифенил)-аминохинолиндихлоргидрат дигидрат] $C_{20}H_{22}ON_3Cl \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$, мол. в. 464,84 — желтый кристаллич. порошок, без запаха, горького вкуса,

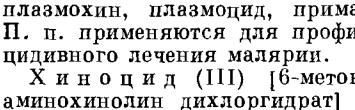


II

т. пл. 183—184°; хорошо растворим в воде, растворим в спирте, нерастворим в эфире и бензоле. При прибавлении к водным р-рам камохина щелочей выделяется основание (т. пл. 207—208°); с хлорным железом окрашивается в коричневый цвет; водный р-р с нитратом серебра образует осадок хлорида серебра. Камохин получают из 4,7-дихлорхинолина и 3-диэтиламинометил-4-оксиацетанилида; применяется для лечения и клинич. профилактики малярии. По строению и действию к камохину близок галохин [7-хлор-4-(3′,5′-бис-/диэтиламинометил/-/4-оксифенил)-аминохинолин], к-рый превосходит камохин по противомалярийной активности.

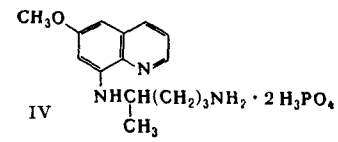
Производные 8-аминохинолина, в отличие от соединений ряда 4-аминохинолина, являются гаметоцидными препаратами, сохранившими в известной степени и шизотропные свойства. К этим П. п. относятся плазмохин, плазмоцид, примахин и хиноцид. Эти П. п. применяются для профилактики и противорецидивного лечения малярии.

Хиноцид (III) [6-метокси-8-(4′-аминопентил)-аминохинолин дихлоргидрат] $C_{15}H_{21}ON_3 \cdot 2HCl$, мол. в. 332,28 — желтый кристаллич. порошок, т. пл. 226—227° (с разл.); хорошо растворим в воде, растворим в спирте, нерастворим в эфире и бензоле. При прибавлении к водному р-ру хиноцида щелочи выделяется основание — светло-желтое масло, хорошо растворимое в органич. растворителях, нерастворимо в воде; т. кип. 197—203°/3 *мм*, т. пл. 46°. Водный р-р хиноцида с пикриновой к-той образует пикрат (желтый осадок), с нитратом серебра — осадок хлорида серебра. Хиноцид получают нагреванием в водной среде 6-метокси-8-аминохинолина и бромгидрата 2-амино-5-бромпентана.



III

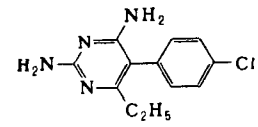
Примахин (IV) [6-метокси-8-(4′-амино-1′-метилбутил)-аминохинолин дифосфат] $C_{15}H_{21}ON_3 \cdot 2H_3PO_4$, мол. в. 455,36 — оранжево-красный кристаллический порошок, т. пл. 200—205°; растворим в воде, нерастворим в эфире и хлороформе. При прибавлении к водным р-рам примахина щелочей выделяется его основание [т. кип. 175—179°/2 *мм*]. Водный р-р примахина с пикриновой к-той образует пикрат (желтый осадок), с р-ром хлорного золота окрашивается в фиолетово-голубой цвет. П. получают из 6-метокси-8-аминохинолина и бромгидрата 2-бром-5-аминопентана в водной среде; действует на тканевые формы малярийного плазмодия и применяется для радикального лечения и профилактики малярии.



IV

К П. п. шизонтоцидного действия относится *акрихин*, однако вследствие окраски им кожных покровов, побочных явлений, наблюдающихся при его применении, и значительного числа рецидивов при лечении малярии акрихин был вытеснен такими П. п., как хингамин (см. выше), хлоридин и *бигумаль*.

Хлоридин (V) [дараприм, пириметамин, 2,4-диамино-5-(*п*-хлорфенил)-6-этилпиримидин] $C_{12}H_{13}N_4Cl$, мол. в. 248,72 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 238—241°; нерастворим в воде, ограниченно растворим в спирте и хлороформе. При нагревании хлоридина с конц. соляной к-той и последующем добавлением р-ра иода выпадает бурый осадок, растворимый при прибавлении р-ра гипосульфита. Хлоридин получают конденсацией в спиртовой среде гуанидина с β-этил-β-изобутокси-α-(*п*-хлорфенил)-акрилонитрилом. Хлоридин — высоко эффективный шизонтоцидный препарат; применяется для лечения и профилактики малярии, хорошо переносится больными. См. также статьи: *Хинин*, *Акрихин*, *Бигумаль*, *Плазмохин*, *Плазмоцид*.



V

Лит.: Сергиев П. Г., Якушева А. И., Малярия и борьба с ней в СССР, М., 1956; Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953; Роберт-Нику М. Ц., Химия и технология химико-фармацевтических препаратов, М., 1954; Бехли А. Ф., ДАН СССР, 1955, 101, № 4, 679; Брауде М. Б., Ставровская В. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, вып. 3, 878; Магидсон О. Ю. [и др.], Ж. прикл. химии, 1936, 9, № 2, 304; Магидсон О. Ю., Волскова В. А., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 12, 13; Ставровская Б. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, вып. 2, 331; Химиотерапия малярии. Доклад технич. совещания, [пер. с англ.], Женева, 1961 (Всемирная организация здравоохранения. Сер. технич. докладов, 1961, № 226).

В. И. Ставровская.

ПРОТИВООРЕОЛЬНЫЕ КРАСИТЕЛИ — синтетич. красители, применяемые при изготовлении фотографич. пленок с целью устранения дополнительного неоднородного изменения цвета вокруг фотографич. изображения (ореола отражения), образующегося отраженными от подложки лучами, прошедшими вторично через светочувствительный слой. П. к. наносят между основой пленки (подложкой — пластинкой или пленкой) и светочувствительной эмульсией или на обратной стороне подложки. П. к. должны обладать высокой степенью светопоглощения, не должны влиять на свойства подложки и эмульсии при хранении, проявлении и обработке пленки, должны обесцвечиваться или вымываться при фотографич. обработке пленки. Противоореольные свойства черно-белых пленок достигаются прокраской подложки красителями черного цвета (типа пигрозинов). Для трехслойных цветных пленок с нижним чувствительным к красным лучам особо важно устранить ореолы, вызываемые красными лучами, что достигается нанесением с внешней стороны подложки зеленого красителя. В пленках с обращением противоореольный слой, содержащий коричневый краситель, наносят между основой и эмульсионным слоем, чувствительным к красным лучам. В качестве П. к. применяют трифенилметановые или полиметиновые красители, а также азокрасители, напр. малахитовый зеленый,

метиловый зеленый, метиловый синий, метиленовый синий, кислотный фуксин и др.

Лит.: Катушев Я. М., Шеберстов В. И., Основы теории фотографических процессов, 2 изд., М., 1954, с. 351; Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958, с. 217; Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 412. *Л. И. Румянцева.*

ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ резин — вещества, тормозящие процесс старения резин при их хранении и эксплуатации. По своему назначению и характеру действия П. делят на противотеплостарители (антиоксиданты), противоозоностарители (антиозонанты) и противосветостарители.

Антиоксиданты защищают резины от теплового старения, развивающегося под действием атмосферного кислорода и активируемого теплом. Их действие основано, как правило, на ингибировании цепного процесса окисления *макромолекул*. В качестве антиоксидантов применяют несколько десятков соединений, наиболее эффективные из к-рых относятся в основном к классу вторичных ароматич. аминов и продуктов конденсации ароматич. аминов с альдегидами или кетонами — фенил-β-нафтиламин, полимер 2, 2, 4-триметил-1, 2-дигидрохинолина, продукты конденсации α-нафтиламина с ацетальдегидом или кротоновым альдегидом, а также дифениламина с ацетоном. Эти вещества, однако, непригодны для защиты светлых или цветных резин, т. к. обладают темной окраской или темнеют под действием света и тепла. В этом случае используют несколько менее эффективные антиоксиданты класса фенолов, фенолсульфидов, фенолалканов, арилфосфитов и пр., напр. 4-метил-2, 6-ди-*трет*-бутилфенол, 2, 2′-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), 2-меркаптобензимидазол. Антиоксиданты применяют в концентрациях 0,5—2,0% от веса каучука и обычно добавляют на стадии приготовления резиновой смеси.

Антиозонанты защищают резины, испытывающие растягивающие усилия, от растрескивания под действием озона. До последнего времени резины защищали от действия озона восками. При покрытии поверхности резины пленкой воска или при введении воска в резиновую смесь и последующей его миграции к поверхности образуется плотный защитный слой. Защита с помощью восков является малоэффективной, особенно для резин, подвергающихся динамич. деформациям.

Механизм действия антиозонантов еще не ясен. Наиболее распространенной является точка зрения, что антиозонанты, являясь более реакционноспособными по отношению к озону, чем каучуки, реагируют с последним на поверхности резины, создавая, подобно воску, защитный слой.

Эффективными антиозонантами являются N, N′-замещенные *п*-фенилендиаминов, напр. N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин, а также 6-этокси-2,2,4-триметил-1, 2-дигидрохинолин и др. Антиозонанты применяют в количестве 2—5% от веса каучука. Все они изменяют окраску резины на свету. Эффективность антиозонантов в значительной степени зависит от типа каучука, вида и величины деформации. Особенно эффективными являются сочетания антиозонантов с различными восками. Озоностойкость резины при такой комбинированной защите повышается в нек-рых случаях в десятки раз.

Противосветостарители защищают резины от действия солнечной радиации; их защитное действие может быть основано на светофильтрующей способности и химич. воздействии на инициируемые светом процессы. Особенно важным является применение противосветостарителей в светлых резинах, не защищенных сажами. Для этой цели используют либо неокрашивающие антиоксиданты, либо светофильтрующие добавки: соли диалкилдитиокарбаминовой к-ты (оказывают одновременно и химич. защиту), производные бензофенона и акрилонитрила, нек-рые красители и др.

Лит.: Compounding ingredients for rubber, 3 ed., N. Y., 1961; Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С., Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, М., 1957; Зуев Ю. С., Постовская А. Ф., Световое старение, защита и рецептура изделий из цветных резин, М., 1959; Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С., Окисление каучуков и резин, М., 1957. *Л. Г. Ангерт.*

ПРОТИВОУТОМИТЕЛИ резин — вещества, повышающие усталостную прочность *резин* при многократных деформациях. П. относятся в основном к классу N, N′-замещенных *п*-фенилендиамина, производных дифениламина и дигидрохинолина. Наибольшей эффективностью обладают N, N′-дифенил-*п*-фенилендиамин; N-фенил-N -циклогексил-*п*-фенилендиамин, *п*, *п*′-диметоксидифениламин, N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин.

Большинство П. плохо растворимы в резине и могут использоваться в количестве 0,25—1,0% от веса каучука. Исключение составляет N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин, концентрация к-рого в каучуке может составлять 2,0—2,5%. С низкой растворимостью П. в резине связано, в частности, применение их композиций, состоящих из двух-трех компонентов. Часто такие композиции включают N, N′-дифенил-*п*-фенилендиамин в сочетании с *п*, *п*′-диметоксидифениламином, фенил-β-нафтиламином и др. В основе защитного действия П. лежит, по-видимому, их влияние на окислительные процессы, развивающиеся в резинах в условиях многократных деформаций.

Эффективность П. в резинах в значительной степени зависит от типа каучука и наполнителя, а также от режима деформации. Во многих случаях с помощью П. усталостную прочность резины можно повысить в 10—20 раз. П. находят особенно широкое применение в производстве резиновых изделий на основе натурального, бутадиен-стирольного, изопренового и бутадиеновых каучуков.

Лит.: Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С., Общая технология резины, 2 изд., М., 1958; Средства защиты каучуков и резин от старения, М., 1961 (НИИТЭХИМ); Compounding ingredients for rubber, 3 ed., N. Y., 1961; Догадкин Б. А., Хим. наука и пром-сть, 1959, 4, № 1, 55. *Л. Г. Ангерт.*

ПРОТИВОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА (защита от оружия массового поражения) — технич. средства, применяемые в комплексе организационных и технич. мероприятий защиты гражданского населения страны или войск от оружия массового поражения (ракетно-ядерного, химического, бактериологического).

Защита населения страны решается совместными усилиями вооруженных сил и всего народа, при этом особо важное значение имеют противовоздушная оборона (ПВО) и гражданская оборона (ГО). Ниже приводятся мероприятия по противохимич. защите, причем здесь не рассматриваются общие организационные меры по защите от средств массового поражения.

Для непосредственной защиты населения и личного состава вооруженных сил во время нападения противника применяются различные средства индивидуальной и коллективной защиты. Средства индивидуальной защиты органов дыхания (см. *Противогазы*) и кожных покровов (см. *Защитная одежда*) обеспечивают защиту от радиоактивных и отравляющих веществ и бактериальных аэрозолей и в какой-то степени от светового излучения при ядерном взрыве. Защита от ударной волны, проникающей радиации и светового излучения, а также от облучения на зараженной радиоактивными веществами местности (с высокими уровнями радиации) может быть осуществлена только средствами коллективной защиты, к к-рым относятся различные сооружения, оборудованные в противоатомном и противохимич. отношении (убежища, укрытия и т. п.).

Для обеспечения защиты от оружия массового поражения современные сооружения коллективной защиты должны иметь:

а) для защиты от ударной волны на нек-ром удалении от центра ядерного взрыва, а также для защиты от обычных средств поражения (фугасных снарядов и бомб) — прочные, устойчивые конструкции, защищенные входы и отверстия;

б) для защиты от проникающей радиации и облучения на зараженной местности — достаточную толщину покрытия (грунт, бетон или др. материалы);

в) для защиты от попадания внутрь сооружения радиоактивной пыли, отравляющих веществ и бактериальных аэрозолей — герметичные входы, отверстия, конструкции, а также установки для очистки от вредных примесей наружного воздуха, нагнетаемого вентилятором внутрь сооружения.

Защита от светового излучения решается, кроме того, применением на открытых частях сооружения невозгораемых материалов.

По назначению сооружения коллективной защиты делятся на войсковые, гражданские и специальные. К войсковым относятся различные полевые, быстровозводимые убежища и укрытия и долговременные сооружения; к гражданским — простейшие укрытия и различные убежища. К специальным — сооружения, имеющие важное значение в военное время.

По конструкции убежища делятся на монолитные, сборные и смешанные, а по способу возведения на заглубленные (котлованные) и подземные. Монолитные убежища обычно изготовляются из железобетона, с толщиной стен и покрытия, рассчитанной на заданные калибр и расстояние от центра взрыва ядерного боеприпаса. Сборные и смешанные конструкции делаются из различных материалов (железобетонных или стальных элементов, деревянных блоков и т. п. с использованием грунта). Подземные сооружения располагаются глубоко под землей, входы в них представляют собой наклонные галереи или вертикальные шахты. При устройстве подземного сооружения в гористой местности вход м. б. в виде горизонтальной галереи. Подвальные убежища в жилых зданиях располагаются ниже уровня земли с входами, удобными для быстрого их заполнения населением. Подвальные убежища разделяются на отсеки для размещения людей, тамбуры при входах, помещение для размещения фильтро-вентиляционной установки, уборные с умывальником, аварийные выходы (лазы). Вблизи жилых зданий, не имеющих подвалов, строятся отдельно стоящие убежища, обычно полностью заглубленные в землю. Планировка этих убежищ аналогична подвальным.

В закрытых помещениях, заполненных людьми, воздух при отсутствии вентиляции довольно быстро становится непригодным для дыхания. Для обеспечения возможности длительного пребывания людей в убежище необходимо подавать в него свежий (наружный) воздух, очищаемый при помощи фильтро-вентиляционной установки (ФВУ) от радиоактивной пыли, отравляющих веществ и бактериальных аэрозолей.

Один из типов фильтро-вентиляционной установки, по принципу действия напоминающей противогаз, приведен на рис. 1. Зараженный воздух засасывается вентилятором, проходит через противовзрывное устройство и противопыльный фильтр, в к-ром воздух очищается от основной массы обычной и радиоактивной пыли, и поступает в фильтр-поглотитель, где воздух очищается от проскочивших через противопыльный фильтр радиоактивных и бактериальных аэрозолей, а также от отравляющих веществ (за исключением окиси углерода). При работе фильтровентиляционной установки в герметизированном убежище создается избыточное давление воздуха (подпор), под действием к-рого воздух из убежища выходит через разного рода неплотности и щели, препятствуя проникновению внутрь убежища наружного зараженного воздуха.

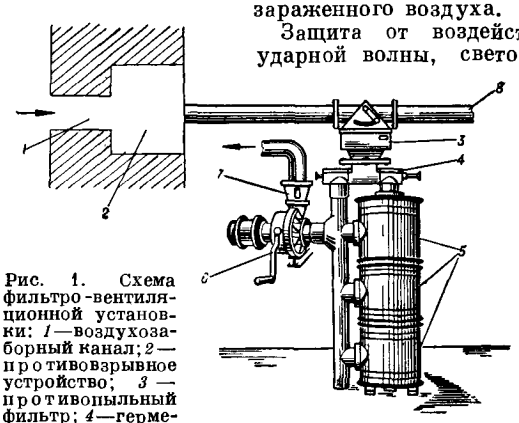


Рис. 1. Схема фильтро-вентиляционной установки: *1*—воздухозаборный канал; *2*—противовзрывное устройство; *3*—противопыльный фильтр; *4*—герметичный клапан; *5* — фильтр-поглотитель; *6* — вентилятор; *7* — расходомер; *8* — запасной воздухозаборный канал.

Защита от воздействия ударной волны, светового излучения, проникающей радиации и облучения достигается также в различных укрытиях (щели, землянки, подземные галереи и др.), сооружаемых из сборных железобетонных элементов, бревен, пластин, шпал, досок и т. п. Вместимость укрытий 20—80 человек. На рис. 2 показано одно из таких укрытий.

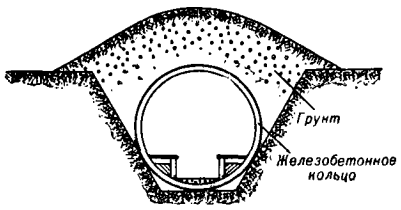


Рис. 2. Простейшее укрытие из железобетонных колец.

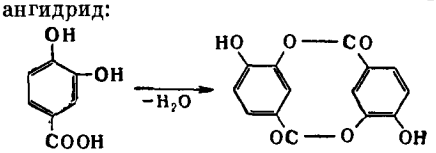
При использовании простейших укрытий для защиты органов дыхания от радиоактивной пыли необходимо применять респираторы (см. *Защита индивидуальная*) или подручные средства (повязка из нескольких слоев ткани). Для защиты от отравляющих веществ и бактериальных аэрозолей необходимо пользоваться противогазами.

Лит.: Местная противовоздушная оборона, М., 1955; Защита от средств массового поражения, М., 1958; Мальшинский А., Химическое оружие иностранных армий и противохимическая защита, М., 1957; Защита населения от современных средств поражения, 2 изд., М., 1962.

С. В. Коротков.

ПРОТИЙ — стабильный изотоп *водорода* с массовым числом 1. Ядро атома П. представляет собой один *протон*.

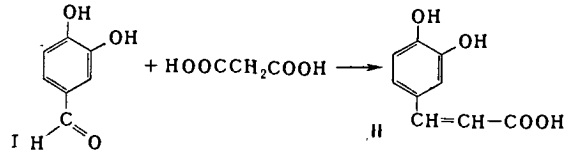
ПРОТОКАТЕХОВАЯ КИСЛОТА (3, 4-диоксибензойная кислота), мол. в. 154,12 — бесцветные кристаллы; т. пл. 197—198°; хорошо растворима в воде, спирте и ацетоне, нерастворима в бензоле; образует моногидрат, обезвоживающийся при 100°; константа диссоциации $K = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ (25°). Производные П. к.: амид, т. пл. 212°; анилид, т. пл. 166—167°; диацетат, т. пл. 157—158°; комплекс с хиноном, т. пл. 179—180°. П. к. легко вступает в реакции алкилирования, ацилирования и др.; при сухой перегонке декарбоксилируется с образованием *пирокатехина*. При нагревании П. к. с хлорокисью фосфора получается ангидрид:



Для качественного определения П. к. используют реакцию с хлорным железом (синевато-зеленая окраска, при добавлении соды или аммиака переходящая в фиолетовую, а затем в красную). Количественно П. к. определяют колориметрированием с солями железа.

П. к. образуется при окислении протокатехового альдегида, при карбонилировании пирокатехина карбонатом аммония и при сплавлении со щелочами лигнина, хинной к-ты, кверцетина, нек-рых смол и др. природных соединений. П. к. и ее производные распространены в растительном мире. *Э. Е. Нифантьев.*

ПРОТОКАТЕХОВЫЙ АЛЬДЕГИД (3, 4-диоксибензальдегид), мол. в. 138,12 — бесцветные иглы,



т. пл. 153°; хорошо растворимые в эфире, умеренно — в воде, плохо — в толуоле; константа диссоциации $K = 2{,}84 \cdot 10^{-8}$ (25°); фенилгидразон, т. пл. 175—176°; оксим, т. пл. 157°. П. а. (I) обладает многими свойствами фенолов и ароматич. альдегидов: при частичном метилировании превращается в *ванилин*, при алкилировании иодистым метиленом — в пиперонал (см. *Гелиотропин*), при электрохимич. и др. видах восстановления — в 3, 4-диокситолуол, при взаимодействии с KOH — в протокатеховокислый калий и водород, при конденсации с малоновой к-той — в кофеиновую к-ту (II).

Получают П. а. из пирокатехина по *Реймера—Тимана реакции*, окислением *м*- или *п*-оксибензальдегида перекисью водорода в присутствии солей железа, щелочным гидролизом 3-бром-4-оксибензальдегида и деалкилированием пиперонала.

Для качественного определения П. а. служит реакция с нитритом натрия (желто-оранжевая окраска). Ряд простых эфиров П. а. представляет ценные душистые вещества. *Э. Е. Нифантьев.*

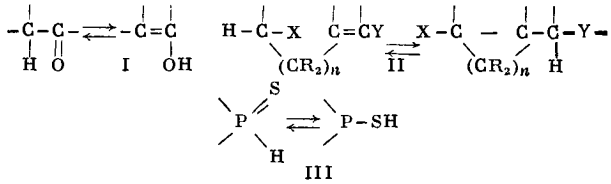
ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ — см. *Кислоты и основания.*

ПРОТОН — стабильная элементарная частица, входящая в состав всех атомных ядер; ядро атома водорода (протия), или его положительный ион. Как элементарная частица обозначается символом p, как ядро атома водорода, или его положительный ион,— символом H^+. Масса покоящегося П. составляет $1{,}67239 \cdot 10^{-24}$ *г* (в 1836,12 раз больше массы электрона), относительный *атомный вес* 1,00728 по углеродной шкале или 1,007593 по физической (кислородной). Заряд П.— положительный элементарный (т. е. по величине равен заряду электрона, $4{,}80285 \times \times 10^{-10}$ CGSE); магнитный момент составляет 2,79270 ядерных магнетонов, спин $^1/_2$.

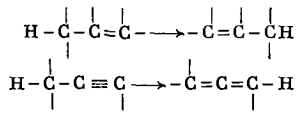
П. является одной из наиболее доступных и удобных бомбардирующих частиц в ускорителях. Как бомбардирующая частица П. используется в ядерной физике при проведении различных ядерных реакций, приводящих к получению искусственных изотопов, напр.: $Li^7 + p \rightarrow 2He^4$, $C^{12} + p \rightarrow N^{13}$, $N^{14} + p \rightarrow He^4 + C^{11}$ и т. д. С другой стороны, П. образуется в качестве одного из продуктов многих ядерных реакций, напр.: $He^3 + n \rightarrow H^3 + p$, $C^{13} + N^{15} \rightarrow 2N^{13} + 2p$, $O^{16} + He^3 \rightarrow F^{18} + p$ и т. д., а также *в результате* радиоактивного распада нек-рых ядер (напр., Li^5, C^9) и элементарных частиц (нейтронов, лямбда-нуль- и сигма-плюс-гиперонов).

П. наряду с нейтроном относится к частицам, образующим ядра атомов,— нуклонам. При этом число П. в ядре определяет заряд ядра, т. е. *порядковый номер* элемента. П. и нейтроны в ядре связаны ядерными силами. Наиболее легкое ядро — ядро атома *водорода* (протия), представляет собой один П. Поскольку атом водорода имеет только один электрон, его ионизация приводит к образованию только одного положительного иона H^+. В качестве такого иона П. играет весьма важную роль во многих химич. и электрохимич. процессах, таких как ионообменные (см. *Ионный обмен*), кислотно-основные (см. *Кислоты и основания*), электролитические (см. *Электролитическая диссоциация*) и др. В растворах П., как правило, существует в сольватированном виде. *С. Э. Вайсберг.*

ПРОТОТРОПИЯ — миграция протона от одного атома молекулы к другому. П. — частный случай катионотропии (миграция катиона). Прототропные превращения сопровождаются: перемещением кратной связи (I), образованием циклич. структуры (II) либо понижением валентности атома, связанного с протоном (III):



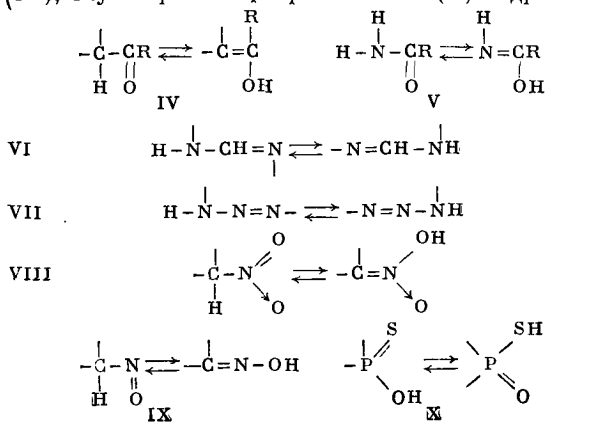
Наиболее известные прототропные превращения относятся к триадному типу: протон от атома A в системе A — B = D мигрирует к атому D. Если A, B, D — атомы углерода, то такое прототропное превращение представляет собой трехуглеродную изомерию:



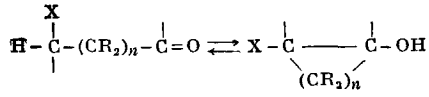
Подвижность протона увеличивается введением в молекулу электроноакцепторных групп. В результате прототропного превращения образуется наиболее устойчивый изомер. В том случае, когда в триадной системе хотя бы один из атомов не углерод, в результате миграции протона устанавливается равновесная или динамич. изомерия — таутомерия:

$$H-A-B=D \rightleftarrows A=B-D-H$$

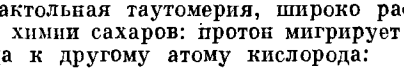
Резкой границы между изомерными и таутомерными прототропными превращениями нет. Типы таутомерных превращений, сопровождающихся перемещением кратной связи: кето-енольная таутомерия (IV), лактим-лактамная таутомерия (V), амидинная таутомерия (VI), диазоаминная таутомерия (VII), нитро-изонитротаутомерия (VIII), нитрозо-изонитрозотаутомерия (IX), таутомерия тиофосфиновых к-т (X) и др.



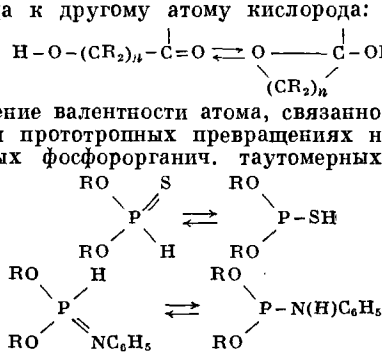
К прототропным превращениям, приводящим к возникновению (или разрыву) цикла (кольчато-цепная таутомерия), относятся кето-циклольная таутомерия: протон мигрирует от атома углерода к атому кислорода:



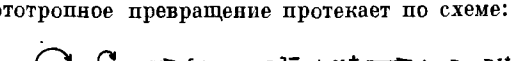
и кето-лактольная таутомерия, широко распространенная в химии сахаров: протон мигрирует от атома кислорода к другому атому кислорода:



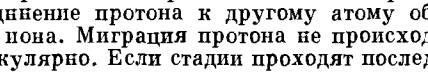
Изменение валентности атома, связанного с протоном, при прототропных превращениях наблюдается в нек-рых фосфорорганич. таутомерных системах:



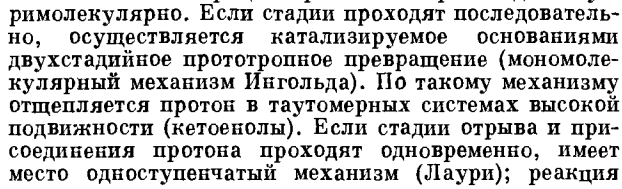
Прототропное превращение протекает по схеме:



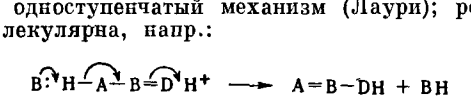
Отрыв протона с образованием мезомерного иона, присоединение протона к другому атому образовавшегося иона. Миграция протона не происходит внутримолекулярно. Если стадии проходят последовательно, осуществляется катализируемое основаниями двухстадийное прототропное превращение (мономолекулярный механизм Ингольда). По такому механизму отщепляется протон в таутомерных системах высокой подвижности (кетоенолы). Если стадии отрыва и присоединения протона проходят одновременно, имеет место одноступенчатый механизм (Лаури); реакция тримолекулярна, напр.:



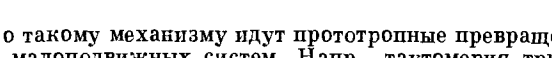
По такому механизму идут прототропные превращения малоподвижных систем. Напр., таутомерия трифенилпропиленов и фенилированных Шиффовых оснований:



Прототропные превращения катализируются как кислотами, так и основаниями. Катализ кислотами происходит вследствие присоединения протона к ненасыщенной группировке. Образующийся ион карбония или карбоксония по сравнению с исходной молекулой имеет более подвижный протон:



Основной катализ прототропного превращения обусловлен облегчением стадии отрыва протона:



Скорость прототропных превращений под действием кислотно-щелочных катализаторов в водной среде выражается ур-нием:

$$V = V_{H} + V_{OH} + V_{M} + V_{A} + V_{H_2O}$$

где V_H — скорость катализа ионами водорода; V_{OH} — то же ионом гидроксила; V_M — то же недиссоциированной к-той; V_A — то же анионами слабой к-ты; V_{H_2O} — то же молекулами воды. Значение pH, при к-ром скорость превращения минимальная, наз. изокаталитич. точкой.

Лит.: Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, пер. с англ., М., 1959; Bell R. P., The proton in chemistry, N. Y., 1959; Ingold C. K., Shoppee C. W., Thorpe J. F., J. Chem. Soc., 1926, 1477; Lowry T. M., там же, 1927, 2554; Кабачник М. И., Ж. Всес. хим. о-ва, 1962, 7, № 3, 263; Хюккель В., Теоретические основы органической химии, пер. с нем., т. 1—2, М., 1955—58; Реутов О. А., Теоретические проблемы органической химии, М., 1956; Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, 2 изд., Л., 1962.

И. С. Ахрем.

ПРОТРАВИТЕЛИ СЕМЯН — химич. средства обеззараживания семян с.-х. культур от возбудителей заболеваний растений, передающихся через семена. В качестве П. с. применяют различные органич. и неорганич. соединения. Из неорганических соединений используют препарат АБ, содержащий 15—16% меди (в пересчете на металл), главной составной частью к-рого является основной сульфат меди, с примесью основного карбоната меди и гипса. Препарат АБ применяется для сухого протравливания семян против головни. Норма расхода 2 *кг/т*; против фузариоза и гельминтоспориоза препарат не эффективен.

В качестве органич. П. с. для различных культур часто используют соединения ртути, производные дитиокарбаминовой к-ты, каптан (см. *Фунгициды*), гексахлорбензол, соли 2, 4, 5-трихлорфенола, производные хинона и нафтохинона, формалин и др. Наиболее универсальными П. с., пригодными для обеззараживания семян большинства растений, являются органич. соединения ртути, большинство к-рых сильно ядовито ($ЛД_{50}$ 11 — 100 *мг/кг*). Из органич. соединений ртути практич. применение получили: этилмеркурхлорид (т. пл. 192°), этилмеркурфосфат (т. пл. 178°), метилмеркурдициандиамид (т. пл. 156—157°), метоксиэтилмеркурхлорид (т. пл. 65°), метоксиэтилмеркурсиликат (не плавится без разложения), фенилмеркурацетат (т. пл. 148—150°), фенилмеркурхлорид (т. пл. 271°) и др. Обычно в состав П. с. входит 1—5% органич. соединения ртути, наполнитель и небольшое количество вспомогательного вещества. Так, напр., *гранозан* и меркуран содержат по 1,5% ртути в виде этилмеркурхлорида. В состав гранозана входит 2—2,5% этилмеркурхлорида, 96—97% талька и 0,6—1,2% минерального масла. Меркуран, кроме этилмеркурхлорида, содержит 12—14% гамма-гексахлорциклогексана. За рубежом для этих целей применяют препарат паноген, действующим началом к-рого является метилмеркурдициандиамид. Нередко для уменьшения токсичности препаратов ртутные протравители используются в комбинации с другими фунгицидами, напр. с гексахлорбензолом. Норма расхода ртутных П. с. 400—1500 *г/т* протравливаемых семян (по препарату) или 4—15 *г/т* (по ртути).

Для протравливания семян пшеницы и других злаков против головни применяют *гексахлорбензол*, к-рый используется в виде 30%-ного препарата на тальке. В качестве П. с. кукурузы широко применяют состав, к-рый содержит 50% тетраметилтиурамдисульфида (т. пл. 156°, $ЛД_{50}$ 780 *мг/кг*, для крыс), наполнитель, прилипающие добавки (карбоксиметилцеллулоза) и инсектицид — 20% линдана или гептахлора. Такого же состава протравитель с успехом может быть исполь-

зован для протравливания семян гороха и бобовых для предохранения от грибных заболеваний. Для протравливания семян хлопчатника против гоммоза хорошие результаты дает 2, 4, 5-трихлорфенолят меди, в виде 20%-ного дуста на смеси талька с каолином; против грибных заболеваний этот препарат недостаточно эффективен. Против комплекса заболеваний хлопчатника хорошие результаты дает препарат, содержащий одновременно тетраметилтиурамдисульфид, 2, 4, 5-трихлорфенолят меди и инсектицид.

Из хинонов для протравливания семян применяют хлоранил и 2,3-дихлорнафтохинон-1,4. В качестве протравителей ряда культур хорошие результаты получены с бензоилгидразидом монооксима бензохинона (церенок с), ЦИНЭБОМ — [этилен-бис-(дитиокарбамат) цинка]. В последние годы в с. х-ве применяют П. с., содержащие наряду с фунгицидом инсектицид, предохраняющий всходы растений от повреждения обитающими в почве вредителями. В качестве инсектицидов в П. с. чаще всего вводят линдан, гептахлор, *альдрин* и *дильдрин*, добавляемые в протравитель семян в количестве 20—40%.

Лит.: Калашников К. Я., Ж. Всес. хим. о-ва, 1960, 5, № 3, 292; Sharvelle E. G., The nature and uses of modern fungicides, Minneapolis, [1961]. *Н. Н. Мельников.*

ПРОЦИОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ (активные красители) — синтетич. красители, содержащие группы, образующие прочную ковалентную связь с оксигруппами целлюлозы или аминогруппами белковых волокон. Подробнее см. *Красители синтетические*, *Крашение текстильных материалов*.

ПРОЧНОСТЬ — сопротивление материала разрушению. Характеризуется пределом П., измеряемым в *кГ/мм²* или в *п/м²* (см. *Международная система единиц*). Всякий процесс деформации, как упругой, так и пластической, при достаточном повышении напряжения заканчивается разрушением материала. Если разрушение рассматривать как одновременный разрыв связей между всеми атомами, расположенными по обе стороны площадки в 1 *см²*, выбранной перпендикулярно растягивающей силе, то величина напряжения отрыва одной части тела от другой может быть теоретически оценена и оказывается весьма значительной. Так, для NaCl теоретич. значение прочности на разрыв ~ 200 *кГ/мм²*, а для металлов ~10^3—10^4 *кГ/мм²*. Однако экспериментально определяемая прочность NaCl не превосходит 0,5 *кГ/мм²*, а для металлов — 10—100 *кГ/мм²*, т. е. всегда значительно ниже, чем теоретическая. Такое расхождение теории с опытом связывается обычно с присутствием в реальном твердом теле различных дефектов структуры и прежде всего микротрещин. Действительно, расчет показывает, что достаточно иметь в теле трещинку длиной 1 *мк*, чтобы его П. снизилась примерно в 100 раз по сравнению с теоретической. Такие трещинки могут возникать в твердом теле как в процессе его образования, так и, что особенно важно, в процессе его пластич. деформирования.

Решающее значение при этом имеет неоднородное развитие пластич. деформации, что проявляется, в частности, в возникновении незавершенных, т. е. не распространившихся на все сечение кристалла, пластич. сдвигов. Это означает, что в одной или нескольких близко расположенных плоскостях скольжения образуются скопления дислокаций перед прочными препятствиями и возникают высокие локальные напряжения, во много раз превосходящие напряжение, приложенное извне. Эти высокие местные напряжения приводят на нек-рой стадии пластич. деформации к возникновению и постепенному развитию микротрещин — зародышей разрушения (см. *Дислокации*). Изучение закономерностей разрушения кристаллов приводит к выводу, что появление первых зародышевых трещин разрушения связано только со сдвигом по плоскостям скольжения и определяется величиной скалывающего напряжения. Но в дальнейшем, когда эти зародышевые трещинки достигнут определенной величины, решающая роль переходит к нормальным напряжениям, к-рые «дорывают» трещину до полного разрушения тела. В связи с этим закон разрушения твердого тела формулируется след. образом: произведение из нормального напряжения на скалывающее в момент отрыва есть величина, постоянная для данного твердого тела. Этот закон хорошо подтверждается экспериментально во всех тех случаях, когда разрушение кристалла происходит по определенной кристаллографич. плоскости, после нек-рой пластич. деформации.

Зависимость П. от темп-ры определяется зависимостью от темп-ры нормального и скалывающего напряжений. Нормальное напряжение отрыва слабо зависит от темп-ры, тогда как скалывающее напряжение меняется в довольно широких пределах. С ростом темп-ры П. падает. П. твердых тел возрастает с уменьшением их размеров (масштабный эффект). Так, напр., стеклянные нити диаметром ~20 *мк* имеют П. ок. 15 *кГ/мм²*, диаметром ~8 *мк*—200 *кГ/мм²* и диаметром ~2 *мк* — 500 *кГ/мм²*. Так же ведут себя и тонкие металлич. нити, получившие название «усов». Железная нить диаметром ок. 2 *мк* имеет П. ок. 1200 *кГ/мм²*, что очень близко к теоретич. значению П. Это объясняется тем, что в телах столь малых размеров опасные дефекты структуры — микротрещинки — встречаются исключительно редко, т. к. вероятность их появления зависит от размеров тела.

П. материалов существенно зависит от времени действия напряжения, что проявляется в явлениях статич. и динамич. усталости. При статич. усталости, наз. также «длительной прочностью», зависимость времени до разрушения от величины напряжения и темп-ры определяется эмпирич. выражением, найденным С. Н. Журковым и имеющим универсальный характер, т. е. наблюдающимся почти для всех материалов независимо от их природы. Механизм «длительной П.» состоит в том, что возникшая при заданном напряжении в наиболее слабом месте испытуемого тела зародышевая трещина далее медленно подрастает в результате флуктуационного ослабления межатомных связей на концах этой трещины. Динамич. усталость проявляется под воздействием сравнительно малых напряжений, но многократно (циклически) приложенных к телу. Механизм этого явления также связан с наличием дефектов структуры, на к-рых появляются первые микротрещины разрушения уже при низких напряжениях и далее развиваются под действием многократных нагрузок.

П. полимерных материалов тесно связана с их деформационными свойствами. Разрыв полимеров в большинстве случаев происходит в ориентированном состоянии, полученном либо предварительно (напр., в волокнистых материалах), либо возникающем в процессе испытания на разрыв. Даже в хрупком состоянии П. полимера может сильно изменяться в зависимости от степени предварительной вытяжки. Предварительно ориентированный полимер представляет собой высокопрочный анизотропный материал. Основным фактором упрочнения полимера является молекулярная ориентация независимо от того, находятся ли волокна в кристаллическом или аморфном состоянии (см. *Механические свойства полимеров*).

Лит.: Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., 2 изд., М., 1962; Гарбер Р. И., Гиндин И. А., Усп. физ. наук, 1960, 70, вып. 1; Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А., Физико-химическая механика металлов, М., 1962; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960. *В. И. Лихтман.*

ПРОЯВИТЕЛИ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ — растворы, применяемые для превращения скрытого фотографич. изображения в видимое. П. ф. для обычного т. наз. «химического» проявления (см. *Проявление фотографическое*) галогенидосеребряных фотографич. материалов представляют собой водные (иногда водно-спиртовые) р-ры след. компонентов: 1) *проявляющих веществ* (метол, гидрохинон и др.); 2) веществ, создающих щелочную реакцию р-ра (Na_2CO_3, бура, реже NaOH и др.); 3) сульфита натрия, 4) *противовуалирующих веществ* (KBr, бензотриазол и др.). Назначение составных частей П. ф.:

Проявляющие вещества — восстанавливают серебро на экспонированных участках фотографич. слоя. При применении в качестве проявляющих веществ окси- и оксиаминопроизводных фотографически активны анионы, в случаях аминопроизводных — недиссоциированные молекулы проявляющего вещества. Увеличение pH р-ра смещает равновесие ионной диссоциации в сторону возрастания активной формы проявляющего вещества в соответствии с приведенными схемами (в схемах в качестве примеров взяты: гидрохинон, парааминофенол и парафенилендиамин):

1) $C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O\cdot OH^- + H^+ \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2+} + 2H^+$

2а) $H_2N-C_6H_4-OH \rightleftarrows H_2N-C_6H_4-O^- + H^+$
(кислотная диссоциация)

2б) $H_2N-C_6H_4-OH + H_2O \rightleftarrows +H\cdot H_2N-C_6H_4-OH + OH^-$
(основная диссоциация)

3) $C_6H_4(NH_2)_2 + 2H_2O \rightleftarrows C_6H_4NH_2\cdot NH_2\cdot H^+ + OH^- + H_2O \rightleftarrows$
$\rightleftarrows C_6H_4(NH_2\cdot H^+)_2 + 2OH^-$

Щелочные вещества (NaOH, Na_2CO_3 и др.) создают и поддерживают требуемое значение pH р-ра и, следовательно, определенную концентрацию активной формы проявляющего вещества. П. ф. с едкими щелочами обычно характеризуются величинами pH 12—13, с содой или поташом 10—11 и с бурой 8—9. Особенно энергичны П. ф. с едкими щелочами, но эти проявители обладают малой кислотно-основной буферной емкостью и в процессе проявления быстро теряют активность.

Сульфит натрия предохраняет проявитель от быстрого окисления кислородом воздуха; кроме того, он регенерирует активность проявляющего вещества.

Противовуалирующие вещества препятствуют быстрому росту вуали в процессе проявления. В состав П. ф. иногда входят также сульфат натрия (для предохранения эмульсионного слоя от набухания при высокой темп-ре проявления), четвертичные соли — напр. додецилпиридиний бромид (для ускорения проявления), KSCN или $Na_2S_2O_3$ (растворители галогенида серебра) и др.

Количества указанных веществ в П. ф. варьируют в широких пределах. Для обычных П. ф. общего назначения приняты след. количества (молей на 1 *л* р-ра):

Проявляющее вещество	0,05
Карбонат натрия или калия	0,2—0,3
Сульфит натрия	0,2
Бромид калия	0,004—0,04

В качестве проявляющих веществ чаще всего используют смеси метола (или фенидона) и гидрохинона [напр., негативные проявители УП-2, Чибисова, позитивный проявитель П-1 (см. таблицу)].

Состав П. ф. (*г* на 1 *л* р-ра)

Составные части \ Проявитель	УП-2	Чибисова	П-1	Агфа-12	D-76	D-25	JD-68	Атомаль	Пирсона	Криванека	Бирра	С-3	D-8	Уилкока	SD-27	Дикерсона
Метол	5	1	2	8	2	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
Фенидон	—	—	—	—	—	—	0,2	—	0,4	0,2	—	—	—	1,5	—	—
Гидрохинон	6	5	6	—	5	—	5	—	4	—	—	—	30	30	45	—
Амидол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,7
Атомаль (оксиэтил-о-аминофенол сульфат)	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—
Глицин	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0,4	6	—	—	—	—
п-Фенилендиамин (основание)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
Сульфит натрия (безводный)	15	26	20	125	100	100	100	100	100	90	5	90	60	100	90	22,5
Метабисульфит калия	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Едкий натр	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	—	25	3,5	40	—
Сода (безводная)	31	20	25	6	—	—	—	10	—	2	—	—	—	—	—	—
Гексаметафосфат натрия	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Трехзамещенный фосфат натрия	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
Бура (кристаллич.)	—	—	—	—	2	—	2	—	2	2	—	—	—	—	—	—
Метаборат натрия ($NaBO_2$)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56,4
Борная кислота	—	—	—	—	—	—	1	—	8	—	—	—	—	—	—	—
Бромид калия	2	1	4	2,5	—	—	1	0,5	0,1	—	0,5	—	20	—	10	5,9
Бензотриазол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—
Додецилпиридиний бромид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—
4-Ацетамино-1-оксибензолсульфокислота	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—

Помимо П. ф. общего назначения, существует много специальных; к ним относятся: мелкозернистые (выравнивающие); для достижения высокой контрастности; быстрые и сверхбыстрые и др. Мелкозернистые П. ф. (напр., Агфа-12, D-76, D-25, JD-68, атомаль, Пирсона, Криванека — см. таблицу) применяются для проявления малоформатных негативов, в частности кинонегативов; они характеризуются большим содержанием сульфита и малой щелочностью (pH 8—9). Эти проявители обладают одновременно «выравнивающим» действием: при проявлении до небольшого коэфф. контрастности они хорошо прорабатывают не только сильно экспонированные, но и слабо экспонированные участки фотографич. слоя, что связано с их относительно малой кислотно-основной буферной емкостью. В последние годы стали находить применение также проявители с малой окислительно-восстановительной буферной емкостью, что достигается снижением концентрации проявляющего вещества (напр., проявитель Бирра, см. таблицу). Мелкозернистый характер проявления П. ф. с парафенилендиамином (напр., проявитель С-3 — см. таблицу) связан с растворяющим действием этого вещества на галогенид серебра. Для достижения высокой контрастности в П. ф. используют проявляющие вещества, характеризуемые длительным индукционным периодом и большой скоростью проявления в

послеиндукционном периоде (напр., гидрохинон), большим содержанием противовуалирующего вещества, высокой щелочностью и, как правило, высокой концентрацией всех составных частей (напр., проявители D-8 и Уилкока). Быстрые и сверхбыстрые проявители (напр., SD-27 или Дикерсона) содержат высокоактивное проявляющее вещество (напр., амидол или смесь метола и гидрохинона) и характеризуются высокой концентрацией составных частей.

П. ф. для цветного проявления многослойных цветофотографич. материалов имеют в принципе тот же состав, что и для черно-белого проявления, но в качестве проявляющих веществ в них используются гл. обр. производные парафенилендиамина (см. *Цветная фотография*).

В состав П. ф. для т. наз. «физического» проявления обязательно входит растворимая соль серебра; примером может служить след. состав (на 1 *л* р-ра):

Раствор А		Раствор Б	
Сульфит натрия безводный	180 *г*	Парафенилендиамин	30 *г*
10%-ный р-р $AgNO_3$	75 *мл*	Сульфит натрия безводный	20 *г*

Перед употреблением смешивают 150 *мл* р-ра А и 30 *мл* р-ра Б. Проявляют скрытое изображение полностью отфиксированного (в щелочном фиксаже) и хорошо промытого фотографич. слоя. Изображение получается слабым (с малыми оптич. плотностями) и относительно сильно завуалированным, но с тонкой структурой зерна.

Лит.: Шеберстов В. И., Химия проявителей и проявления, 2 изд., М., 1941; Катушев Я. М., Шеберстов В. И., Основы теории фотографических процессов, 2 изд., М., 1954; Кириллов Н. И., Основы процессов обработки светочувствительных материалов, М., 1954; Блюмберг И. Б., Технология обработки кинофотоматериалов, М., 1958; Мархилевич К. И. [и др.], Современное развитие офтографических процессов, М., 1960. *В. И. Шеберстов.*

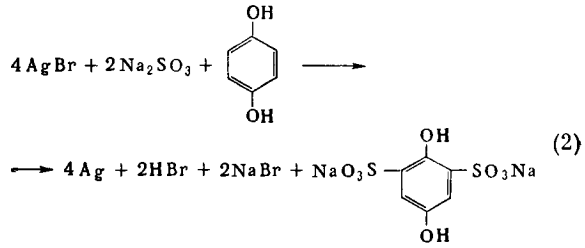
ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ — превращение скрытого изображения, образовавшегося в фотографич. слое под действием света или другого вида лучистой энергии, в видимое. Сущность проявления *фотографических светочувствительных материалов* заключается в следующем. При проявлении галогенидосеребряных светочувствительных материалов происходит восстановление ионов серебра до свободного серебра:

$$Ag^{+}+RedH=Ag+H^{+}+Ox \qquad (1)$$

где RedH — восстановленная и Ox — окисленная формы *проявляющего вещества*. При проявлении негалогенидосеребряных светочувствительных материалов превращение скрытого изображения в видимое происходит в результате образования красителей (см. *Диазотипия*, *Цветное проявление*) и пигментов (цианотипия) или в результате образования рельефных изображений (в слоях хромированных коллоидов) и др. Принято различать два типа проявления галогенидосеребряных фотографич. материалов: химическое и физическое (названия условны). При «химическом» проявлении происходит восстановление серебра из галогенидов серебра эмульсионных зерен фотографич. слоя, а при «физическом» проявлении — из растворенной соли серебра (обычно $AgNO_3$), входящей в состав проявляющего р-ра (см. *Проявители фотографические*).

При проявлении органич. проявляющими веществами (наиболее частом в практике) восстановление серебра может быть изображено суммарным ур-нием (2) (на примере гидрохинонового проявителя); при цветном проявлении многослойных материалов процесс идет несколько иначе (см. *Цветная фотография*).

Из ур-ния (2) видно, что в процессе проявления образуются ионы водорода и брома. Кислота нейтрализуется щелочью проявителя, вследствие чего, если кислотно-основная буферная емкость проявителя недостаточно велика, снижается pH р-ра и, следовательно, концентрация активной формы проявляющего вещества (см. *Проявители фотографические*), что приводит к кажущемуся истощению проявителя. Образующиеся ионы Br^{-} тормозят проявление. Наблюдаемое в ходе П. ф.



падение активности проявителя может быть обусловлено: 1) израсходованием проявляющего вещества; 2) снижением pH проявителя; 3) накоплением ионов Br^{-}; 4) частичным окислением проявляющего вещества кислородом воздуха. Свойства рационально составленных проявителей остаются неизменными в течение относительно длительного времени, что обусловлено их достаточно большой кислотно-основной и окислительно-восстановительной буферной емкостью. При массовом машинном проявлении кино- и фотопленок постоянство свойств проявителей поддерживается периодич. введением добавок (подкрепляющих р-ров), содержащих проявляющее вещество и др. составные части проявителя.

Образование видимого изображения при П. ф. основано на «избирательном» действии проявителя на фотографич. слой: проявитель быстрее восстанавливает ионы серебра экспонированных участков слоя, чем неэкспонированных. Это обусловлено тем, что на экспонированных участках эмульсионные зерна содержат зародыши серебра (частицы скрытого изображения), выполняющие функции катализатора, ускоряющего реакцию фотографич. проявления. При нормальных условиях за время пребывания фотографич. слоя в проявителе полностью проявляются эмульсионные зерна с частицами скрытого изображения, а эмульсионные зерна, не содержащие этих частиц, остаются непроявленными. Выделение серебра под действием проявителя начинается от центров скрытого изображения и с увеличивающейся скоростью (автокаталитически) распространяется на все зерно. Фотографич. слой в целом, однако, проявляется с затухающей скоростью (за исключением самого начального, т. наз. индукционного, периода проявления), приблизительно по закону мономолекулярной реакции:

$$D=D_{\infty}(1-e^{-kt}) \qquad (3)$$

где D — оптич. плотность слоя при продолжительности проявления t, D_{∞} — оптич. плотность при полном проявлении слоя, e — основание натуральных логарифмов, k — константа скорости. Кажущееся противоречие (автокаталитич. проявление зерна и мономолекулярный характер проявления слоя) объясняется тем, что скорость (v) проявления слоя определяется не скоростью проявления зерна, а числом зерен, проявляющихся за единицу времени, и при этих условиях в каждый данный момент времени пропорциональна числу (n) способных к проявлению, но еще непроявленных эмульсионных зерен:

$$v=-\frac{dn}{dt}=kn \qquad (4)$$

Принимая во внимание, что оптич. плотность D приблизительно пропорциональна числу проявленных зерен: $N'=N-n$ (где N — общее число зерен), от ур-ния (4) легко перейти к ур-нию (3).

Относительно механизма каталитич. действия центров скрытого изображения и растущих в процессе проявлений зародышей серебра еще нет единой точки зрения. Наиболее вероятной представляется след. картина. Реакция восстановления серебра (ур-ние 1) слагается из стадии отдачи электронов проявляющим веществом (стадии окисления проявляющего вещества):

$$RedH=Ox+H^{+}+a\bar{e} \qquad (5)$$

и стадии восстановления серебра:

$$a\bar{e}+aAg^{+}=aAg \qquad (6)$$

Ряд наблюдений указывает, что более медленной, т. е. требующей более высокой энергии активации, является первая стадия (ур-ние 5). Серебряный катализатор (центр скрытого изображения, зародыш серебра) снижает энергию активации этой стадии реакции, вследствие чего на поверхности серебряного зародыша происходит каталитич. окисление проявляющего вещества. В соответствии с этим процесс проявления можно представить как окислительно-восстановительную реакцию на серебряном электроде, к-рый одновременно выполняет функции анода и катода. Поверхность зародыша, обращенная к проявляющему р-ру, выполняет анодные функции, а поверхность зародыша, обращенная к кристаллич. решетке галогенида серебра, выполняет катодные функции.

Электродвижущая сила (эдс) элемента, образованного указанными двумя электродами (анод и катод), равна разности потенциалов ΔE этих двух электродов:

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{Red\,Ox} \qquad (7)$$

причем:

$$\Delta E = E_0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Ag+]}{[Ag]} - \frac{RT}{aF}\ln\frac{[Ox]}{[RedH]} \qquad (8)$$

где

$$E_0 = E_{OAg} - E_{ORedOx} \qquad (9)$$

$\Delta E = 0$ соответствует равновесному состоянию, $\Delta E > 0$ — проявлению и $\Delta E < 0$ — растворению серебра. Опытным путем найдено, что в зависимости от условий проявление протекает при $\Delta E \geqslant 0{,}1-0{,}2$ *в*. Указанная разность потенциалов является необходимым, но не единственным условием осуществления реакции проявления. Второе необходимое условие заключается в каталитич. действии серебряного зародыша на отдачу электронов проявляющим веществом.

Лит.: Шеберстов В. И., Химия проявителей и проявления, 2 изд., М., 1941; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.—Л., 1949; Катушев Я. М., Шеберстов В. И., Основы теории фотографических процессов, 2 изд., М., 1954; Фаерман Г. П., Успехи научн. фотографии, 1955, 4, 127; Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958; Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960.

В. С. Чельцов, В. И. Шеберстов.

ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА — химические восстановители (обычно органич. соединения), применяемые при проявлении фотографич. слоя для восстановления галогенида серебра до свободного серебра. В таблице приведены наиболее употребительные П. в. Установлено, что из числа производных ароматического ряда проявляющей способностью обладают соединения, содержащие две активные группы (OH, NH_2) в орто- или пара-положении (мета-производные не проявляют). При замещении водорода в OH-группе исчезает проявляющая способность; замещение одного или обоих атомов водорода в группе NH_2 алкилами усиливает, а замещение арилами ослабляет проявляющую способность вещества. Введение третьей активной группы (NH_2 или OH) в ядро увеличивает проявляющую активность; введение в ядро электроположительных заместителей (алкилы) усиливает проявляющую способность вещества; электроотрицательные заместители (SO_3H, COOH, CN, NO_2 и др.) ослабляют или уничтожают проявляющую способность (напр., моносульфогидрохинон проявляет слабее, чем гидрохинон, а дисульфогидрохинон не проявляет вовсе).

Общую ф-лу для П. в. дал Кендалл (1936), к-рый установил, что проявлять могут органич. соединения, в молекулу

Наиболее употребительные проявляющие вещества

Название. Формула	Применение (проявляющие свойства)
Гидрохинон (*n*-диоксибензол)	Совместно с метолом или фенидоном в проявителях разнообразных свойств; индивидуально гл. обр. в контрастных энергичных проявителях; проявляет при pH ⩾ 10
Адурол (хлор- или бромгидрохинон)	Гл. обр. при проявлении фотобумаг для получения теплых тонов изображения; по проявляющим свойствам близок гидрохинону
Пирокатехин (*o*-диоксибензол)	Проявляет при pH ⩾ 9,5; дает маловуалирующие проявители; при употреблении без сульфита продукты его окисления дубят желатину
Пирогаллол (1,2,3-триоксибензол)	Для дубящего проявления в гидротипии; проявляет при pH⩾8
Парааминофенол (1,4-аминофенол)	Проявляет при pH⩾9,4; дает маловуалирующие проявители, хорошо прорабатывающие детали изображений

Продолжение

Название. Формула	Применение (проявляющие свойства)
Метол (сернокислая соль *n*-метиламинофенола)	Совместно с гидрохиноном в проявителях разнообразных свойств; индивидуально в мелкозернистых и выравнивающих проявителях; проявляет при pH⩾7
Глицин (параоксифениламиноуксусная кислота, оксифенилглицин)	Проявляет при pH⩾9; дает маловуалирующие проявители, хорошо прорабатывающие детали изображений; совместно с фенидоном или парафенилендиамином или метолом в мелкозернистых проявителях
Атомаль (оксиэтилортоаминофенолсульфат)	В мелкозернистом проявителе атомаль (см. *Проявители фотографические*)
Амидол (2,4-диаминофенолхлоргидрат)	Для проявления фотобумаг и первого (черно-белого) проявления цветных многослойных пленок в процессе с обращением; проявляет в щелочных и кислых р-рах (при pH⩾4)
Парафенилендиамин (1,4-диаминобензолхлоргидрат)	Для мелкозернистого, а также физич. проявления; проявляет при pH⩾6
Диметилпарафенилендиамин (1-амино-4-диметиламинобензолхлоргидрат)	Для цветного проявления многослойных цветных пленок и фотобумаг
Диэтилпарафенилендиамин (1-амино-4-диэтиламинобензолсульфат или хлоргидрат)	Для цветного проявления негативных многослойных цветных пленок
Этилоксиэтилпарафенилендиамин (1-амино-4-этилоксиэтиламинобензолсульфат или хлоргидрат)	Для цветного проявления позитивных многослойных цветных пленок и фотобумаг
Фенидон (1-фенил-3-пиразолидон)	Совместно с гидрохиноном (взамен метола) в проявителях разнообразных свойств; индивидуально не применяется; проявляет при pH⩾6

к-рых входит группировка $-(\underset{\alpha_1}{C}=\underset{\alpha_2}{C})_n-$, где α_1 и α_2 — группы OH, NH_2, NHR, NR_2 (R — алкил или другой заместитель), а n — малое целое число или нуль. Структура молекул П. в. производных бензола (см. таблицу), содержащих активные группы в орто-положении (напр., пирокатехин), отвечает формуле Кендалла при $n=1$, а при положении активных групп в пара-положении (метол, гидрохинон и др.) при $n=2$; $n=0$ соответствует перекиси водорода (HO—HO), гидроксиламину ($HO—NH_2$) и гидразину ($H_2N—NH_2$), к-рые в нек-рой степени также обладают проявляющей способностью. Формула Кендалла применима также для алифатич. и гетероциклич. соединений. Проявляющей способностью обладают аскорбиновая и окситетроновая к-ты, многие оксиаминопиримидины и оксиаминопиридины. Сюда же можно отнести такие соединения, как фуроин, диоксиацетон, α-аминокетоны и 4-аминопиразолоны (енольные таутомерные формы этих соединений удовлетворяют формуле Кендалла). Проявляющей способностью обладают также пиразолидоны, хотя структура их молекулы не отвечает формуле Кендалла; к таким соединениям относится 1-фенил-3-пиразолидон (фенидон), получивший практич. применение (фенидон сам по себе проявляет очень слабо, но в сочетании с гидрохиноном является хорошим проявителем). Аналогичен фенидону по свойствам (как проявитель) 8-окситетрагидрохинолин.

П. в., являющиеся оксипроизводными,— слабые кислоты, аминопроизводные — слабые основания, оксиаминопроизводные — амфотерны. Константы первой ступени кислотной диссоциации П. в. порядка 10^{-9}—10^{-11}; константы первой ступени основной диссоциации — порядка 10^{-8}—10^{-9}. С кислотно-основными функциями П. в. связана необходимость поддержания определенных значений pH *проявителей фотографических*.

Из неорганич. соединений в качестве П. в. применяют комплексные соединения 2-валентного железа, напр. с солями щавелевой к-ты или этилендиаминтетрауксусной к-ты. Рекомендовано также применение солей 3-валентного титана в сочетании с $K_2C_2O_4$ или с натриевыми солями этилендиаминтетрауксусной к-ты. Представляет интерес применение солей 2-валентного ванадия в кислом р-ре. Были рекомендованы в качестве проявляющих веществ также соли Cu^+, Cr^{2+} и др.

Лит.: Мархилевич К. И. [и др.], Современное развитие фотографических процессов, М., 1960, гл. 1; см. также лит. при ст. *Проявление фотографическое*. *В. И. Шеберстов.*

ПРЯМОЕ ДЕЙСТВИЕ — распространенный в радиационной химии термин, под к-рым понимается непосредственное взаимодействие ионизирующего излучения с растворенным веществом или с одним из компонентов смеси. Передаваемая в результате такого взаимодействия энергия в первом приближении пропорциональна отношению числа электронов, принадлежащих данному компоненту, к общему их числу в смеси. Более точно она рассчитывается на основании данных о характере поглощения излучения компонентами смеси. Выход радиационно-химич. превращения за счет П. д., отнесенный ко всей поглощенной в системе энергии излучения, растет пропорционально концентрации компонента в смеси. По отношению к энергии, поглощенной только данным компонентом смеси, он остается постоянным в широком интервале концентраций. Отмеченные закономерности наблюдались в конц. водных р-рах нек-рых неорганич. веществ (KBr, $HClO_4$), бинарных смесях органич. веществ (бензол-толуол, метилметакрилат-стирол), а также в ряде др. систем.

Лит.: Врусенцева С. А., Долин П. И., в кн.: Труды 1 Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., 1958; Кронгауз В. А., Усп. химии, 1962, 31, вып. 2, 222. *А. М. Кабакчи.*

ПРЯМОЛИНЕЙНОГО ДИАМЕТРА ПРАВИЛО — 1) Закономерность, согласно к-рой полусумма плотностей жидкости $D_ж$ и ее насыщенного пара $D_п$ приближенно выражается линейной функцией темп-ры t:

$$(D_ж+D_п)/2=m+nt$$

где m и n — постоянные. Если по оси абсцисс отложить плотность D, а по оси ординат — темп-ру t, то плотности равновесных между собой жидкости и пара при разных темп-рах представятся кривой параболич. вида akb (рис. 1), диаметр к-рой ck представляет собой прямую линию, пересекающую кривую akb в точке k, отвечающей критич. темп-ре $t_{крит.}$. Абсцисса точки k равна критич. плотности $D_к$. Это правило позволяет определять критич. плотность и объем (т. е. плотность и уд. объем вещества в *критическом состоянии*) посредством экстраполяции из данных, полученных для темп-р ниже критической; прямое же определение критич. плотности связано с большими экспериментальными трудностями. П.д.п. было установлено в 1886 Л. Кальете и Э. Матиасом.

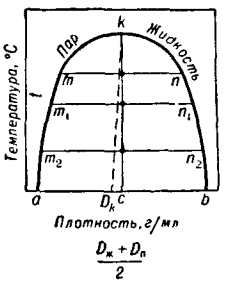


Рис. 1.

2) Закономерность, согласно к-рой среднее арифметич. из состава двух равновесных жидких фаз, выраженного в весовых долях или процентах, есть приближенно линейная функция темп-ры, причем точка пересечения этой прямой с кривой взаимной растворимости двух жидкостей отвечает верхней критич. темп-ре растворения. Согласно этому правилу, середины хорд mn, m_1n_1, m_2n_2 (рис. 2), проведенных через сопряженные точки кривой akb взаимной растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей A и B, лежат почти на одной прямой ck. Эта прямая пересекает кривую akb в точке k, отвечающей верхней критич. темп-ре растворения. Для нахождения верхней критич. темп-ры растворения двух ограниченно смешивающихся жидкостей делят пополам хорды mn, m_1n_1, m_2n_2, проводят через точки деления прямую и продолжают ее до пересечения с кривой akb (см. *Критическая температура растворения*). Это правило установлено в 1885 В. Ф. Алексеевым и подтверждено в 1898 В. Ротмундом.

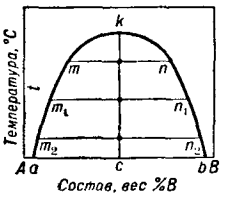
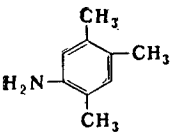


Рис. 2.

Лит.: Киреев В. А., Курс физической химии, 2 изд., М.—Л., 1956; Погодин С. А., Усп. химии, 1950, 19, вып. 1.

ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ — синтетич. красители, окрашивающие непосредственно без предварительного протравливания целлюлозные, белковые и полиамидные волокна (например, капрон). К прямым красителям относят натриевые соли сульфо- и карбоновых кислот моно-, бис- и полиазосоединений (см. *Азокрасители*), а также *тиазоловые красители* (см. также *Крашение текстильных материалов*).

ПСЕВДОКУМИДИН (5-амино-1,2,4-триметилбензол) $C_9H_{13}N$, мол. в. 135,2 — кристаллы, бесцветные иглы (из воды); т. пл. 68°; т. кип. 234—235°. Растворимость в воде (в *г/л*): 1,198 (12,4°), 1,498 (28,7°). Константа диссоциации в воде:



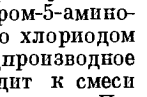
$K=1,72\cdot10^{-9}$ (25°), $4,8\cdot10^{-9}$ (18°).

П.—типичный ароматич. амин, хлоргидрат легко растворяется в воде, нитрат трудно растворим. Соли П. с органич. к-тами используют для идентификации (напр., соль с 2-бромбензойной к-той, т. пл. 106—106,5°; соль с 2-нитробензойной к-той, т. пл. 133—134°; соль с бензолсульфокислотой, т. пл. 217°). При нагревании П. с фталевым ангидридом образуется N-(2,4,5-триметилфенил)-фталимид. С фосгеном П. дает 2,4,5-триметилфенилизоцианат. П. реагирует с бромцианом

(в водном р-ре в присутствии $NaHCO_3$) с образованием N-цианпсевдокумидина. Нагревание П. с CH_2J_2 приводит к гексаметилакридину. П. легко диазотируется. При окислении CrO_3 или MnO_2 в разб. H_2SO_4 образуется *п*-ксилохинон. При гидрировании (H_2/Pt, 55°, 2 *ат*) в смеси $HCl+CH_3COOH$ П. дает *цис*-5-амино-*цис*-1,2,4-триметилциклогексан. При бромировании П. в ледяной CH_3COOH получается 6-бром-5-амино-1,2,4-триметилбензол, при обработке к-рого хлориодом в солянокислом р-ре образуется 6-иодпроизводное П. Нитрование П. в конц. H_2SO_4 приводит к смеси 3-нитро- и 6-нитро-5-амино-1,2,4-триметилбензолов. Получают П. нитрованием псевдокумола и последующим восстановлением нитрогруппы в 5-нитропсевдокумоле. П. применяют для получения азокрасителей.

В. А. Пучков.

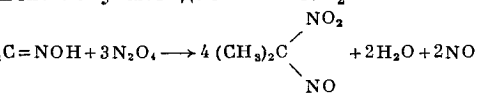
ПСЕВДОНИТРОЛЫ (алкилпсевдонитролы, гемнитрозонитроалканы) — соединения общей ф-лы



где R и R' — алкилы.

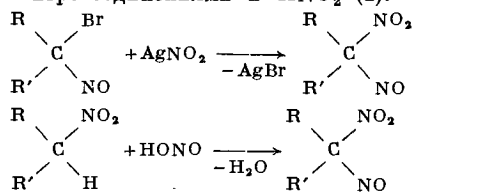
П. — бесцветные, легкоплавкие кристаллич. вещества; растворимы в спирте, хлороформе, бензоле, плохо растворимы в воде и эфире, нерастворимы в щелочах. Подобно всем истинным *нитрозосоединениям*, П. в твердом состоянии димерны и бесцветны, в расплавах и растворах — мономерны и окрашены в интенсивно-синий или сине-зеленый цвет. Окисление П. (напр., CrO_3) приводит к соответствующим динитроалканам, восстановление (амальгамой алюминия и др.) дает кетоксимы.

П. обычно получают действием NO_2 на кетоксимы:



$$4(CH_3)_2C{=}NOH+3N_2O_4 \longrightarrow 4(CH_3)_2C(NO_2)(NO)+2H_2O+2NO$$

П. могут быть также получены электрохимич. окислением оксимов (Шмидт), взаимодействием бромнитрозоалканов с $AgNO_2$ (1) и реакцией между вторичными нитросоединениями и HNO_2 (2):



$$R_2C(Br)(NO) + AgNO_2 \xrightarrow[-AgBr]{} R_2C(NO_2)(NO) \quad (1)$$

$$R_2C(NO_2)(H) + HONO \xrightarrow[-H_2O]{} R_2C(NO_2)(NO) \quad (2)$$

Последняя реакция служит для качественного определения вторичных нитросоединений.

В. Н. Фросин.

ПСЕВДООЖИЖЕНИЕ — превращение слоя зернистого сыпучего материала в «псевдожидкость» под воздействием проходящего через слой потока ожижающего агента — газа или жидкости. При определенной скорости потока ожижающего агента частицы твердого материала начинают перемещаться относительно друг друга, и слой «ожижается», т. е. приобретает нек-рые свойства капельной жидкости. С дальнейшим увеличением скорости потока ожижающего агента слой расширяется, и интенсивность движения частиц возрастает, но как только сила гидродинамич. давления начинает превышать силу тяжести, частицы уносятся из слоя. Псевдоожиженный слой, подобно капельной жидкости, подчиняется законам гидростатики, чем и объясняется его название.

На рис. 1 приведена диаграмма П., характеризующая зависимость перепада давления ΔP в слое от скорости ожижающего агента (w). Линия *1* представляет идеальную кривую П., восходящая ветвь к-рой соответствует движению ожижающего агента через неподвижный слой. Точка M соответствует переходу слоя в псевдоожиженное состояние, а ее абсцисса — скорости начала П. (w_0'). С этого момента сопротивление псевдоожиженного слоя ΔP остается неизменным (участок MN) до достижения скорости w_0'' (скорость начала уноса частиц), начиная с к-рой материал выносится из слоя. В результате уноса частиц и уменьшения количества твердого материала ($G_т$) при $w>w_0''$ понижается ΔP. Вблизи точки M и на участке OM реальные кривые П., получаемые при увеличении w (линия *2*) и при ее уменьшении (линия *3*), не совпадают. Затрата энергии на переход неподвижного слоя в псевдоожиженное состояние отображается на реальной кривой П. (только на линии *2*) пиком давления $\Delta\pi$, возрастающим с плотностью упаковки частиц в неподвижном слое.

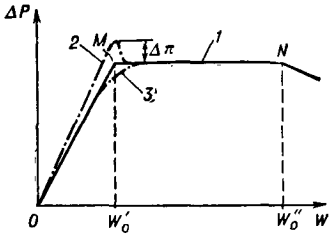


Рис. 1. Кривые псевдоожижения: *1* — идеальная кривая; *2* — кривая, получаемая при увеличении скорости ожижающего агента; *3* — кривая, получаемая при уменьшении скорости ожижающего агента.

Псевдоожиженный слой может иметь различную структуру: спокойное П. с резко очерченной свободной поверхностью псевдоожиженного слоя наблюдается лишь вблизи точки M; с дальнейшим увеличением скорости ожижающего агента появляются сначала мелкие пузырьки газа (кипящий слой), затем — более крупные (слой с барботажем пузырей) и, наконец, начинается размывание верхней границы слоя и вынос твердых частиц. Частицы различного размера $D_р$ и плотности $\gamma_т$ сортируются по высоте: мелкие и легкие располагаются преимущественно в верхних зонах. В высоких и узких каналах газовые пузыри могут образовать сплошные «пробки», разделяющие подвижные «поршни» псевдоожижаемого материала (рис. 2, *а*). При П. материала, склонного к слипанию (в частности, влажного), возможно возникновение слоя с каналообразованием: ожижающий агент проходит через слой по отдельным каналам, основная масса твердого материала остается неподвижной. При П. в конич. (коническо-цилиндрич.) аппаратах с углом в вершине конуса более 20° возможно образование фонтанирующего слоя: струя ожижающего агента, проходя преим. по оси аппарата, фонтаном выбрасывает частицы к периферии, где они сплошным потоком непрерывно сползают вдоль стенок конуса к его вершине (рис. 2, *б*).

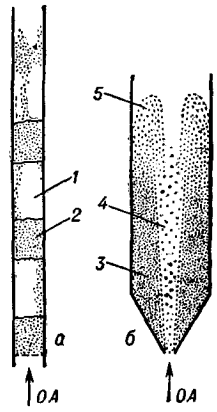


Рис. 2. Отдельные случаи псевдоожижения: *а* — поршневой режим; *б* — фонтанирующий слой; *1* — газовая пробка; *2* — «поршень» твердого материала; *3* — сползающий периферийный кольцевой слой; *4* — псевдоожиженное ядро слоя; *5* — фонтан; ОА — поток ожижающего агента.

Псевдоожиженный слой может быть организован не только в поле сил тяжести, но также в поле магнитных и центробежных сил (рис. 3). Последние могут в десятки и сотни раз превышать силу тяжести, вызывая соответственный рост w_0' и w_0'', а следовательно, и увеличение производительности аппарата по ожижающему агенту.

Псевдоожиженный слой характеризуется следующими основными параметрами:

Порозностью ε — отношением объема, занятого ожижающим агентом $V_п$, к полному объему псевдоожиженного слоя V: $\varepsilon=V_п/V$. Отношение объема, занятого твердым материалом $V_т$, к полному объему V равно $1-\varepsilon$. В неподвижном слое величина ε близка к 0,4; в псевдоожиженном слое она возрастает с увеличением скорости, составляя 0,45—0,70 (плотная фаза) или 0,7—0,8 (разбавленная фаза); при уносе $\varepsilon\to1$.

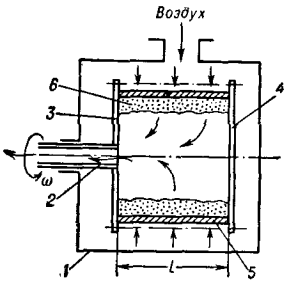


Рис. 3. Псевдоожиженный слой в поле центробежных сил: *1* — герметичный кожух; *2* — вращающийся полый вал; *3* — несущий диск; *4* — крышка; *5* — пористая вращающаяся газораспределительная решетка; *6* — вращающийся слой псевдоожиженного твердого материала.

Числом псевдоожижения W — отношением рабочей скорости ожижающего агента w к скорости начала П.: $W=w/w_0'$.

Относительным расширением (степенью расширения) слоя R — отношением объема псевдоожиженного слоя к объему неподвижного слоя $V_н$: $R=V/V_н$.

Эффективностью псевдоожижения η — отношением энергии, затрачиваемой на движение частиц $N_д$, к полной затрате энергии N на П.: $\eta=N_д/N$.

Перепад давления в псевдоожиженном слое $\Delta P_н$ определяется из равенства силы гидродинамич. давления и силы, препятствующей выносу частиц из слоя:

$$-Fdp=adM_э$$

откуда

$$\Delta P_k=\int_{p_2}^{p_1} dp=\int_{M_э}^{a} FdM_э$$

где F — площадь поперечного сечения псевдоожиженного слоя; a — ускорение силы, противодействующей выносу частиц из псевдоожиженного слоя; $M_э=M_т-M_0$ — эффективная масса твердого материала (с учетом Архимедовых сил); индексы «т» и «о» относятся соответственно к твердому материалу и ожижающему агенту.

В поле сил тяжести $a=g$ (ускорение силы тяжести); поэтому при $F=\text{const}$:

$$\Delta P_k=M_э g/F=G_э/F$$

где $G_э=G_т-G_0$ — эффективный вес твердого материала в слое. Это выражение приводится к виду:

$$\Delta P_k=\gamma_{тэ}(1-\varepsilon)h=(\gamma_т-\gamma_0)(1-\varepsilon)h$$

а при П. газами:

$$\Delta P_k\approx\gamma_т(1-\varepsilon)h$$

В псевдоожиженном слое величина ε и высота слоя h изменяются со скоростью ожижающего агента, однако $(1-\varepsilon)h=\text{const}$.

При П. в барабане (рис. 3), вращающемся с угловой скоростью ω:

$$\Delta P_k=G_э\omega^2/2\pi l g$$

Вследствие неравномерности процесса П. действительные вначения ΔP_k обычно составляют 0,8—1,0 от теоретич., а кривые П. могут отличаться по форме от изображенных на рис. 1. Так, для слоя с каналообразованием наблюдаются внезапные невоспроизводимые понижения давления вблизи начала П. (правее точки M); для фонтанирующего слоя характерна бо́льшая величина пики давления.

Перепад давления в точке M может быть рассчитан по ф-ле для псевдоожиженного слоя (ΔP_k) и по ф-ле для неподвижного слоя ($\Delta P_н$). Приравнивая величины ΔP_k и $\Delta P_н$, получают общее выражение для скорости начала П. Весовая скорость ожижающего агента в момент начала П. (точка M) зависит от режима движения ожижающего агента. На практике этот режим обычно ламинарный, и упомянутая скорость ($G_0'=3600\cdot w_0'\gamma_0$, *кг/м² час*) определяется по ф-ле:

$$G_0'=33{,}2\,D_p^{1,82}\,[\gamma_0(\gamma_т-\gamma_0)]^{0,94}/(\mu g)^{0,88}$$

где D_p выражен в *м*, $\gamma_т$ и γ_0 — в *кг/м³* и μ — в *кг·сек/м²*.

За скорость уноса w_0'' принимают скорость витания частицы $w_в$, вычисляемую в зависимости от режима обтекания частицы потоком ожижающего агента (см. *Пневмотранспорт*). Расширение слоя при П. газами можно определить по ф-ле:

$$\varepsilon_{ср.}=Ar^{-0,21}(18\,Re+0{,}36\,Re^2)^{0,21}$$

Локальные значения $\varepsilon(R)$ могут в пределах слоя значительно отличаться от средних величин порозности $\varepsilon_{ср.}$ и степени расширения $R_{ср.}$: у стенок аппарата порозность понижена, у распределительной решетки — несколько увеличена. Расширение слоя при П. жидкостями обычно описывается ур-ниями типа:

$$w/w_0''=\varepsilon^m \quad и \quad \varepsilon=(w/w_0'')^{1/m}$$

где m зависит от режима движения.

Интенсивное движение частиц в псевдоожиженном слое приводит к эффективному перемешиванию твердого материала и ожижающего агента, обусловливая выравнивание темп-р, концентраций и др. параметров по объему слоя. Интенсивность перемешивания возрастает с увеличением скорости ожижающего агента и разности $(\gamma_т-\gamma_0)$.

Перемешивание при П. существенно влияет на время пребывания твердого материала (при работе с вводом и выводом твердой фазы) и ожижающего агента в объеме слоя. Среднее время их пребывания в слое рассчитывается по ф-лам:

$$(\tau_0)_{тм}=G_т/P_т \quad и \quad (\tau_0)_{оа}=G_{оа}/P_{оа}$$

где $G_т$ и $G_{оа}$ — весовые количества твердого материала и ожижающего агента, находящихся в аппарате с псевдоожиженным слоем; $P_т$ и $P_{оа}$ — весовые расходы твердого материала и ожижающего агента.

Действительное время пребывания отдельных частиц в слое τ может отличаться от τ_0. Поскольку псевдоожиженный слой близок к системе с полным перемешиванием, то вероятность продолжительности пребывания частицы в слое не менее τ (часов) составляет $x=e^{-\tau/\tau_0}$, причем $0\leqslant\tau<\infty$.

При использовании многосекционного аппарата время пребывания основной массы частиц приближается к среднему. В частности, для двухсекционного аппарата:

$$x=(1+\tau/\tau_0')\,e^{-\tau/\tau_0'}$$

где τ_0' — среднее время пребывания частицы в одной секции.

Интенсивность перемешивания ожижающего агента в псевдоожиженном слое иллюстрируется рис. 4. Если через слой твердого материала пропускать ожижающий агент с концентрацией меченого вещества C_0, а с момента времени $\tau=0$ продолжать подачу ожижающего агента без меченого вещества ($C=0$), то в случае идеального вытеснения зависимость $C=f(\tau)$ на выходе из слоя будет следовать кривой *1*. При полном перемешивании C изменяется в соответствии с кривой *2* и ф-лой $C/C_0=e^{-\tau/\tau_0}$.

Рис. 4. Время пребывания ожижающего агента в слое: *1* — идеальное вытеснение; *2* — полное перемешивание в неподвижном *3* и псевдоожиженном *4* слоях.

В неподвижном слое, как видно из рис. 4, изменение концентрации C приближается к кривой идеального вытеснения (кривая 3), а в псевдоожиженном слое — к кривой полного перемешивания (кривая *4*). Секционирование аппарата приближает кривую для псевдоожиженного слоя к линии *1*, т. е. к режиму идеального вытеснения.

Благодаря интенсивному перемешиванию темп-ра в псевдоожиженном слое практически неизменна по его высоте и поперечному сечению, даже при протекании процессов с большими тепловыми эффектами. Это явление обусловлено гл. обр. переносом тепла движущимися частицами твердого материала («эффективная теплопроводность» псевдоожиженного слоя измеряется тысячами *ккал/м·час·°С*). Темп-ра ожижающего агента после входа его в псевдоожиженный слой выравнивается на коротком участке над распределительной решеткой, обычно не превышающем 30—60 *мм* при П. газами. При проведении высокоинапряженных процессов нередко требуется размещать в псевдоожиженном слое поверхности теплообмена. Темп-рный перепад между псевдоожиженным слоем и расположенными в нем теплообменными поверхностями обычно сосредоточен в прилегающем к ним слое толщиной 2—3 *мм*.

Интенсивность теплообмена между ожижающим агентом и мелкими твердыми частицами (размером в десятые доли *мм*) определяется теплоотдачей к их поверхности, так как темп-рный градиент в таких частицах крайне незначителен. Очевидно, по этой причине не отмечается влияние на теплообмен теплопроводности $\lambda_т$ и теплоемкости $c_т$ твердых частиц. В то же время коэфф. теплоотдачи от ожижающего агента к частице $\alpha_ч$ заметно возрастает с увеличением размера частиц и менее заметно — с удельным весом твердого материала. Величина $\alpha_ч$, как правило, невелика (при П. газами — порядка нескольких *ккал/м²·час·°С*).

При переходе от неподвижного слоя к псевдоожиженному наблюдается резкое увеличение коэфф. теплоотдачи между псевдоожиженным слоем и теплообменной поверхностью: от нескольких единиц или десятков при П. газами α_c возрастает до нескольких сотен и даже тысяч *ккал/м²·час·°С*. При П. капельными жидкостями α_c возрастает в 2—4 раза в сравнении с α для жидкостей, в к-рых отсутствует псевдоожижаемый материал. При дальнейшем увеличении скорости ожижающего агента α_c проходит через максимум, обусловленный конкурирующим влиянием роста интенсивности движения частиц (рост α_c) и уменьшения их концентрации около теплообменной поверхности (рост ε и падение α_c).

Максимальное значение коэфф. теплоотдачи от теплообменной поверхности к воздуху $\alpha_{макс.}$ может быть рассчитано по ф-ле:

$$Nu_{макс.} = 0{,}86\, Ar^{0,2}$$

Эта ф-ла проверена в аппаратах диаметром 50—120 *мм* при весовых скоростях газа от 100 до 7300 *кг/м²·ч* для $2<W<20$ и $1{,}05<R<1{,}50$.

При неизменной скорости ожижающего агента величина α_c уменьшается с ростом размера частиц D_p. Теплопроводность твердого материала $\lambda_т$ не влияет на α_c. Величина α_c заметно изменяется в пределах участка тепловой стабилизации, но выше этого участка остается практически неизменной и не зависит от высоты теплообменной поверхности и псевдоожиженного слоя. Значение α_c в плотной фазе при теплопередаче через наружную стенку, ограничивающую псевдоожиженный слой, может быть рассчитано для восходящей ветви по ф-ле:

$$Nu = 0{,}16\left(c_т\gamma_т D_p^{1,5} g^{0,5}/\lambda\right)^{0,4}(Re\eta/R)^{0,36}$$

Для горизонтальной одиночной трубки, расположенной внутри слоя,

$$Nu = \alpha_c\delta_г/\lambda = 0{,}96\, Re_г^{0,34} Pr^{0,33}(h/D_т)^{0,16}$$

где $Re_г = w\delta_г\gamma/\mu g$; $D_т$ — диаметр аппарата, h — высота подъема трубки над распределительной решеткой и $\delta_г = D_p\varepsilon/6(1-\varepsilon)$ — гидравлич. радиус порового канала. В горизонтальных пучках трубы целесообразно располагать возможно дальше одна от другой и преимущественно в шахматном порядке, во избежание ухудшения α_c для вышележащих труб, попадающих в гидродинамич. тень от нижних. Для вертикально расположенной одиночной трубки (и для пучков труб с достаточно большим шагом S)

$$Nu_г = 1{,}31\, Re_г^{0,285} Pr^{0,33} W^{-0,20}(1-r/R_t)^{0,36}$$

где R_t — радиус аппарата, r — расстояние трубки от оси аппарата.

Последние формулы получены в аппаратах диаметрами до 275 *мм* и проверены в пределах $0{,}2<Re_г<3{,}0$; $1{,}5<W<9$; $0{,}2<h/D_т<0{,}8$; $0{,}2<r/R_t<0{,}8$.

Для тесных же пучков вертикальных труб диаметром d_t

$$\frac{Nu}{Nu_{макс.}} = 1 - 0{,}73\left(1-\frac{r}{R_t}\right)\{1-\mathrm{th}\,[b(W-1)]\}$$

причем

$$Nu_{макс.} = 0{,}64\, Ar^{0,22}(S/d_t)^{0,09}$$

а

$$b = 2{,}24 - \frac{1{,}29}{Re_{ob}+0{,}40}$$

Приведенная формула проверена в пределах $S/d_t = 2-5$, $Ar = 210-2400$, $r/R_t = 0-0{,}7$ и критерия Рейнольдса в верхнем сечении слоя в момент начала псевдоожижения $Re_{ob} = 0{,}3-2{,}7$.

Для определения α_c в разбавленной фазе псевдоожиженного слоя нет надежных критериальных зависимостей. Применительно к П. воздухом и в пределах $\varepsilon = 0{,}56-0{,}98$ рекомендуются приближенные формулы:

для наружной теплообменной поверхности:

$$\alpha_c = 7{,}17\cdot 10^{-3}\left(\gamma_{сп} w\gamma\cdot 3600/D_p^3\right)^{0,263}$$

для теплообменной поверхности внутри слоя:

$$\alpha_c = 0{,}02425\left(\gamma_{сп}^2/D_p^3\right)^{0,238}$$

где $\gamma_{сп} = \gamma_т(1-\varepsilon)$ — весовая концентрация твердого материала в псевдоожиженном слое, *кг/м³*.

Процессы *массообмена*, происходящие в псевдоожиженном слое, подчиняются общим законам переноса вещества. При этом, вследствие приближения псевдоожиженного слоя к системе с полным перемешиванием, движущая сила процесса близка к разности $\Delta C_{пп} = C^* - C_к$, где C^* и $C_к$ — концентрации вещества в ожижающем агенте, соответственно — равновесная и на выходе из слоя. Заметим, что при прочих равных условиях величина $\Delta C_{пп}$ меньше среднелогарифмич. разности концентраций. Количественные закономерности массопередачи в псевдоожиженном слое в обобщенной форме до сих пор не установлены.

С целью приближения процессов в псевдоожиженном слое к противотоку ожижающего агента и твердого материала прибегают к секционированию аппаратов (рис. 5), что позволяет получить значительные продольные градиенты концентраций (и темп-р), т. е. повысить среднюю движущую силу процесса.

Следствием интенсивного перемешивания в псевдоожиженном слое является разбавление активных компонентов продуктами реакции, что приводит к уменьшению скорости реакций, порядок к-рых превышает нулевой. В результате, для осуществления химич. процессов в псевдоожиженном слое, при прочих равных условиях, требуется больший реакционный объем, чем в неподвижном слое, причем это различие тем больше, чем выше порядок реакции.

С увеличением отношения высоты слоя к диаметру аппарата L/D_t, а также с уменьшением D_t при неизменном L/D_t степень превращения увеличивается,

поскольку движение ОА при этом приближается к режиму идеального вытеснения.

В пром-сти процессы с псевдоожиженным слоем нашли применение для осуществления различных реакций, адсорбции из газов и жидкостей, для теплообмена, сушки и обжига твердого материала, а также для его перемешивания, классификации и транспортировки. Простота устройства, интенсивность действия, легкость автоматизации, относительно небольшое гидравлич. сопротивление слоя и независимость его от скорости ожижающего агента обеспечили все расширяющееся применение аппаратов с псевдоожиженным слоем зернистых материалов. Наряду с большими преимуществами этим аппаратам свойственны также недостатки, среди к-рых наиболее существенными являются истирание частиц псевдоожиженного материала и значительный унос их восходящим потоком ожижающего агента, эрозия аппаратуры, ограниченный диапазон скоростей ожижающего агента и трудность реализации процессов в случае широкого гранулометрич. состава зернистого материала.

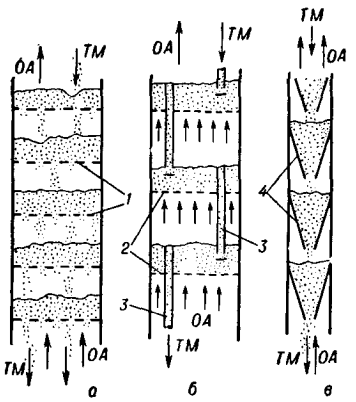


Рис. 5. Схемы простейших вариантов секционированных аппаратов с псевдоожиженным слоем: *а* — аппарат с провальными решетками; *б* — аппарат с переточными трубками; *в* — многоконусный аппарат; *1* — провальные решетки; *2* — беспровальные тарелки для распределения ожижающего агента; *3* — переточные трубки с ограничителями; *4* — конические секции; *ТМ* — поток твердого материала; ОА — поток ожижающего агента.

Одним из первых примеров промышленного применения псевдоожиженного слоя являются каталитич. *крекинг* и газификация топлив (см. *Газификация твердых топлив*. Газификация в кипящем или псевдоожиженном слое). В последнем случае, применяя воздух, обогащенный кислородом, с добавлением водяного пара можно получать смесь газов, пригодную для синтеза аммиака, метанола, синтина и др. Ниже приведены технологич. схемы нек-рых процессов с псевдоожиженным слоем зернистых материалов.

Окисление нафталина во фталевый ангидрид (рис. 6). Расплавленный нафталин и воздух, сжатый турбокомпрессором *8* и нагретый в теплообменнике *6*, поступают в испаритель *3*, откуда парогазовая смесь подается в реактор *А*, ожижая слой катализатора. Газообразные продукты реакции проходят теплообменник *6*, фильтры *7*, теплообменник *10* и конденсаторы *11*, после чего газ промывается от несконденсировавшихся продуктов в распылительной колонне *12*. Диаметр и высота промышленных реакторов для окисления нафталина во фталевый ангидрид достигает, соответственно, до 3,25 и 7,3 *м*. В аппаратах с псевдоожиженным слоем, благодаря интенсивному перемешиванию и отводу тепла, исключена возможность воспламенения реакционной смеси и взрыва за счет местных перегревов, что позволяет использовать смеси с высоким содержанием паров нафталина.

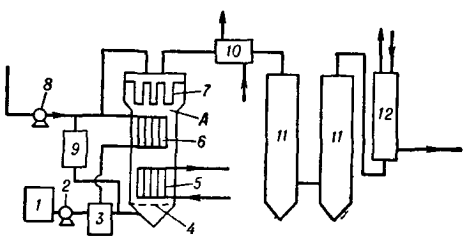


Рис. 6. Схема установки для производства фталевого ангидрида: *1* — емкость для нафталина; *2* — насос для подачи нафталина; *3* — испаритель нафталина; *4* — распределительная решетка; *5* — охлаждающая поверхность; *6* — теплообменные поверхности; *7* — фильтры; *8* — турбокомпрессор; *9* — воздухоподогреватель; *10* — теплообменник; *11* — конденсаторы; *12* — промывная колонна; А—реактор.

Обжиг пиритов. На рис. 7 изображена установка для обжига 100 *т/сутки* пирита. Непрерывно поступающий в печь *5* колчедан ожижается потоком воздуха. Огарки выводятся из печи на транспортер, а обжиговые газы со взвесью мелких частиц отводятся через парокотельный агрегат *6* и *7* в сухие электрофильтры, а затем в холодильник, откуда уходят на дальнейшую переработку. В систему парокотельного агрегата включена теплообменная секция, расположенная непосредственно в псевдоожиженном слое. Печь имеет диаметр 2,5 *м* и работает с нагрузкой около 1 *т/ч* пирита на 1 $м^2$ распределительной решетки.

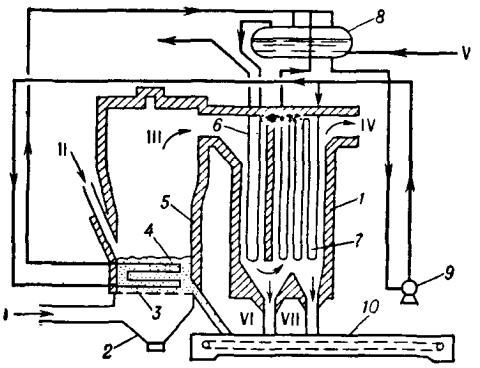


Рис. 7. Печь для обжига колчедана: *1* — подача воздуха; *II* — подача колчедана; *III* — отвод газовзвеси из псевдоожиженного слоя; *IV* — отвод отходящих газов обжига; *V* — подвод воды для питания котла; *VI*, *VII* — отвод огарков; *1* — генератор пара; *2* — донная часть печи; *3* — распределительная решетка; *4* — псевдоожиженный слой; *5* — обжиговая печь; *6* — пароперегреватель; *7* — котел; *8* — сепаратор; *9* — циркуляционный насос; *10* — транспортер для огарков.

Обжиг в печах в псевдоожиженном слое происходит со значительно большей интенсивностью, нежели в механич. печах. При этом возможно использование бедных пиритов и их флотационных концентратов, а также утилизация выделяющегося тепла для получения пара.

Сушка влажных материалов. На рис. 8 приведена схема установки для сушки себациновой к-ты в псевдоожиженном слое. Воздух засасывается вентилятором *7* через фильтр *1* и ка-

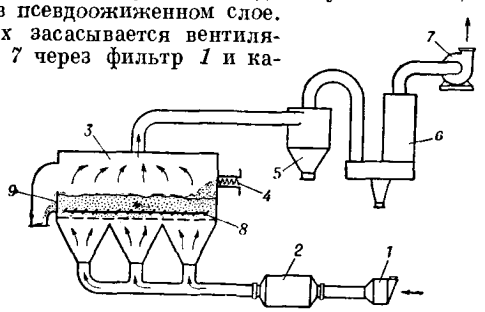


Рис. 8. Схема установки для сушки себациновой кислоты в псевдоожиженном слое: *1* — фильтр; *2* — калорифер; *3* — камера с псевдоожиженным слоем; *4* — шнек; *5* — циклон; *6* — фильтр; *7* — вентилятор; *8* — ворошитель; *9* — порог.

лорифер 2 в прямоугольную сушильную камеру 3, куда шнеком подается твердый материал. Высушенный материал «переливается» через порог *9* и выводится из аппарата, а воздух после обеспыливания в циклоне *5* и фильтре *6* выбрасывается в атмосферу. Материал высушивается до влажности 0,1%, причем напряжение по влаге превышает 30 *кг/м²·час*. Сушильные аппараты с псевдоожиженным слоем бывают 2- и 3-ярусные, а также круглого сечения.

Горизонтальный классификатор. На рис. 9 изображен классификатор для отделения угля от породы с применением песка в качестве утяжелителя. При псевдоожижении песка воздухом образуется достаточно однородный псевдоожиженный слой с объемным

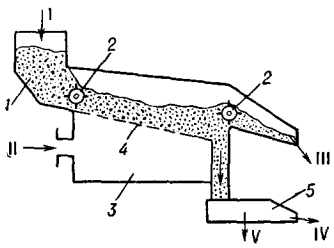


Рис. 9. Классификатор (пневматический стол) с псевдоожиженным слоем утяжелителя: *I* — смесь угля и породы с песком; *II* — воздух; *III* — обогащенный уголь; *IV* — порода; *V* — песок; *1* — загрузочный бункер; *2* — лопастные барабаны; *3* — дутьевая коробка; *4* — газораспределительное устройство; *5* — грохот.

весом, бóльшим, чем у угля, но меньшим, чем у породы. В таком слое куски угля всплывают, а породы — тонут. Исходная смесь породы и угля с добавкой мелкого песка из бункера *1* через лопастной барабан *2* попадает в классификатор, в к-ром находится псевдоожиженный слой песка в плотной фазе. По мере движения смеси по наклонной распределительной решетке куски породы скапливаются в нижних зонах слоя, а угля — у свободной поверхности. Обогащенный уголь с небольшой примесью песка отводится барабаном *2* в приемный бункер. Порода и основная масса песка по каналу подается на грохот *5*, где песок отделяется от породы. При недостаточном обогащении в одном классификаторе последовательно устанавливаются несколько аппаратов.

Пневможелоб. На рис. 10 изображено устройство для транспортировки мелкозернистого ма-

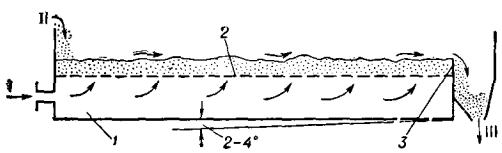


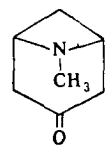
Рис. 10. Пневможелоб: *I* — подача воздуха; *II* — подача сыпучего материала; *III* — вывод сыпучего материала; *1* — дутьевая камера; *2* — газораспределительное устройство; *3* — порог.

териала. Воздух, подаваемый в нижнюю камеру *1*, проходит через распределительную решетку *2* и ожижает расположенный на ней сыпучий материал. Под действием собственного веса псевдоожиженный материал перемещается (обычно под углом 2—4°), а воздух после обеспыливания выводится из системы. Материал по пневможелобу (длиной до нескольких сот метров) обычно перемещается со скоростью 0,5—2,5 *м/сек*. Расход воздуха ~1,5 *м³/мин* на 1 *м²* площади решетки, напор до 500 *мм вод. ст.*, а расход энергии в 2—4 раза меньше, чем при использовании шнеков. Преимуществами пневможелоба являются простота конструкции и регулировки, низкая стоимость и незначительная эрозия, отсутствие движущихся частей и небольшие энергетич. расходы; недостаток — пригодность для перемещения твердого материала лишь под малым углом к горизонту.

Лит.: Ребу П., Кипящий слой, [пер. с франц.], М., 1959; [Лейзерович Г. Я.], Обжиг в кипящем слое, М., 1956; Ciborowski J., Fluidyzacja, Warszawa, 1957; Процессы в кипящем слое. Сб. статей, под ред. Д. Ф. Отмера, пер. с англ., М., 1958; Забродский С. С., Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном (кипящем) слое, М.—Л., 1963; Альтшулер В. С., Сеченов Г. П., Процессы в кипящем слое под давлением, М., 1963; Esayan L., Esayan M., Fluidizarea, Bucureşti, 1959; Лева М., Псевдоожижение, пер. с англ., М., 1961; Zenz F. A., Othmer D. F., Fluidization and fluid-particle systems, N. Y.—L., 1960; Беранек Я., Сокол Д., Техника псевдоожижения, пер. с чеш., М., 1962; Алиев В. С. [и др.], Каталитический крекинг в кипящем слое, Баку, 1962.

Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн.

ПСЕВДОПЕЛЬТЬЕРИН $C_9H_{15}ON$, мол. в. 154,22 — алкалоид коры гранатового дерева (Punica granatum L.) сем. миртовых (Myrtaceae); кристаллы; т. пл. 64—65°; полугидрат, т. пл. 48°; т. кип. 246°; оптически неактивен; легко растворим в эфире, спирте и хлороформе, хуже — в петролейном эфире. П. образует производные: пикрат, т. пл. 252—253°; рейнекат, т. пл. 216°. При добавлении следов бихромата калия к сернокислому р-ру П. появляется зеленое окрашивание. В отличие от других алкалоидов гранатового дерева, с к-рыми П. связан биогенетически, он близок к производным тропана. П. синтезирован по общей схеме биосинтеза тропановых алкалоидов из глутарового диальдегида, метиламина и ацетондикарбоновой к-ты. Впервые он был применен Вильштеттером для синтеза циклооктатетраена.



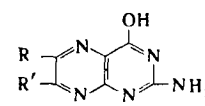
П. обладает нек-рым местноанестезирующим действием.

Лит.: Генри Е. А., Химия растительных алкалоидов, пер. с англ., М., 1956, с. 79; Boith G., Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1961, S. 133.

А. Е. Васильев.

ПТЕРИДИНЫ — см. *Птерины*.

ПТЕРИНЫ — природные органич. пигменты, впервые выделенные из пыльцы крыльев нек-рых видов бабочек. В основе строения П. лежит конденсированная гетероциклич. система пиримидо-(4,5-в)-пиразина. Родоначальным веществом этого класса является птеридин (R=R′=H). Наиболее часто встречающиеся простейшие П., строение которых характеризуется следующей формулой, приведены в таблице:



Название и цвет	Нахождение в природе
Ксантоптерин, желтый R=OH, R′=H	В пыльце крыльев бабочки лимонницы Gonopteryx rhamni; в скорлупе краба Cancer pagurus; в асцидиях Microcosmus polymorfus
Лейкоптерин, белый R=R′=OH	В пыльце крыльев бабочки капустницы Pieris brassicas
Хризоптерин, желтый R=OH, R′=CH_3	В пыльце крыльев бабочки капустницы Pieris brassicas
Эритроптерин, красный R=OH, R′=C(OH)=C(OH)CH_2OH	В пыльце крыльев бабочки капустницы Pieris brassicas, Micobacterium lacticola
Биоптерин, желтый R=CH(OH)CH(OH)CH_3, R′=H	В пивных дрожжах; моче; культуральной жидкости Ochromonas malhamensis
Ихтиоптерин, белый R=CH_2COOH, R′=OH	В коже нек-рых пресноводных рыб, напр. карпа

Многие П. обладают физиологич. активностью. Так, ксантоптерин является витамином, способствующим кроветворению у рыб; эритроптерин — ростовым фактором нек-рых микроорганизмов. К П. относится большое число витаминов группы *фолиевой кислоты*: птероил- L-(+)- глутаминовая к-та [R=*n*-CH_2HN-C_6H_4-CONHCH(COOH)CH_2CH_2COOH, R′=OH], птероиновая к-та [R=*n*-CH_2HN-C_6H_4-COOH, R′=H], ее N-формильное производное — ризоптерин и др.

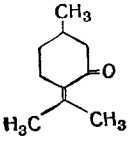
П.— кристаллы, трудно растворимые в воде и большинстве органич. растворителей, не имеющие четкой темп-ры плавления; большинство из них в водном р-ре флуоресцирует. Строение П. установлено на основании изучения расщепления и подтверждено встречными синтезами.

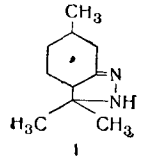
Лит.: Вульфсон Н. С., Усп. хим., 1948, 17, № 2, 249; Березовский В. М., там же, 1953, 22, № 2, 191; его же, Химия витаминов, М., 1959, с. 474—524; Albert A., The pteridines, в кн.: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Hrsg. L. Zechmeister, Bd 2, W., 1954, S. 350—405; Bentley K. W., The natural pigments, N. Y.—L., 1960, p. 172—83. *Н. С. Вульфсон.*

ПТОМАИНЫ — термин, принятый в биологич. литературе для обозначения токсич. веществ, образующихся при гниении трупов. Обычно под П. понимают биогенные амины — *путресцин*, *кадаверин*, *нейрин*; однако иногда к П. относят и др. природные вещества, образующиеся при действии на белки и аминокислоты различных бактерий (*фенилэтиламины*, *гистамин*, тирамин, *триптамин* и др.). Представление о П. как о действующем начале трупного яда надо считать ошибочным, т. к., во-первых, П. обнаружены не только в разлагающихся трупах, но также в нек-рых сырах, автолизатах свиного желудка, различных грибах, высших растениях и т. д. и, во-вторых, трупный яд может содержать обладающие несравненно более сильным физиологич. действием, чем П., бактериальные токсины (напр., токсин ботулинуса). Токсичность собственно П. сравнительно невелика. Так, летальные дозы кадаверина составляют для мелких лабораторных животных 0,03—0,6 *г/кг* веса (подкожное введение), для собаки 1,7 *г/кг* (per os); летальные дозы путресцина: для крысы и кролика 1*г/кг* (подкожно), для кролика 1,6 *г/кг* (per os). Токсич. действие П. проявляется в двигательных парезах, судорогах, замедлении и аритмии пульса, падении кровяного давления и темп-ры. В организме животных П., образующиеся бактериями кишечника, разрушаются под действием фермента диаминооксидазы. При нек-рых заболеваниях П. могут быть обнаружены в моче. См. также *Кадаверин*, *Путресцин*.

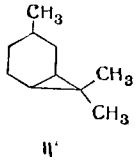
Лит.: Горкин В. З., Усп. биол. химии, 1962, 4, 157; Guggenheim M., Die biogenen Amine und ihre Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels, 4 Aufl., Basel—N. Y., 1951. *О. С. Хохлова.*

ПУЛЕГОН (*п*-ментен-4(8)-он-3) $C_{10}H_{16}O$, мол. в. 152,23 — бесцветная жидкость с запахом мяты; т. кип. 224°, 151—3°/100*мм*, 103°/17*мм*; d^{19}_{4} 0,937; n^{19}_{D} 1,4880; $[\alpha]_D$ +25°; П. хорошо растворим в органич. растворителях, растворим в 4,5 объемах 60%-ного и 1,5 объемах 70%-ного этанола; теплота образования 1411,6 *ккал/моль*. П. на воздухе быстро окисляется; при окислении $KMnO_4$ образует ацетон и β-метиладипиновую к-ту. При действии магнийорганич. соединений П. изомеризуется в сравнительно стойкий енол-[*п*-ментадиен-2, 4-8)-ол-3], при восстановлении натрием в эфирном р-ре образует *ментол*. Восстановление П. в мягких условиях приводит к пулеголу [*п*-ментен-4(8)-ол-3] с примесью *ментона*. Гидроксиламин изомеризует П. в изопулегон (*п*-ментен-8-он-3), с к-рым образует оксим, т. пл. 120°. С гидразином П. образует пиразолиновое основание (I), к-рое по реакции Кижнера образует *каран* (II).





I



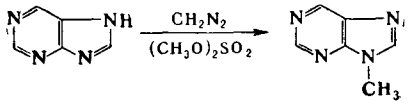
II

Синтезируют П. нагреванием цитраля с уксусным ангидридом при 160—180°. Последующим омылением ацетата получают изопулегол, к-рый окисляют в изопулегон, а последний нагреванием с баритом изомеризуют в П. d-П. часто встречается в эфирных маслах, напр. в маслах Mentha pulegium, Ziziphora clinopoides, мятных маслах, майорановом масле и др. l-П. в эфирных маслах пока не найден.

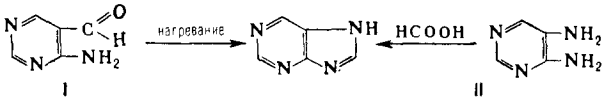
Лит. см. при ст. *Терпены*. *И. И. Бардышев.*

ПУРГЕН — см. *Фенолфталеин*.

ПУРИН (имидазоло-4′,5′-4,5-пиримидин) $C_5H_4N_4$, мол. в. 120,11 — ароматическая конденсированная система имидазольного и пиримидинового колец. П.— бесцветные кристаллы; т. пл. 216—217°; легко растворимые в воде, в теплом спирте, плохо — в ацетоне, эфире и хлороформе. Производные П.— пикрат, т. пл. 208°; нитрат, т. пл. 205°. $\lambda_{макс.}$ (pH 0,23) 260 *ммк*, ε 6300; (pH 5,94) 262,5 *ммк*, ε 8160; (pH 11,9) 270 *ммк*, ε 7980. П. амфотерен; образует соли с кислотами и основаниями; дает неустойчивый комплекс с бромом; устойчив к окислителям (горячей азотной к-те и др.). При метилировании образует 9-N-метилпурин:



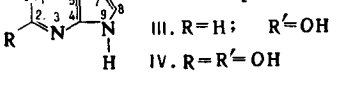
Для синтеза П. предложено несколько способов: нагревание в автоклаве формамида, восстановление галогенированных П., термич. обработка 4-амино-5-карбамино-пиримидина (I), взаимодействие 4,5-диаминопиримидина (II) с муравьиной к-той:



I II

П. образуется также при гидролизе небулирина, являющегося его 9-N-*d*-рибозидом. Производные, содержащие систему П., широко распространены в природе и играют важную роль во многих важных биологич. процессах. Ядро П. входит в состав многих алкалоидов, витаминов, антибиотиков и нуклеотидов, являющихся структурными единицами нуклеиновых к-т. П. и ряд его производных обладают противораковой активностью. *Э. Е. Нифантьев.*

ПУРИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ — природные вещества, производные *пурина*, различающиеся заместителями в пуриновом ядре. В животных, растительных тканях и в микроорганизмах П. о. сопутствуют *пиримидиновым основаниям*, входя в состав *нуклеиновых кислот*, *нуклеотидов*, *нуклеозидов* и нек-рых *коферментов*. Свободные П. о. найдены во многих растениях, в печени, крови, молоке и выделениях животных, в камнях мочевого пузыря, в коже рыб и пресмыкающихся, в рыбьей чешуе. Наиболее распространены *аденин* (I), *гуанин* (II), *гипоксантин* (III), *ксантин* (IV).



I. R=H; R′=NH₂
II. R=NH₂; R′=OH
III. R=H; R′=OH
IV. R=R′=OH

Конечным продуктом пуринового обмена у большинства животных является *мочевая кислота*. В составе нуклеиновых к-т обнаружены только аденин и гуанин, и в несравненно меньших количествах их метилированные производные: 2-метиладенин, 6-метиладенин, 6-диметиладенин, 1-метилгуанин, 2-метилгуанин, 2-диметилгуанин. Важными природными производными пурина, содержащимися в свободном состоянии в растительных тканях (чай, кофе, какао),

являются метилированные ксантины — теобромин, теофиллин, параксантин, кофеин.

П. о.— бесцветные кристаллич. вещества с высокой темп-рой плавления (часто с разл.); плохо растворимы в холодной воде, лучше — в горячей; растворимость в воде уменьшается в ряду аденин, гипоксантин, ксантин, гуанин, мочевая к-та; мало растворимы в спирте, нерастворимы в ацетоне; легко растворяются в минеральных к-тах и щелочах с образованием солей. Пикраты хорошо кристаллизуются и служат для их выделения и характеристики. Из кислых р-ров П. о. осаждаются в виде солей серебра, из к-рых легко регенерируются обработкой HCl; таким путем отделяют П. о. от пиримидиновых оснований. П. о. осаждаются также в виде трудно растворимых комплексов с медью, разрушаемых при обработке H_2S. Для П. о. характерно поглощение УФ-света.

Химич. свойства П. о. определяются гл. обр. заместителями в пуриновом ядре, диссоциирующими с образованием катиона или аниона, а также диссоциацией водорода у N_9 имидазольного кольца. Аминопурины дезаминируются HNO_2, превращаясь в оксипурины. При восстановлении (нагревании с цинком в HCl, электролитич. путем и др.), а также при окислении $KMnO_4$ хлорной к-той и др. П. о. разрушаются. Металлич. производные П. о. (ртутные, серебряные) вступают в реакции алкилирования: напр., реакция с ацетогалогеносахарами используется при получении пуриновых N-гликозидов (см. *Нуклеозиды*).

Для качественного и количественного определения П. о. используются хроматографич. и электрофоретич. методы в сочетании с спектрофотометрич. исследованием. Цветные реакции П. о. основаны на восстановлении их до диазотируемого амина и последующем определении его реакцией с N-(1-нафтил) этилендиамином (аденин), а также на восстановлении по *Фолина методу* (гуанин, ксантин, 2-оксиаденин). Многие П. о. можно открыть качественной цветной реакцией — мурексидной пробой (см. *Мурексидная реакция*). О количественном содержании П. о. судят по поглощению УФ-света, используя коэфф. молярной экстинкции, или, в случае аденина и его производных, по уменьшению поглощения УФ-света после восстановительного разрушения электролитич. путем.

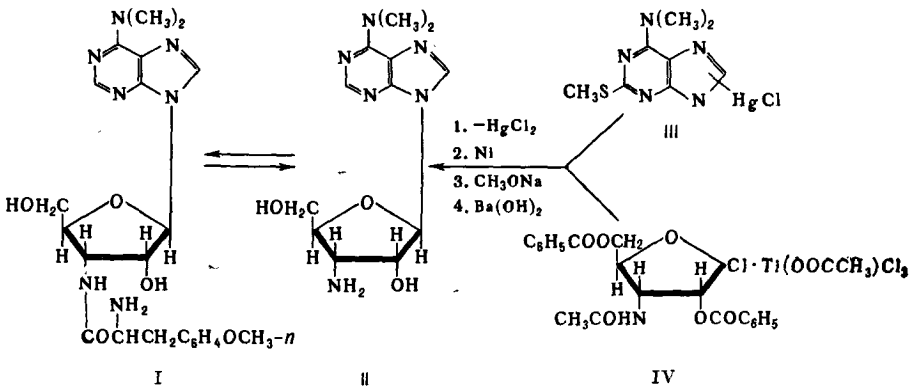
П. о. получают из нуклеиновых к-т, нуклеотидов и нуклеозидов при их кислотном гидролизе в 1 н. H_2SO_4 или в 12 н. $HClO_4$ при 100° в течение часа. Более длительный гидролиз в этих условиях приводит к заметным потерям аденина.

Синтетически П. о. получают двумя путями: частичным синтезом с введением заместителей в готовое пуриновое ядро и полным синтезом с построением пуринового ядра. При частичном синтезе исходят из мочевой к-ты, к-рая при действии хлорокиси фосфора превращается в 2,6,8-трихлорпурин. Путем замены атомов галогена на соответствующие заместители осуществляется синтез всех природных П. о. При полных синтезах конденсацией циануксусного эфира и мочевины или формамидина с малононитрилом получают сначала производное пиримидина, к-рое после введения NH_2-групп в положение 4 и 5 конденсируется с муравьиной или дитиомуравьиной к-той, образуя производные пурина.

Биологич. значение П. о. определяется их участием в построении нуклеиновых к-т, нуклеозидов, нуклеотидов, нек-рых коферментов. При метаболич. нарушениях у человека и животных (при подагре и др.) в связи с малой растворимостью в воде гуанин и мочевая к-та накапливаются в больших количествах в костях и др. тканях, а также в почечных камнях.

Лит. см. *Пиримидиновые основания, Нуклеотиды, Нуклеозиды.* *Л. Н. Боброва.*

ПУРОМИЦИН (стиломицин) $C_{22}H_{29}O_5N_7$, мол. в. 471,51 — антибиотик, образуемый Streptomyces alboniger. П.— двукислотное основание (pK_a 6,8; 7,2); бесцветные кристаллы; т. пл. 175,5—177° (из воды), растворимые в воде и полярных органич. растворителях; $[\alpha]_D^{25}=-11°$ (в C_2H_5OH); $\lambda_{макс.}$ 267 *ммк* (в 0,1 н. HCl); ε 19500. Образует кристаллич. дихлоргидрат, сульфат и дипикрат. При кислотном гидролизе П. (I) образуются 6-диметиламинопурин, 3-амино-3-дезокси-D-рибоза и *п*-метокси-l-фенилаланин. При действии на П. фенилизотиоцианата и затем CH_3ONa отщепляется остаток аминокислоты и образуется 3-амино-3-дезокси-β-D-рибофуранозил-6-диметиламинопурин (II). П. синтезируют конденсацией производного пурина (III) с комплексной солью защищенной хлордезоксиаминорибозы (IV). Образующийся после отщепления защитных групп аминонуклеозид II конденсируют с хлорангидридом N-карбобензокси-*п*-метокси-l-фенилаланина и отщепляют карбобензоксигруппу гидрогенолизом. Осуществлен также синтез большого числа аналогов П.

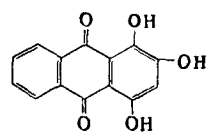


П. выделяют экстракцией культуральной жидкости бутанолом и обработкой экстракта соляной к-той.

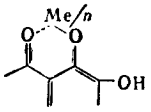
П. активен в отношении грамположительных бактерий и нек-рых простейших — трипаносом, амеб и ряда гельминтов. П. умеренно токсичен $ЛД_{50}$=335 *мг/кг* (мышам внутривенно). Описано применение П. для лечения нек-рых форм трипаносомиазов человека. П. подавляет развитие нек-рых опухолей — глиобластомы, аденокарциномы и перевивной лейкемии мышей. Однако клинич. испытания П. показали, что он неэффективен в отношении опухолей человека.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 2, 3 изд., М., 1961, с. 846. *В. К. Антонов.*

ПУРПУРИН (1,2,4-триоксиантрахинон) $C_{14}H_8O_5$, мол. в. 256,22 — коричневато-оранжевые иглы (из спирта); т. пл. 256°; возгоняется; нерастворим в холодной воде и плохо растворим в горячей воде; растворим в спирте, при нагревании — в бензоле и уксусной кислоте. По хромовой и алюми-



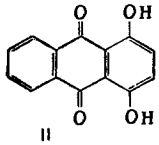
ниевой протраве П. красит ткань, образуя внутрикомплексные соли (I) (лаки) красно-коричневого и алого цветов соответственно.

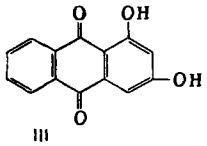


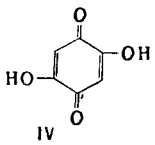
I

При восстановлении П. алюминиевым порошком в серной к-те в присутствии борной к-ты образуется 1,4-диоксиантрахинон — *хинизарин* (II); при восстановлении П. гидросульфитом в щелочной среде образуется 1,3-диоксиантрахинон—ксантопурпурин (III).

При окислении П. в щелочной среде $K_3[Fe(CN)_6]$ образуется *фталевая кислота* и 2,5-диокси-1,4-бензохинон (IV)


II


III

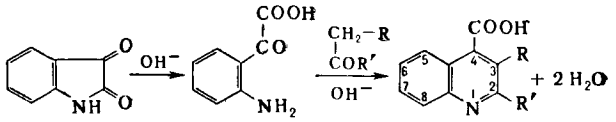

IV

П. получают окислением ализарина в крепкой серной к-те двуокисью марганца в присутствии борной к-ты. Применяют П. гл. образом для получения красителя синеченного антрахинонового С взаимодействием с анилином. При этом β- и одна из α-гидроксильных групп П. замещаются остатком анилина; для получения красителя вещество реакции сульфируют. В аналитич. химии П. служит для открытия H_3BO_3 и Zr; комплексы П. и Zr применяют для колориметрич. определения F^-. *Д. Н. Васкевич.*

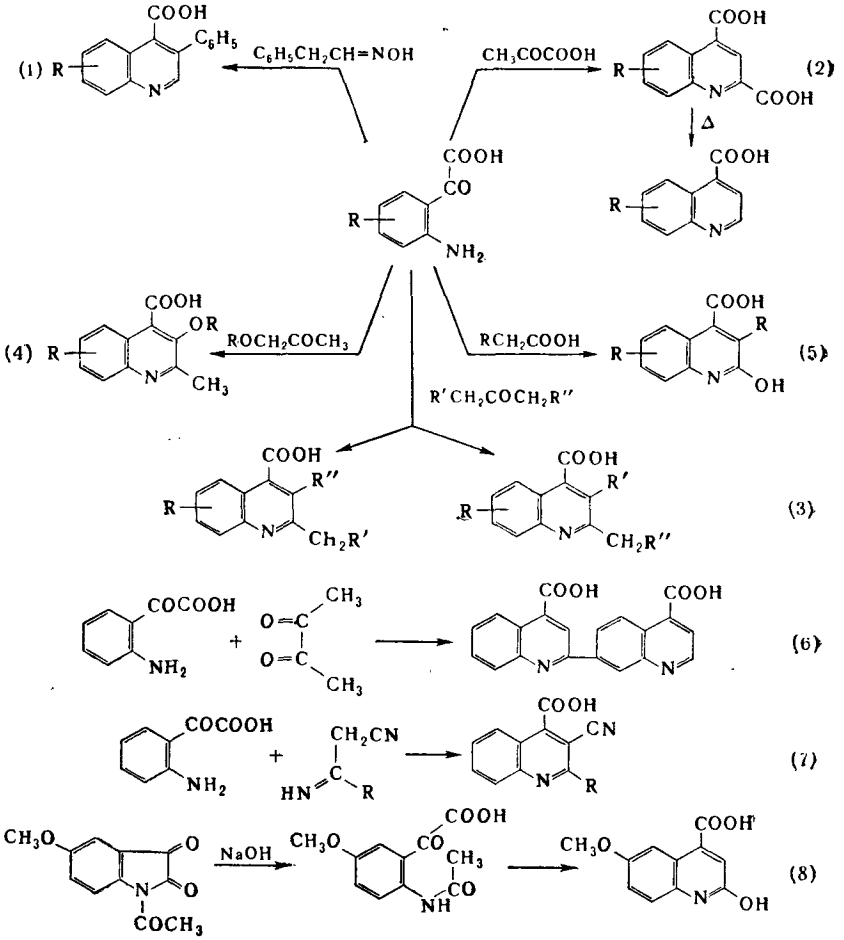
ПУТРЕСЦИН (тетраметилендиамин, 1,4-диаминобутан), молекулярный вес 88,15, $H_2N(CH_2)_4NH_2$—бесцветные кристаллы, т. пл. 27—28° (выше этой темп-ры бесцветная жидкость, т. кип. 158—160°), d_4^{25} 0,877; pK_{a_1} 3,3/22°; pK_{a_2} 4,8/22°; η_{25} 0,01915 *пуаз*. П. легко растворим в воде, плохо — в эфире. Гидрохлорид П. $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$—длинные бесцветные иглы, легко растворим в воде, хуже — в водном спирте, нерастворим в абс. спирте и эфире. П. окрашивается нингидрином.

Синтетически П. может быть получен действием натрия на спиртовой р-р этилендицианида, восстановлением сукциндиальдегиддиоксима, действием гипохлорита натрия на диамид адипиновой к-ты и др. методами. Биологич. путем П. образуется при ферментативном декарбоксилировании *орнитина* (под действием различных бактерий, напр. в процессе *гниения*). П. относится к *птомаинам*. Выделение П. из природных смесей аминокислот и биогенных аминов химич. методами затруднено, в связи с чем для выделения и определения П. применяют хроматографич. методы (*хроматография* на колонках из пермутита, на фильтровальной бумаге); см. также ст. *Птомаины*. *О. С. Хохлова.*

ПФИТЦИНГЕРА РЕАКЦИЯ — конденсация изатина или изатиновой к-ты с соединениями, содержащими группировку — CH_2—CO—, приводящая к производным цинхониновой к-ты:



П. р. является вариантом общего синтеза Фридлендера (см. *Фридлендера синтезы*); она выгодно отличается доступностью исходных соединений. Обычно изатин нагревают с водными щелочами и затем к полученной соли изатиновой к-ты добавляют карбонильное соединение. Выходы цинхониновых к-т колеблются в широких пределах (уменьшение выходов в основном связано с самоконденсацией карбонильных соединений в условиях реакции); вместо легко полимеризующихся альдегидов часто применяют оксимы (1). Цинхониновые к-ты, незамещенные в положении 2, можно получать также из пировиноградных к-т (2). С несимметричными кетонами обычно образуются смеси изомерных цинхониновых к-т (3), однако α-алкокси- и α-арилоксикетоны дают исключительно 3-алкокси- или 3-арилоксипроизводные (4).



Пфитцингера реакция приложима также к карбоновым к-там (5), к α-дикетонам (6), кетокислотам и иминонитрилам (модификация Вальтера, 7). Производные карбостирила образуются также при нагревании N-ацетилизатинов со щелочами (вариант Хальберкана, 8):

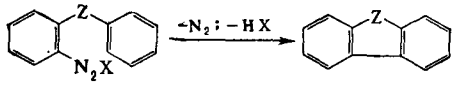
Механизм П. р. состоит в образовании основания Шиффа с последующей внутримолекулярной конденсацией типа *Клайзена конденсации*.

П. р. применяют для получения различных цинхониновых к-т, которые являются полупродуктами в синтезе лекарственных препаратов. П. р. открыта В. Пфитцингером в 1886, но приобрела значение лишь после того, как был найден доступный метод получения изатина окислением индиго (1897).

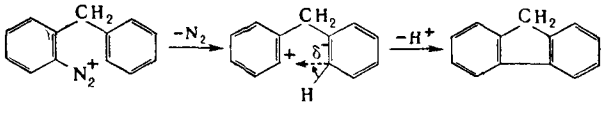
Лит.: Эльдерфилд Р., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 36; Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М, 1962. *Н. П. Гамбарян.*

ПЧЕЛИНЫЙ ВОСК — см. *Воски*.

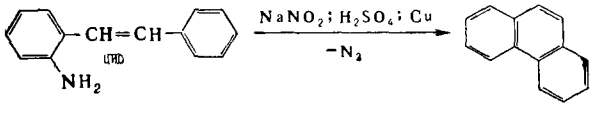
ПШОРРА СИНТЕЗЫ — методы образования полициклич. ароматич. и гетероциклич. систем внутримолекулярной циклизацией солей диазония:



X — галоген, OH; Z—CH_2—, -CH_2—CH_2-, -CH=CH, >C=O, O, S, SO_2, NCH_3. П. с. обычно осуществляют в сильно кислом водном или спиртовом растворе; кинетич. исследованиями показано, что в этом случае циклизация является гетеролитич. процессом:



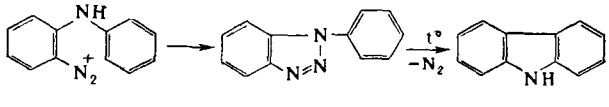
Иногда П. с. проводят и в щелочных р-рах. В этих условиях разложение диазосоединения очевидно происходит по гомолитич. типу, аналогично *Гомберга — Бахмана — Гея реакции*. В ряде случаев циклизация ароматич. диазосоединения в кислой среде катализируется порошкообразной медью или фосфорноватистокислым натрием. Здесь, по крайней мере частично, реакция также осуществляется по свободнорадикальному цепному механизму. Для успешного осуществления П. с. важную роль играет стереохимич. конфигурация исходного соединения. Так, при диазотировании *цис*-аминостильбена циклизация в фенантрен протекает крайне легко (выход 60—80% от теоретич.):



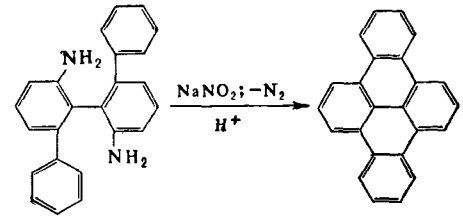
транс-соединение фенантрена не образует.

Наличие в орто-положении к диазогруппе амино- или оксигруппы снижает выход в П. с.; другие заместители явного влияния не оказывают.

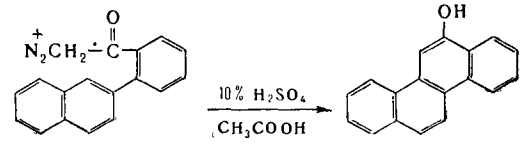
Циклизация производных дифениламина, содержащих диазогруппу, приводит к образованию триазипов, из к-рых лишь при нагревании удалось получить соответствующие карбазолы:



В том случае, когда положения 2′ и 6′ в ароматич. кольце свободны, П. с. могут привести к получению двух и более продуктов циклизации. Чтобы избежать образования нежелательного продукта реакции, в одно из положений вводят блокирующую группу (обычно бром), к-рую затем удаляют. Известна циклизация диазосоединений, при к-рой одновременно замыкаются два кольца:



В редких случаях П. с. удается осуществить с соединениями, содержащими алифатич. диазогруппу. В качестве побочных реакций, сопровождающих циклизацию, наблюдалось замещение диазогруппы на оксигруппу, водород и галоген, а также межмолекулярное диазосочетание:



П. с. получили широкое распространение в синтезе соединений ряда флуорена и флуоренона — из производных дифенилметана и бензофенона, фенантрена — из производных стильбена, дигидрофенантрена — из производных дифенилэтана, карбазола — из производных дифенилметана, дибензфурана и дибензтиофена — из производных дифенилового эфира и его сернистых аналогов. П. с. с успехом применялись для получения *апорфиновых алкалоидов* — апорфина, глаупцина и др. Циклизация ароматич. диазосоединений впервые наблюдалась Фишером и Шмидтом (1894); подробно этот метод разработан Пшорром в 1896.

Лит.: Де-Тар Д. Л. Ф., в кн.: Органические реакции, сб. 9, пер. с англ., М., 1959, с. 529; Saunders K. H., The aromatic diazo-compounds and their technical applications, 2 ed., L., 1949, p. 254. *Л. С. Герман.*

ПЫЛЬ РАДИОАКТИВНАЯ — см. *Радиоактивные загрязнения биосферы*, *Радиоактивные аэрозоли*.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ — кристаллы, обладающие свойством поляризоваться при упругой деформации и, наоборот, упруго деформироваться под действием электрич. поля. Появление электрич. зарядов под действием упругой деформации наз. прямым пьезоэлектрич. эффектом, а упругая деформация под действием электрич. поля — обратным пьезоэлектрич. эффектом. В первом приближении величина поляризации пропорциональна упругой деформации кристалла, а величина упругой деформации в обратном пьезоэлектрич. эффекте пропорциональна напряженности внешнего электрического поля. Впервые пьезоэлектрич. свойства были обнаружены у кристаллов кварца братьями Кюри в 1880. В настоящее время, кроме кварца, известны и широко используются в электро- и радиотехнике, а также в ультраакустике след. П.: сегнетова соль $NaKCuH_4O_8 \cdot 4H_2O$, титанат бария $BaTiO_3$, танталаты натрия и калия $NaTaO_3$ и $KTaO_3$, монофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$, этилендиаминтартрат $[C_2H_2(NH_2)_2] \cdot C_4H_6O_6$ и др. П. используются для стабилизации частоты радиопередатчиков, для произ-ва радиофильтров с высокой избирательностью, для генерации ультразвуковых колебаний, измерения кратковременно действующих напряжений (давлений) и т. п.

Лит.: Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; Шубников А. В. [и др.], Исследование пьезоэлектрических текстур, М.—Л., 1955.

Р

РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКОЕ — состояние реакционной системы, в к-рой рассматриваемая химич. реакция происходит одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью, вследствие чего состав системы остается постоянным, пока сохраняются условия ее существования. Положение равновесия характеризует тот предел, до к-рого в данных условиях реакция может протекать самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне. Взгляд на Р. х., как на подвижное равновесие, устанавливающееся в результате сочетания двух реакций, идущих в противоположных направлениях, был высказан впервые Бертолле (1801—03). Дальнейшее развитие представлений о Р. х. связано с работами Малагути (1853), Сент-Клер Девиля (1857—64), Н. Н. Бекетова (1865), Гульдберга и Вааге (1864—67) и др. (см. *Действующих масс закон*). Термодинамич. теория Р. х. дана в работах Гиббса (1876—78), Гельмгольца (1882), Вант-Гоффа (1883), Ле Шателье (1888) и др. Для обратимой химич. реакции

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

соотношение скоростей прямой и обратной реакций зависит от соотношения концентраций реагентов. Если исходными веществами взяты А и В, то в первый момент скорость прямой реакции определяется начальными концентрациями этих веществ, а скорость обратной равняется нулю. По мере израсходования веществ А и В и образования веществ С и D скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной возрастает, и через нек-рый промежуток времени они сравниваются, т. е. наступает Р. х. Так как концентрации каждого из веществ при этом не изменяются во времени, то такое состояние может сохраняться, пока остаются неизменными условия существования системы.

Т. обр., Р. х. носит динамич. характер, а не является состоянием, в к-ром постоянство состава устанавливается в результате отсутствия химич. взаимодействия. Концентрация того или другого из веществ при равновесии может быть различной в зависимости от темп-ры и от соотношения в концентрациях веществ А и В в исходном состоянии. Но для каждой реакции существует соотношение между концентрациями веществ при равновесии, к-рое при постоянной темп-ре является неизменным. Оно определяется константой равновесия K_C и для указанной реакции представляется в виде

$$\frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} = K_C$$

где C_A, C_B, C_C и C_D — концентрации веществ А, В, С и D. Это соотношение между концентрациями не зависит от того, какие вещества берутся в качестве исходных, т. е. к состоянию равновесия можно подойти с различных сторон. Так, если исходными веществами взять С и D, то через нек-рое время установится Р. х., причем соотношение между концентрациями реагентов, представляемое константой равновесия, сохраняет при постоянной темп-ре то же значение, как и в случае, когда исходными служили вещества А и В.

Подобным же образом, если взять в качестве исходной смесь каких-нибудь трех из веществ, участвующих в этой реакции, или смесь всех четырех веществ в любых произвольно взятых относительных количествах, то при взаимодействии между ними через нек-рое время будет достигнуто состояние равновесия и K_C при той же темп-ре будет иметь то же численное значение. Т. обр., при любом исходном состоянии самопроизвольное течение реакции всегда приближает систему к состоянию равновесия. Далее, если в систему, уже находящуюся в равновесии, добавить то или другое количество какого-нибудь из веществ, участвующих в реакции (или, наоборот, выделить его из системы), то после нек-рого времени взаимодействия вновь будет достигнуто Р. х., в к-ром концентрации всех веществ будут отличными от начальных, но соотношение между ними, выражаемое константой равновесия, будет иметь то же численное значение, как и в первых случаях. Это показывает, что в системе, находящейся в равновесии, нельзя изменить концентрации какого-нибудь из веществ, не вызывая этим изменения концентраций всех остальных веществ (увеличения одних и уменьшения других), т. е. в условиях Р. х. концентрации всех реагентов взаимно связаны между собой.

В термодинамич. отношении Р. х. определяется как состояние, наиболее устойчивое в данных условиях (и, следовательно, наиболее вероятное) по сравнению с любым другим смежным с ним состоянием. Вид термодинамич. функции, с помощью к-рой наиболее просто описывается состояние равновесной системы, зависит от условий существования этой системы. Для систем изолированных (т. е. лишенных возможности обмена веществом или энергией с окружающей средой) такой функцией является *энтропия* системы. В изолированных системах при Р. х. значения энтропии максимальны, т. е. любому состоянию, смежному с равновесным, отвечает меньшее значение энтропии. Однако в большинстве случаев химич. процессы осуществляются в условиях, когда между данной системой и окружающей средой происходит теплообмен и реакция сопровождается поглощением или выделением системой теплоты. Поэтому изменение энтропии не может служить критерием равновесия при расчетах химич. процессов в таких случаях. Химич. процессы чаще всего осуществляют при постоянной темп-ре и постоянном давлении. В таких случаях условием Р. х. является минимальное значение изобарно-изотермич. потенциала (энергии Гиббса) Z. Это означает, что любое очень малое отклонение от состояния равновесия должно сопровождаться возрастанием потенциала Z.

Константа равновесия наиболее просто связана с изменением изобарно-изотермич. потенциала, когда

концентрации каждого из веществ A, B, C и D (точнее — их активности) равны единице, $C_A = C_B = C_C = C_D = 1$. Отвечающее этим условиям изменение потенциала наз. стандартным; оно обозначается ΔZ° и связано с константой равновесия равенством

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_C$$

Константа равновесия может быть определена измерением концентраций C_A, C_B, C_C и C_D в равновесном состоянии. Наряду с этим собранные в настоящее время справочные данные по величинам ΔZ° реакций образования для большого числа веществ во многих случаях дают возможность рассчитать по ним ΔZ° интересующей реакции и, следовательно, константу равновесия, не прибегая к экспериментальным определениям (см. *Термодинамика химическая*). Величина ΔZ° позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания процесса. Последнее возможно при большом отрицательном значении ΔZ° (по абсолютной величине большей, напр., 10 000 *кал/моль*). Большое положительное значение ΔZ° указывает на то, что при данных условиях реакция не может совершаться без затраты работы извне. В промежуточных случаях это зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ в заданных условиях.

Положение равновесия зависит от условий существования системы. В качественной форме эта зависимость выражается *Ле Шателье принципом*; в количественной же — соответствующими термодинамич. уравнениями. Так, влияние изменения темп-ры выражается уравнениями изобары или изохоры (см. *Изобары реакции уравнение* и *Изохоры реакции уравнение*).

Указанным выше выражением константы равновесия через концентрации хорошо описывается Р. х. в газовых реакциях (при невысоком давлении) и в разб. растворах. Для систем, находящихся при высоких давлениях, и для р-ров высокой концентрации Р. х. выражается более сложными соотношениями. В реакциях, происходящих в р-рах, проявляется зависимость положения равновесия от состава среды (растворителя и других растворенных веществ). В гетерогенных химич. реакциях, при наличии тонко дисперсных материалов, положение равновесия зависит от степени развития поверхности взаимодействующих фаз. В очень небольшой степени положение равновесия зависит и от изотопного состава реагирующих веществ.

Изучение химич. равновесий играет большую роль как при исследованиях теоретич. характера, так и при решении различных практич. задач. Определяя положение равновесия для различных темп-р и давлений, можно судить, какое сочетание их отвечает наиболее благоприятному положению равновесия. Окончательный выбор условий требует учета влияния их и на скорость процесса.

Лит.: Курс физической химии, под ред. Я. И. Герасимова, т. 1, М., 1963; Киреев В. А., Краткий курс физической химии, 3 изд., М., 1963; Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953; Бродский А. И., Физическая химия, 6 изд., М.—Л., 1948; Крестовников А. Н. [и др.], Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, М., 1963. *В. А. Киреев.*

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ — область химии, изучающая химич. превращения, происходящие при воздействии ионизирующих излучений. Р. х. зародилась в 1895—96; почернение фотографич. пластинки при действии проникающего излучения явилось первым наблюдаемым радиационно-химич. процессом. Вскоре была обнаружена способность лучей радия разлагать воду с образованием кислорода и водорода. В последующие годы стали появляться работы, посвященные действию излучений радиоактивных элементов или рентгеновских лучей на различные вещества. Слабость источников излучений затрудняла проведение экспериментов. К началу 20-х гг. феноменологич. этап развития Р. х. сменился полуколичественным. В этот период С. Линд выдвинул гипотезу, объяснявшую протекание радиационно-химич. реакций взаимодействием ионов, возникающих при действии излучения, с окружающими молекулами. Это представление нашло отражение в понятии «ионный выход», т. е. числе прореагировавших молекул на один образовавшийся ион, к-рое широко использовалось для описания реакций не только в газовой фазе, но и в конденсированных системах. Постепенно, однако, накапливались факты, противоречащие гипотезе Линда. Наблюдались, напр., реакции, где ионный выход достигал огромной величины, указывающей на цепной механизм процесса. Г. Эйринг, Д. Гиршфельдер и Х. Тейлор в 1936 развили теорию радиационно-химич. реакций в газах, основную роль в к-рой играли свободные радикалы, возникающие вслед за ионизацией и возбуждением молекул.

Современный этап Р. х. начался лишь два десятилетия назад в связи с работами по использованию атомной энергии. Существенное значение приобрело изучение действия разных видов излучения на различные материалы, применяемые в атомной энергетике. Эксплуатация ядерных реакторов и переработка ядерного горючего потребовали выяснения процессов разложения воды, химич. превращений в технологич. смесях, обладающих высокой радиоактивностью. В ходе решения этих прикладных вопросов был накоплен обширный экспериментальный материал и сделаны значительные научные открытия, напр. был выяснен радикальный механизм радиолиза воды. Одновременно широко развернулись исследования механизма биологич. действия ионизирующих излучений. Существенная термодинамич. неравновесность, присущая радиационно-химич. процессам, исследование временных зависимостей их протекания превращают современную теоретич. Р. х. в своеобразный раздел кинетики элементарных химич. процессов. Р. х. позволила определить абсолютные величины констант скоростей ряда элементарных реакций, получить сведения о природе и свойствах многих свободных радикалов.

В конце 50-х гг. в связи с расширением знаний о *радиационно-химических реакциях* и созданием доступных и достаточно мощных *источников ядерных излучений* началось осуществление химико-технологич. процессов путем воздействия излучения. Для целей радиационно-химич. технологии используют изотопные установки и ускорители электронов. Излучателями в изотопных установках обычно служат искусственные радиоактивные изотопы с длительным периодом полураспада, в особенности кобальт-60. Большая проникающая способность гамма-излучения в сочетании с высокой удельной активностью применяемых источников излучения дает возможность достигнуть значительных мощностей дозы внутри радиационно-химич. аппаратов разнообразного назначения. Для генерирования потоков электронов применяют ускорители электронов. Относительно малая проникающая способность электронов, используемых в Р. х., благоприятствует их применению для радиационных воздействий в объектах небольшой толщины, напр. полимерных пленках. Для осуществления энергоемких химич. процессов целесообразно использовать энергию осколков ядерного деления.

Получение новых химич. соединений путем действия излучения на химич. системы составляет предмет радиационно-химического синтеза. При проведении экзотермич. реакций воздействие ионизирующего излучения сводится к снижению энергии активации; в эндотермич. реакциях излучение поставляет энергию, необходимую для протекания реакции. Наиболее эффективно применение ионизи-

рующего излучения для инициирования цепных процессов. К числу процессов радиационно-химич. синтеза, происходящих по цепному механизму, относятся хлорирование, сульфирование, окисление, сульфохлорирование и сульфоокисление, присоединение по двойной связи и др. Радиационное инициирование имеет ряд существенных преимуществ перед каталитич. или фотохимич. инициированием: устраняется необходимость введения инициирующих веществ и повышения темп-ры, достигается более равномерное инициирование по объему, облегчается выполнение ряда технич. требований, обусловленных пожаро- и взрывоопасностью многих цепных процессов. Одним из промышленных процессов радиационно-химич. синтеза является получение бромистого этила путем прямого присоединения бромистого водорода к этилену, проводимое в растворе бромистого этила при воздействии γ-излучения. Менее исследованы нецепные реакции радиационно-химич. синтеза. Такие процессы особенно перспективны для произ-ва продуктов с уникальными свойствами. Возможность проведения реакции практически при любых низких темп-рах позволяет избежать разложения малостабильных целевых продуктов и осмоления. Лабораторные исследования показали, в частности, перспективность применения ионизирующего излучения для прямого синтеза ряда элементоорганич. соединений, напр. фосфорорганич. и оловоорганич. соединений. Самостоятельной отраслью промышленной Р. х. являются процессы радиационной модификации полимеров и вулканизации каучуков (см. *Радиационно-химические превращения полимеров*). Получение сшитого полиэтилена в виде изделий и пленок представляет промышленное произ-во, налаженное в ряде стран. Весьма перспективна радиационно-термич. вулканизация шин, значительно улучшающая их качество.

Лит. см. при ст. *Радиационно-химические реакции.*

И. В. Верещинский, П. И. Долин.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ — процессы, происходящие в полимерах при воздействии излучений высокой энергии и приводящие к изменению их химич. состава и свойств. При поглощении энергии излучения полимерами, как и низкомолекулярными соединениями, в качестве первичных продуктов образуются ионы, свободные электроны и возбужденные частицы. Вторичными продуктами радиолиза полимеров являются радикалы и ион-радикалы, образующиеся при взаимодействии ионов, а также при распаде возбужденных ионов и молекул.

К основным Р.-х. п. п. относят: 1) образование химич. связей между макромолекулами — «сшивание полимеров»; 2) разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины — деструкция; 3) изменение числа и расположения двойных связей; 4) окисление.

В большинстве случаев все эти реакции протекают одновременно и независимо друг от друга. На свойства полимеров наиболее сильно влияют первые два процесса; по типу преобладающего из них полимеры можно разделить на сшивающиеся и деструктирующиеся. Карбоцепные полимеры преим. сшиваются, когда каждый атом углерода главной цепи связан, по крайней мере, с одним атомом водорода. В том случае, если атомы углерода в главной цепи связаны с радикалами или атомами других элементов, полимеры преим. деструктируются. Отклонение от этой закономерности наблюдается в случае *поливинилового спирта*, к-рый при облучении в твердом состоянии преим. деструктируется. Гетероцепные полимеры обычно деструктируются, когда боковые заместители поляризуют и этим самым ослабляют связи главной цепи. Ниже приводится перечень полимеров, классифицированных по типу преобладающих радиационно-химич. превращений.

Полимеры, преимущественно сшивающиеся	
Полиэтилен	Синтетич. каучуки (за исключением полиизобутилена)
Полипропилен	Полисилоксаны
Поливинилхлорид	Полиамиды
Полистирол	Полиэтиленоксид
Натуральный каучук	
Полимеры, преимущественно деструктирующиеся	
Полиакрилонитрил	Политрифторхлорэтилен
Полиакриловая к-та и ее производные	Политетрафторэтилен
Поливинилпирролидон	Полиметакрилонитрил
	Полиметакриловая к-та и ее производные
Поливиниловые эфиры	Поли-α-метилстирол
Поливинилметилкетон	Полиэтилентерефталат
Полиизобутилен	Целлюлоза и ее производные
Поливинилиденхлорид	

Образование межмолекулярных связей в полимерах приводит к тому, что линейные полимеры становятся разветвленными. При большой глубине сшивания полимеры представляют собой сплошную трехмерную сетку. Степень *набухания* полимеров V, подвергнутых облучению, уменьшается с возрастанием частоты трехмерной сетки:

$$V^{6/3} = 4{,}8 \cdot 10^5 (0{,}5 - \mu)/\varrho \nu D G_c$$

где ϱ — плотность полимера; ν — молярный объем растворителя, μ — константа, учитывающая взаимодействие растворителя с полимером; D — доза облучения; G_c — радиационно-химич. выход сшивания, т. е. число межмолекулярных связей, образующихся при поглощении веществом 100 *эв* энергии.

Количество набухшего полимера — геля — увеличивается с повышением дозы излучения. Минимальная доза, при к-рой при растворении облученного полимера возникает гель, наз. «дозой гелеобразования» $D_{гель}$:

$$D_{гель} = 4{,}8 \cdot 10^6 / G_c M_w$$

где M_w — мол. вес исходного полимера.

Основываясь на приведенных выше соотношениях, можно экспериментально определить радиационно-химич. выход сшивания. Эту величину можно также вычислить, зная количественные изменения механич. свойств полимеров при облучении. Так, модуль упругости E пропорционален дозе облучения и радиационно-химич. выходу сшивания:

$$E = 6{,}24 \cdot 10^6 \varrho R T D G_c$$

где R — газовая постоянная, T — абс. темп-ра.

При деструкции разрыв связей в главной цепи или отрыв бокового заместителя может произойти в любом месте. Поэтому независимо от исходного молекулярно-весового распределения полимер при деструкции стремится к наиболее вероятному молекулярно-весовому распределению. Радиационно-химич. выход деструкции $G_{д'}$ (число разорванных связей в главной цепи макромолекулы при поглощении 100 *эв* энергии) определяется из соотношения:

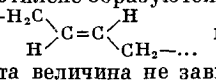
$$G_{д'} = 1/5{,}2 \cdot 10^6 D M'_w$$

где M'_w — мол. вес продуктов деструкции.

В тех случаях, когда деструкция и сшивание происходят одновременно, характер изменения мол. веса полимера при облучении зависит от соотношения скоростей сшивания и деструкции. Если скорость сшивания больше, то для облученного полимера при растворении характерно образование геля. Однако такой полимер не может быть полностью переведен в гель даже при очень больших дозах облучения порядка

$\sim 10^3$—10^5 *М рад* В равновесии с гелем всегда находится растворимая часть полимера — золь.

При облучении многих полимеров образуются ненасыщенные связи. Однако в тех случаях, когда в исходном полимере уже присутствуют ненасыщенные связи, их концентрация при облучении может уменьшаться. В облученном полиэтилене образуются преим. *транс*-винильные связи



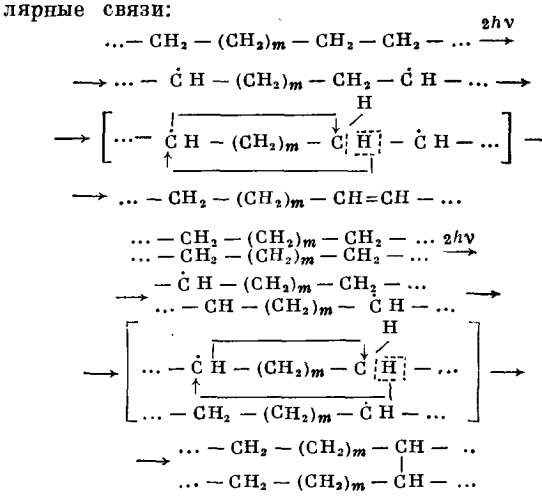
в главной цепи с выходом $G \simeq 2$. Эта величина не зависит от степени разветвленности и темп-ры облучения. В то же время кол-во винилиденовых связей $\cdots-CH_2-\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\cdots$, к-рые могут присутствовать в необлученном полиэтилене, при облучении уменьшается, если начальная концентрация этих связей достаточно высока ($G=9$); прв этом их число стремится к постоянному значению, составляющему приблизительно $^1/_{20}$ от общего числа связей. Нек-рые данные показывают, что исчезновение ненасыщенных связей при облучении связано с образованием межмолекулярных связей. При облучении р-ров каучуков, содержащих двойные связи в главной цепи, происходит *цис-транс*-изомеризация, проявляющаяся наиболее интенсивно в начальный период облучения. В галогенсодержащих полимерах (политетрафторэтилен, поливинилхлорид и др.) при облучении образуются изолированные или сопряженные двойные связи.

Все Р.-х. п. п., за исключением окисления, сопровождаются выделением газообразных продуктов, состав к-рых зависит от природы и строения полимеров, а также от механизма процессов. Так, при радиолизе найлона выделяется CO, тетрафторэтилена — CF_4, полиакрилонитрила — HCN и т. п. Соотношение между водородом и углеводородами в газовой смеси, образующейся при облучении полиэтилена, зависит от степени разветвленности полимера. В случае линейного полимера этилена содержание водорода составляет 99% от всех образующихся газов, а в случае разветвленного — 90—95%. Причина этого заключается в малой радиационной стойкости связей у третичных атомов углерода. Радиолизу подвергаются также концевые группы в главной цепи. Легко отщепляются и деструктируются боковые заместители, содержащие гетероатомы Напр., при радиолизе полиметилметакрилата образуются CO и CO_2.

Скорость выделения газообразных продуктов лимитируется диффузией. Когда скорость диффузии мала, в полимере можно накопить в виде газа до 10% и более всего количества полимера. Это, напр., происходит в случае облучения полиэтилена при темп-ре жидкого азота или полиметилметакрилата при комнатной темп-ре. При нагревании содержащийся внутри полимера газ выделяется. Полимер становится пористым и значительно увеличивается в объеме.

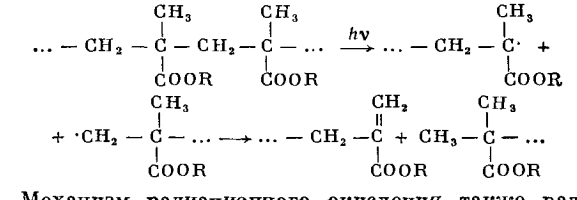
Если полимеры облучать в присутствии кислорода, характер радиационно-химич. превращений вследствие окисления продуктов радиолиза изменяется. Присоединяясь к радикалам и по двойным связям, кислород препятствует сшиванию полимеров. При окислении образуются неустойчивые перекисные группы, распад к-рых приводит к полимерам с кислородсодержащими концевыми или боковыми группами различного типа — гидроксильными, карбонильными и карбоксильными. Окисление идет наиболее интенсивно, когда скорость диффузии кислорода в полимер соизмерима со скоростью образования продуктов радиолиза, т. е. при облучении тонких пленок, порошков, а также при небольшой интенсивности излучения. В этом случае полимеры, для к-рых в отсутствие кислорода сшивание преобладало над деструкцией, преим. деструктируются (полистирол, поливинилхлорид и др.). Для деструктирующихся полимеров (полиметилметакрилат, полиизобутилен) присутствие кислорода существенно не сказывается на скорости деструкции.

Методом электронного парамагнитного резонанса, к-рый позволяет идентифицировать радикалы, установлено, что Р.-х. п. п. в значительной степени радикальные процессы. При облучении полиэтилена при темп-ре жидкого азота образуются алкильные радикалы $\ldots-CH_2-\dot{C}H-CH_2-\ldots$ При повышении темп-ры они частично рекомбинируют, а частично превращаются в аллильные $\ldots-\dot{C}H-CH=CH-\ldots$ и полиеновые $\ldots-\dot{C}H-(CH=CH)_n$ радикалы, устойчивые длительное время при комнатной темп-ре. Изменение концентрации алкильных радикалов соответствует изменению концентрации возникающих поперечных связей в полиэтилене. Радикалы рекомбинируют и превращаются в другие радикалы различными путями. При обычных темп-рах, напр., рекомбинация радикалов обусловлена пространственным перемещением сегментов полимерных цепей (энергия активации этого процесса 25—30 *ккал/моль*, что соответствует потенциальному барьеру для смещения сегментов). При низких темп-рах, когда смещение сегментов затруднено, свободная валентность может «мигрировать» по полимерной цепи (энергия активации процесса 5—7 *ккал/моль*). В результате такой «миграции» могут образоваться двойные и межмолекулярные связи:



Возможно, что межмолекулярные связи образуются также в результате реакций *горячих атомов* водорода, а двойные связи —при отрыве атомов водорода от соседних атомов углерода в главной цепи.

Образующиеся при разрыве главной цепи полимера радикалы диспропорционируют. При этом образуются цепи меньших размеров. Ниже приведена схема реакции для полиметакрилатов:



Механизм радиационного окисления также радикальный. В полимерах, облученных в присутствии кислорода, обнаружены перекисные радикалы. Стабильность последних определяется скоростью их превращения в гидроперекиси. Распад гидроперекисей приводит к образованию в полимере кислородсодер-

жащих групп различного типа (гидроксильных, карбоксильных, кетонных, альдегидных).

В результате радиационно-химич. превращений значительно изменяются структура и свойства полимеров. Так, кристаллич. полимеры при облучении становятся аморфными. В полиэтилене степень кристалличности начинает уменьшаться при дозе ок. 10 *Мрад*; при дозе ~ 2000 *Мрад* полимер становится полностью аморфным. Характер изменений механич. свойств полимеров при сшивании определяется структурой облучаемого полимера. Так, модуль упругости кристаллич. полимеров и прочность при разрыве уменьшаются в процессе облучения, что обусловлено уменьшением их кристалличности. Сшивание аморфных полимеров, как правило, приводит к возрастанию этих показателей. Сшивание расширяет температурные границы применения полимерных материалов. Так, сшитый полиэтилен, нагретый выше темп-ры плавления, становится каучукоподобным материалом, устойчивым к растрескиванию.

Под воздействием облучения можно осуществлять вулканизацию резиновых смесей. Ингредиенты резиновых смесей — активаторы, вулканизаторы, наполнители (кроме *сажи*), существенно не изменяют свойства каучуков, вулканизованных излучением. Когда же наполнителем является сажа, при облучении образуются связи между сажей и макромолекулами, в результате чего механич. свойства каучуков, особенно прочность при разрыве, улучшаются. По сравнению с каучуками, вулканизованными серой, каучуки, подвергнутые радиационной вулканизации, характеризуются более низкими значениями гистерезиса и выносливостью к многократным деформациям, что значительно улучшает эксплуатационные свойства различных резиновых изделий, в том числе автопокрышек. Радиационные вулканизаты более устойчивы к старению, чем серные; однако при эксплуатации при повышенных темп-рах они имеют меньшие прочность и удлинение при разрыве.

Фторкаучуки, молекулы к-рых содержат три замещенных атома углерода, в отличие от полностью галогенированных полиолефинов, при облучении вулканизуются. Следует отметить, что вулканизация фторкаучуков, обладающих большой химич. устойчивостью и высокой термостойкостью, другими методами затруднительна.

При радиационной деструкции механич. свойства полимеров, как правило, ухудшаются: уменьшаются удлинение и прочность при разрыве, полимер становится хрупким и растрескивается. Резкое ухудшение механич. свойств наступает, когда средняя степень полимеризации уменьшается ниже 1000. Радиационная деструкция природных полимеров применяется со специальными целями. Так, напр., облученная целлюлоза становится водорастворимой и лучше взаимодействует с красителями. Продукт мол. веса $5 \cdot 10^4$, полученный радиационной деструкцией, используется как замевитель плазмы крови.

Большинство полимеров является диэлектриками, статич. проводимость к-рых не превышает 10^{-23}—10^{-21} *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. В момент облучения в них возникает наведенная проводимость ($\delta_н$), величина к-рой зависит от интенсивности излучения (I) по закону $\delta_н = I^\alpha$, где α для разных полимеров изменяется от 0,5 до 1. Уже при малых интенсивностях излучения (напр., при $I = 8$ *рад/мин*) наведенная проводимость становится больше статической на несколько порядков (2—3). После прекращения облучения наведенная проводимость спадает по гиперболич. закону, достигая величины статич. проводимости через несколько часов. Наведенный ток обусловлен движением электронов или положительных зарядов (ионов или дырок). При облучении нек-рых полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид) дозами порядка 10^3 *Мрад* образование в них сопряженных двойных связей обусловливает возникновение полупроводниковых свойств (см. *Полупроводники полимерные*). Ионизирующее излучение применяют также для получения *привитых сополимеров*.

Лит.: Чарлзби А., Ядерные излучения и полимеры, пер. с англ., М., 1962; Своллоу А., Радиационная химия органических соединений, пер. с англ., М., 1963; Никитина Т. С., Журавская Е. В., Кузьминский А. С., Действие ионизирующих излучений на полимеры, М., 1959; Образование и стабилизация свободных радикалов, под ред. А. Басса и Г. Бройда, пер. с англ., М., 1962.

В. С. Пшежецкий.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. Содержание:

Первичные радиационно-химические процессы. . . . 426
Радиационно-химические реакции в газах. 426
Радиационно-химические реакции в воде и в водных растворах. 428
Радиационно-химические реакции органических соединений. 430
Радиационно-химические реакции в твердых телах. . . 431

Радиационно-химические реакции — совокупность химич. процессов, происходящих в системах при поглощении энергии ионизирующего излучения.

Первичные радиационно-химические процессы. Прохождение ионизирующего излучения через вещество сопровождается передачей веществу энергии излучения, в результате чего происходит ионизация и электронное возбуждение его молекул. Ускоренные электроны, β-частицы, протоны, дейтоны, α-частицы и др. корпускулярное излучение производят ионизацию или возбуждение непосредственно и через выбитые электроны. При прохождении электромагнитного излучения эти действия вызываются фото- или комптоновскими электронами, к-рые, в свою очередь, образуют вторичные электроны. Нейтроны при упругих столкновениях с ядрами образуют ионы, а при ядерных взаимодействиях — осколки деления или ядра отдачи, к-рые также производят ионизацию. Вторичные электроны в большинстве случаев имеют достаточную энергию для того, чтобы произвести еще несколько актов ионизации или возбуждения. Доли поглощенной энергии излучения, расходуемые на ионизацию и на возбуждение, примерно одинаковы. Образовавшиеся ионы и возбужденные молекулы вступают в разнообразные реакции, основные типы к-рых представлены в таблице.

Ни одна из приведенных в таблице реакций не является абсолютно специфической для радиационной химии. Эти же реакции могут происходить при воздействии квантов оптич. частот, в электрич. разряде, при действии медленных электронов в ионном источнике масс-спектрометра, в кавитационных полостях внутри жидкости, создаваемых ультразвуковым полем, при поглощении микроволновой мощности и т. д. Реакции активных продуктов друг с другом или со стабильными молекулами составляют группу первичных Р.-х. р. Поскольку Р.-х. р. происходят при непрерывной подаче в систему энергии ионизирующего излучения, они характеризуются существенной неравновесностью концентраций промежуточных и конечных продуктов. Вследствие этого можно говорить лишь об установлении стационарных концентраций продуктов этих реакций.

Радиационно-химические реакции в газах. Механизм радиационных реакций, происходящих в газах, не осложнен рядом специфич. эффектов, присущих конденсированным фазам, и изучен сравнительно хорошо. Относительная роль Р.-х. р. с участием ионов и с участием возбужденных молекул зависит от химич. природы реагирующих молекул. В случае образования *озона* существенное значение имеет реакция $O_2 \rightsquigarrow O_2^*$. Дальнейший механизм процесса включает реакции:

$$O_2^* + O_2 \longrightarrow O_3 + O \quad \text{и} \quad O + O_2 + O_2 \longrightarrow O_3 + O_2$$

Типичные реакции ионов и возбужденных молекул

Ионизация	$A \rightsquigarrow A^+ + e^-$ [или $(A^+)^* + e^-$]
Нейтрализация с образованием синглетного и триплетного возбужденных состояний	$A^+ + e^- \longrightarrow A^{**} \longrightarrow A^*$
Нейтрализация отрицательным ионом	$A^+ + A^- \longrightarrow A^* + A$
Нейтрализация комплекса и последующая реакция	$(A-B)^+ + e^- \longrightarrow C + D$
Диссоциация возбужденного иона на ион и молекулу	$(A^+)^* \longrightarrow M^+ + N$
Диссоциация возбужденного иона на ион-радикал и радикал	$(A^+)^* \longrightarrow R^+ \cdot + S\cdot$
Перезарядка	$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$
Ионно-молекулярная реакция	$A^+ + B \longrightarrow C^+ + D$
Захват электрона	$A + e^- \longrightarrow A^-$
Захват электрона с диссоциацией	$A + e^- \longrightarrow B^- + C$
Возбуждение в синглетное или триплетное возбужденные состояния	$A \rightsquigarrow A^*$, $A \rightsquigarrow A^{**}$
Безизлучательный перенос энергии	$A^* + B \longrightarrow A + B^*$
Диссоциация на свободные радикалы	$A^* \longrightarrow R\cdot + S\cdot$
Диссоциация на молекулярные продукты	$A^* \longrightarrow M + N$
Перенос электрона	$A^* + B \longrightarrow A^+ + B^-$ (или $A^- + B^+$)
Отрыв атома водорода H	$A^* + RH \longrightarrow AH\cdot + R\cdot$
Присоединение	$A^* + B \longrightarrow AB$
Обмен атомами между возбужденной и другой возбужденной (или невозбужденной) молекулами (реакция Штерна—Фольмера)	$A^* + B^* \longrightarrow P + Q$ (или $+B$)

Примечание: Первичные процессы, происходящие непосредственно в результате воздействия излучения, принято обозначать символом $\rightsquigarrow$.

В таблице звездочка *, напр. A*, означает синглетное возбужденное состояние; ** означают триплетное возбужденное состояние. Свободные радикалы с неспаренным электроном обозначены точкой·, напр. S· (иногда обозначают Ṡ).

В последней реакции одна из молекул кислорода играет роль третьего тела. Справедливость предложенного механизма подтверждается тем, что при достижении потенциала ионизации кислорода реакция образования озона не ускоряется. Озон появляется при действии квантов УФ-света, энергия к-рых соответствует уровням возбуждения кислорода.

Радиационно-химич. окисление *азота* протекает с участием молекулярных ионов N_2^+ и ионизованных атомов N^+. Как показали специальные исследования, окисление азота под действием электронного удара начинается при потенциале электронов (16,2 *в*), близком к потенциалу ионизации азота (15,7 *в*). Скорость реакции резко возрастает при достижении значения потенциала образования N^+ (23—24 *в*). Существенную роль в процессе играют реакции:

$$N_2^+ + O_2 \longrightarrow NO^+ + NO; \quad N_2^+ + O_2 \longrightarrow NO_2^+ + N$$

$$N_2^+ + O_2 \longrightarrow N_2O^+ + O; \quad N^+ + O_2 \longrightarrow NO^+ + O$$

Радиолиз CO_2 представляет совокупность ряда реакций с участием свободных радикалов и упрощенно описывается следующими ур-ниями:

$$CO_2 \rightsquigarrow CO + O; \quad CO_2 \rightsquigarrow C + 2O$$

$$CO + C + CO_2 \longrightarrow C_2O + CO_2; \quad C_2O + CO + CO_2 \longrightarrow C_3O_2 + CO_2$$

$$O + O_2 + CO_2 \longrightarrow O_3 + CO_2; \quad C_3O_2 + O \longrightarrow C_2O + CO_2$$

$$C_3O_2 + O_3 \longrightarrow C_2O + CO_2 + O_2; \quad CO + O + CO_2 \longrightarrow CO_2 + CO_2$$

В статич. условиях *радиационно-химический выход* G убыли CO_2, т. е. G_{-CO_2} весьма мал (0,005), т. к. продукты радиолиза эффективно вступают в реакции рекомбинации. В радиационных превращениях углеводородов в газовой фазе важную роль играют ионно-молекулярные реакции, к-рые протекают без энергии активации (см., напр., *Ионы* в газах). В результате таких реакций образуются новые, более тяжелые ионы, радикалы и стабильные молекулы.

Радиационно-химические реакции в воде и водных растворах. Р.-х. р. в водных системах являются одними из наиболее подробно изученных. По масс-спектроскопич. данным, при бомбардировке электронами паров воды образуется наибольшее количество ионов H_2O^+, затем OH^+ и в небольшом количестве еще около десятка других ионов. На основании гл. обр. химич. данных до недавнего времени считали, что в жидкой воде протекание Р.-х. р. вызывается участием радикалов гидроксила и атомов водорода, образующихся из ионизованных и возбужденных молекул воды. Нек-рым подтверждением этой гипотезы является обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса радикалов OH в замороженной воде при темп-ре жидкого азота и атомов H при темп-ре жидкого гелия. В настоящее время установлено, что наряду с радикалами OH и атомами H при радиолизе воды в нек-рых условиях образуются радикалы HO_2. Спектроскопич. методами обнаружено существование в облучаемой воде гидратированных электронов, или поляронов. Образование этих частиц протекает, вероятно, в результате первичной реакции

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^+ + e^-$$

и вторичных реакций

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_2O^+ + OH$$

$$e^- + nH_2O \rightarrow H_2O^-, \quad e^- \rightarrow e^-_{\text{гидр.}}\ (\text{полярон})$$

$$H_2O^- + H_2O \longrightarrow OH^-_{\text{гидр.}} + H$$

Предполагают, что возбужденные молекулы также распадаются на радикалы OH и атомы H, но участие этих частиц в химич. реакциях затруднено из-за эффекта клетки (см. «*Клетки*» *эффект*). Они могут быть обнаружены только при высоких концентрациях активных *акцепторов*.

В воде и водных р-рах отчетливо проявляются особенности, связанные с тем, что поглощение энергии излучения в облучаемой среде происходит не непрерывно, а отдельными порциями, величину к-рых в среднем оценивают для воды в 70—100 *эв*. В месте поглощения такой порции по следу ионизирующей частицы образуется группа из химически активных частиц, получившая название шпоры. Предполагается, что в шпоре образуется 2—3 пары ионов и ок. 6 возбужденных молекул, к-рые в пределе могут дать ок. 9 пар радикалов. Средний диаметр шпоры в случае жидкой воды оценивают примерно в 10—20 Å. В момент образования шпоры концентрация в ней активных частиц очень высока, поэтому здесь вероятны реакции рекомбинации. Схематически эти процессы можно представить в виде следующих реакций:

$$H + H \longrightarrow H_2$$

$$e^-_{\text{гидр.}} + e^-_{\text{гидр.}} \longrightarrow H_2 + 2OH^- + nH_2O$$

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2$$

$$H + OH \longrightarrow H_2O$$

Стабильные продукты, образующиеся в шпорах, получили название молекулярных. Другая часть радикалов диффундирует из шпоры в объем, где реагирует с растворенными молекулами, давая продукты другого характера, чем в шпоре. Эту часть радикалов обычно называют радикальными продуктами радиолиза. В том случае, когда расстояние между шпорами значительно превышает расстояние между активными частицами в отдельной шпоре, доля радикалов, диффундирующих в объем, превышает ту часть их, к-рая рекомбинирует в шпоре. Если шпоры располагаются настолько близко друг к другу, что образуют сплошной трек, диффузия из к-рого более затруднена, чем

из шпоры, то выход продуктов рекомбинации увеличивается по отношению к продуктам реакции вне трека.

Радикалы легко реагируют почти со всеми веществами, находящимися в растворе, в том числе и с молекулярными продуктами радиолиза по реакциям:

$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H; \quad H + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH$$

Процесс протекает по цепному механизму; в чистой воде при облучении легкими частицами он приводит к очень низкой стационарной концентрации H_2 и H_2O_2. Добавление акцептора радикалов даже в малых количествах повышает стационарную концентрацию этих продуктов. По химич. свойствам радикал OH является окислителем, а атом H — восстановителем. Поэтому находящееся в растворе вещество, способное к окислению, обычно вступает в реакцию с радикалами OH и дает продукт окисления, а вещество, способное восстанавливаться, реагирует с атомами H. Однако в том случае, когда атом H по тому или иному механизму может оторвать от молекулы другой атом H с образованием молекулы H_2, то он проявляет себя как окислитель. Восстановительная частица в зависимости от кислотности среды имеет разные кинетич. свойства и может давать разные продукты. Из этого следует, что она может реагировать в двух формах — кислой и щелочной. Такими формами может быть гидратированный электрон, или полярон, собственно атом водорода и ион-радикал H_2^+. Каждая последующая форма в этом ряду более кислая, чем предыдущая:

$$e^-_{\text{гидр.}} \overset{H^+}{\rightleftarrows} H \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_2^+$$

Имеются свидетельства в пользу того, что кислой формой является атом H, а щелочной — гидратированный электрон, в сильно кислой среде допускают образование H_2^+. Таким образом, радиолиз воды представляют в виде $H_2O \sim\sim\sim\rightarrow OH, H, e^-_{\text{гидр.}}, HO_2, H_2O_2, H_2$ с выходами соответственно G_{OH}, G_H и т. д.

Выходы молекулярных продуктов радиолиза воды определяют непосредственным измерением, а радикальных — по продуктам их реакции с растворенным веществом-акцептором. По окислению $FeSO_4$ и восстановлению $Ce(SO_4)_2$ в 0,8 н. H_2SO_4, а также по другим реакциям в кислой среде при действии легких ионизирующих частиц были найдены следующие значения выходов продуктов радиолиза: $G_{H_2}=0{,}45$, $G_{H_2O_2}=0{,}80$, $G_H=3{,}60$, $G_{OH}=2{,}90$, и выход разложения воды $G_{-H_2O}=4{,}50$. В нейтральной среде выходы, найденные по образованию перекиси водорода в р-ре кислорода и смеси кислорода с водородом, имеют следующие значения: $G_{H_2}=0{,}45$, $G_{H_2O_2}=0{,}70$, $G_H=2{,}7$, $G_{OH}=2{,}2$ и $G_{-H_2O}=3{,}6$. Влияние кислотности на выход продуктов радиолиза воды пока не имеет еще теоретич. объяснения. Для тяжелых ионизирующих частиц выходы продуктов радиолиза определены менее надежно. Для растворов сильных акцепторов радикалов под действием α-частиц Po^{210} получены следующие результаты: $G_{H_2}=1{,}80$, $G_{H_2O_2}=1{,}70$, $G_H=0{,}50$, $G_{OH}=0{,}70$ и $G_{-H_2O}=4{,}10$.

Более тщательные измерения показали, что величина выходов зависит от концентрации и природы растворенного вещества. Вещества, подвергающиеся окислению, с ростом концентрации снижают выход перекиси, а вещества, подвергающиеся восстановлению,— снижают выход водорода. В интервале концентраций примерно до 1 *M* эта зависимость подчиняется эмпирич. уравнению $G(M) = G(M)_0 - \gamma[A]^{1/3}$, где $G(M)$ — наблюдаемый выход молекулярного продукта, $G(M)_0$ — выход при экстраполяции на нулевую концентрацию акцептора, $[A]$ — концентрация акцептора и γ — константа. Снижение выхода молекулярных продуктов сопровождается увеличением выхода радикальных продуктов.

В концентрированных растворах проявляется эффект *прямого действия* излучения на растворенное вещество, величина к-рого пропорциональна электронной доле этого вещества. Прямое действие приводит иногда к другим продуктам по сравнению с теми, к-рые образуются по реакциям с продуктами радиолиза воды.

В реакцию с радикальными продуктами радиолиза воды вступают не только специально введенные в раствор вещества, но и образующиеся при облучении стабильные продукты, в том числе H_2 и H_2O_2. В конечном счете достигается стационарное состояние, при к-ром скорость образования продукта становится равной скорости его исчезновения.

Радиационно-химические реакции органических соединений. Механизм Р.-х. р. с органич. соединениями несравненно более сложен, чем для простых реакций в газовой фазе или реакций в водном р-ре. Вследствие разнообразия классов органич. соединений этот механизм, очевидно, не является единым. Применение метода радиоспектроскопии, масс-спектроскопии, акцепторов и др. позволило выяснить в нек-рых Р.-х. р. органич. соединений роль радикалов, возбужденных молекул и ионов, возникающих в первичном или вторичном актах под действием излучения. Уровень знаний о Р.-х. р. органич. соединений можно представить на примере радиолиза и радиационно-химич. окисления углеводородов.

При радиолизе предельных углеводородов, как в газообразном, так и в жидком состоянии, основным газообразным продуктом является водород, выход к-рого мало зависит от природы углеводорода и характера излучения (величины ЛПЭ, см. *Передача энергии линейная*). Величина выхода CH_4 значительно меньше, чем водорода, и убывает с возрастанием длины цепи. Уменьшение G_{H_2} и $G_{R'R''}$ в присутствии иода и других веществ, играющих роль акцепторов радикалов и атомарного водорода, показывает, что углеводороды с длинной цепью $R'R''$ образуются из радикалов $R' + R'' \rightarrow R'R''$, а молекулярный водород, по крайней мере частично, по реакции $H + C_nH_{2n+2} \rightarrow H_2 + C_nH_{2n+1}$. Молекулярный водород, выход к-рого не зависит от концентрации акцептора, очевидно, образуется по другому, так называемому молекулярному механизму, $C_nH_{2n+2} \sim\sim\sim\rightarrow H_2 +$ продукты. Для предельных углеводородов *изо*-строения выход водорода меньше, а метана больше, чем для углеводородов нормального строения. Основным газообразным продуктом радиолиза циклич. алканов также является водород. В случае радиолиза циклогексана основные жидкофазные продукты — циклогексен и дициклогексил. Общий выход радикалов не зависит от строения предельного углеводорода и равен 6—8 радикалов на 100 *эв*.

При радиолизе ненасыщенных углеводородов выход газообразных продуктов, в том числе и водорода, значительно меньше, чем при радиолизе предельных углеводородов, но значительно больше выхода продуктов полимеризации. Общий выход разложения непредельных углеводородов больше, чем предельных. Ароматич. углеводороды, напр. бензол, значительно устойчивее к действию излучения, чем другие углеводороды. Выход газообразных продуктов радиолиза бензола под действием γ-излучения составляет сотые доли. Сравнительно невелика величина выхода продуктов конденсации. Для радиолиза бензола характерно сильное влияние величины ЛПЭ. Напр., под действием α-излучения величина выхода газообразных продуктов возрастает примерно на порядок по сравнению с выходом под действием γ-излучения. Углеводороды с несколькими ароматич. кольцами еще устойчивее к излучению, чем бензол. Это свойство ароматич. соединений связывают с тем, что π-связь в кольце способна рассеивать энергию возбуждения через высвечивание или распределение энергии по всей молекуле. При радиолизе смеси ароматич. соединений или ароматич. соединений с неароматическими наблюдается явление передачи энергии от молекул одного соединения к молекулам другого. Это явление вместе с явлением тушения люминесценции, возникающей при облучении нек-рых органич. соединений, указывает на роль возбужденных молекул в процессах радиолиза.

Радиационное окисление углеводородов, к-рое наиболее подробно было изучено на примере *н*-гептана, приводит в этом случае к одновременному образованию карбонильных соединений, спиртов, перекисей и кислот. Общий выход всех продуктов при комнатной темп-ре не превышает выхода радикалов, образующихся под действием излучения. Повышение темп-ры на несколько десятков градусов мало влияет на выход продуктов. Но, начиная с нек-рой пороговой темп-ры, характерной для каждого углеводорода и обычно не превышающей 100°, выход резко возрастает. Это указывает на возникновение процесса, протекающего по цепному механизму. Облучение приводит также к резкому сокращению периода индукции обычного термич. окисления. Для сокращения периода индукции достаточно предварительное облучение в течение нек-рого времени, после чего термич. окисление протекает с большой скоростью без облучения. Эти факты указывают на образование под действием излучения радикалов $RR \rightsquigarrow R+R$ или $RH \rightsquigarrow R+H$, инициирующих процессы нецепного и цепного окисления углеводородов. Вслед за появлением радикалов основные стадии процесса состоят, вероятно, в образовании перекисных радикалов, $R+O_2 \rightarrow RO_2$, их изомеризации в алкилперекисные радикалы типа $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\dot{C}OOR$, распад к-рых дает карбонильные соединения:

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\dot{C}OOR \longrightarrow R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' + RO$$

Рекомбинация радикалов типа $RO_2+R' \rightarrow ROOR'$ приводит к алкил-гидроперекисям. В результате внутримолекулярных превращений перекисных радикалов возникают спирты и кислоты.

В настоящее время изучаются Р.-х.р. многих классов органич. соединений. В связи с проблемами атомной техники и радиобиологии большое внимание уделяется изучению радиационно-химич. превращений органич. кислот, в т. ч. аминокислот, спиртов, эфиров, галогенозамещенных, красителей и др.

Радиационно-химические реакции в твердых телах. Основным первичным процессом, приводящим к химич. превращениям в твердом теле под действием излучения, является взаимодействие ионизирующей частицы с электронной оболочкой атома. Во вторичных процессах отчетливо проявляются особенности строения твердой фазы — тип решетки (ионная или молекулярная), кристаллич. или аморфное состояние и др. Радиационно-химич. процессы в ионных кристаллах можно проследить на примере нитратов, к-рые были изучены сравнительно подробно. Продуктами радиолиза нитрата являются нитрит и кислород. Природа катиона оказывает сильное влияние на выход нитрита. Выход нитрита растет с увеличением «свободного объема» решетки (разность между объемом элементарной ячейки и объемом ионов, составляющих ячейку). Предполагают, что первичный процесс состоит в выбивании электрона из иона, $NO_3^- \rightsquigarrow NO_3+e^-$, и возбуждении ионов NO_3^-. Радикал NO_3 под действием излучения разлагается на ион нитрита и кислород. Возбужденный ион распадается на те же продукты. Сравнительно низкий выход нитрита указывает на одновременное протекание реакции рекомбинации $NO_2^-+O \rightarrow NO_3^-$. Аналогичный механизм предполагается для радиолиза твердых перхлората и хлората калия.

В твердых телах, образующих молекулярные кристаллы, особенности Р.-х. р., вероятно, определяются вторичными процессами. При облучении аммиака выход гидразина резко падает при переходе через точку замерзания. Предполагают, что механизм образования гидразина включает реакции:

$$NH_3 \rightsquigarrow NH_2+H, \quad 2NH_2 \longrightarrow N_2H_4$$

и обратную реакцию, $NH_2+H \rightarrow NH_3$. Снижение выхода гидразина в твердой фазе очевидно связано с возрастанием роли обратной реакции в клетке. В случае иодистого этила ориентация молекул в твердой фазе такова, что вторичный процесс радиолиза, приводящий к образованию HJ, значительно более эффективен, чем процесс образования J_2. Эффект ориентации при радиолизе иодалкилов в твердой фазе проявляется также в том, что величина выхода J_2 для кристаллического иодалкила значительно меньше, чем для аморфного. В аморфном состоянии величина G_{J_2} близка к выходу в жидком состоянии. Такой же эффект наблюдается при радиолизе воды в замороженном состоянии. Выход радикалов в аморфном льде значительно выше, чем в кристаллическом. Известны случаи, когда величина выхода радиолиза кристаллов нек-рых веществ была очень высокой, что, вероятно, объясняется цепным механизмом процесса, в ходе к-рого происходит распространение цепи по кристаллич. решетке.

Лит.: Гайсинский М. Н., Ядерная химия и ее приложения, пер. с франц., М., 1961; Пшежецкий С. Я., Механизм радиационно-химических реакций, М., 1962; Верещинский И. В., Пикаев А. К., Введение в радиационную химию, М., 1963; Радиационная химия, пер. с нем. и англ., М., 1963; Spinks J. W. T., Woods R. J., An introduction to radiation chemistry, N. Y. — [a. o.], 1964.

П. И. Долин, И. В. Верещинский.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ ВЫХОД — абсолютное количество частиц (молекул, атомов, ионов, свободных радикалов и т. д.), образующихся (или расходующихся) в химич. системе при поглощении 100 *эв* энергии ионизирующего излучения. Обозначается символом G, введенным М. Бэртоном в 1943. В современной радиационно-химич. литературе общепринято вслед за символом записывать в круглых скобках химич. формулу соединения, к к-рому относится приводимая величина Р.-х. в. Напр., $G(Fe^{3+}) = 15{,}6$ означает, что при поглощении 100 *эв* в системе образовалось 15,6 ионов Fe^{3+}; если продукт расходуется, то перед формулой ставится знак минус, напр. $G(-NO_3)$. Величину Р.-х. в. рассчитывают из соотношения $G=10^2\Delta C/D$, где ΔC—абс. изменение концентрации, т. е. абс. количество частиц, отнесенных к единице объема или массы, D — поглощенная доза в *эв*, отнесенная к той же самой единице объема или массы. Величина Р.-х. в. обычно изменяется с увеличением поглощенной дозы, поэтому для характеристики радиационно-химич. процесса часто используют начальный Р.-х. в. Начальный Р.-х. в. находят графически из наклона начального линейного участка (или касательной к кривой) зависимости концентрации продукта от поглощенной дозы.

Р.-х.в.— важнейшая количественная характеристика *радиационно-химических реакций*, он зависит от величины *передачи энергии линейной* и *мощности дозы*. Р.-х. в. является коэфф. использования энергии ионизирующего излучения и иногда наз. энергетич. выходом.

Лит.: Верещинский И. В., Пикаев А. К., Введение в радиационную химию, М., 1963; Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 12, 2686; Tables of Constants and Numerical Data, v. 13, Radiolytic yields-selected constants, ed. M. Haissinsky, M. Magat, L.— [a. o.], 1963.

И. В. Верещинский.

РАДИАЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ — процессы, протекающие в системе металл-раствор электролита под действием ионизирующего излучения; проявляются в изменении потенциала или поляризационных характеристик электрода в облучаемой системе по сравнению с необлучаемой. Р.-э. п. могут быть вызваны изменением свойств электрода под облучением и появлением в растворе электрохимически активных продуктов радиолиза.

Изменения электрода при облучении связаны с изменением электрич. свойств поверхностных его слоев или с нарушением структуры материала электрода. В первом случае эффективны как тяжелые, так и легкие частицы излучения, под действием к-рых валентные электроны могут быть выбиты в зону проводимости, что приводит к изменению электрич. характеристик слоя; таким полупроводниковым эффектом объясняют, напр., возрастание коррозионных токов при облучении металлов с толстыми окисными пленками в р-рах электролитов. Во втором случае наиболее эффективны тяжелые заряженные частицы или нейтроны, способные образовать дефекты в кристаллич. решетке металла и изменить т. обр электрохимич. свойства всего электрода (см. *Радиационные дефекты*). Однако описанные электрохимич. эффекты, иногда называемые радиационно-гальваническими эффектами, изучены еще слабо.

Облучение водного р-ра электролита приводит к появлению в нем молекулярных и радикальных продуктов радиолиза воды. Последние, как правило, реагируют с растворенными веществами. Образующиеся стабильные или сравнительно нестабильные продукты, наряду с первичными продуктами радиолиза воды, являются обычно окислителями или восстановителями и могут участвовать в реакциях на поверхности электрода и рекомбинировать в объеме р-ра. Для электродов, изменением свойств к-рых под действием излучения можно пренебречь, потенциал и ток определяются скоростью протекания электрохимич. реакций в основном со стабильными продуктами. Скорость этих реакций на разных электродах для отдельных продуктов может очень сильно различаться; так, в облучаемой системе Pt—H_2SO_4 (0,8 н.)—Au вследствие селективной ионизации продуктов восстановительного характера на Pt-электроде и продуктов окислительного характера на Au-электроде была получена разность потенциалов ок. 1 *в*.

Проведение основанных на Р.-э. п. полярографич. и амперометрич. измерений в процессе облучения удобно для исследования характера стабильных и сравнительно нестабильных продуктов радиолиза.

Лит.: Веселовский В. И., в кн.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., 1962, с. 171; Оше Е. К., Розенфельд И. Л., там же, с. 199; Кокоулина Д. В., Долин П. И., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 1960, 132, № 4, 880. *П. И. Долин.*

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ — дефекты в кристаллах, образующиеся под действием облучения. Р. д. возникают в результате возбуждения электронов и ионизации атомов или ионов, смещений атомов или ионов и образования т. наз. тепловых клиньев. Они могут также образовываться и в результате ядерных реакций (n, γ; γ, n и т. д.), однако этот вид Р. д. встречается гораздо реже. Важнейшим видом Р. д. в кристаллах является смещение атомов или ионов из равновесного положения в узлах кристаллич. решетки, возникающее в результате соударений с бомбардирующими частицами (или с выбитыми ими электронами, для случая облучения γ-квантами). При этом образуются межузельные атомы или вакансии в количестве, избыточном по сравнению с равновесным для данной темп-ры (см. *Дефекты структуры*). Величина минимальной энергии $E_м$, к-рой должна обладать бомбардирующая частица для того, чтобы вызывать смещение, определяется выражением:

$$E = \frac{4E_м M_1 M_2}{(M_1+M_2)^2}$$

где E — энергия смещения атома в решетке, в среднем равная 25 *эв* на атом, M_1— масса смещаемого атома, M_2 — масса частицы. Для случая облучения электронами с учетом релятивистских поправок выражение для минимальной энергии имеет вид:

$$E = \frac{2E_м (E_м + 2mc^2)}{M_1 c^2}$$

где m — масса электрона, а c — скорость света. По этой же формуле вычисляется энергия смещения для облучения рентгеновскими лучами и γ-квантами, причем имеется в виду, что смещения в этом случае происходят под действием вторичных электронов, образующихся в результате фотоэффекта и комптоновского рассеяния.

Характер распределения Р.д. в объеме твердого тела зависит от вида применяемого излучения. Так, при действии легкого электромагнитного излучения (рентгеновские лучи, γ-кванты), а также электронов Р. д. распределяются равномерно по всему облучаемому объему вещества. Использование для облучения тяжелых заряженных частиц (протоны, α-частицы, ионы азота и кислорода, продукты деления и т. д.) приводит к локализации Р. д., гл. обр. вдоль пути частицы. Прохождение заряженной частицы или электромагнитного излучения через вещество обычно сопровождается возбуждением электронов и ионизацией значительного числа атомов или ионов, образующих решетку.

Одна и та же частица может вызывать в твердом веществе как ионизационные эффекты, так и эффекты смещения. Соотношение между ними в каждом конкретном случае зависит от вида частицы и ее энергии. Легкое электромагнитное излучение вызывает в основном ионизационные эффекты, к-рые могут сопровождаться и эффектами смещения, гл. обр. за счет вторичных электронов. В случае бамбардировки заряженными частицами вероятность ионизационных эффектов увеличивается с увеличением энергии частицы. По мере уменьшения энергии возрастает роль процессов смещения, поэтому, по мере движения в твердом теле заряженной частицы, в начале трека частицы преобладают ионизационные эффекты, а затем эффекты смещения, пока энергия частицы не достигнет оптимального порогового значения. В конце трека число соударений частицы с ядрами атомов, расположенными в узлах кристаллич. решетки, становится настолько большим, что смещениями захватываются все атомы внутри сферы радиуса 10^{-7}—10^{-6} *см*. Эта зона, образующаяся в конце трека частицы, аналогична локальному расплавлению твердого тела и наз. тепловым клином. При бомбардировке нейтронами практически вся энергия их расходуется на смещения атомов, к-рые затем, перемещаясь в решетке, могут вызвать и ионизационные эффекты. Наибольшее число смещений на частицу дают продукты деления. От пары осколков деления ядра урана образуется в решетке свыше 25 000 смещенных атомов.

При определении концентрации и вида Р. д. важно учитывать не только процессы, приводящие к образованию Р.д. в кристаллич. решетке, но и обратные процессы (напр., рекомбинация парных дефектов), ускоряющиеся при повышении темп-ры облучаемого кристалла (отжиг). В процессе отжига может происходить не только уменьшение концентрации точечных дефектов, но и агрегация их, приводящая к появлению линейных дефектов кристаллич. решетки — *дислокаций*. Образование Р.д. в кристаллах может приводить к существенному изменению физич. и химич. свойств твердых тел. При этом в результате облучения может происходить как нарушение равновесных состояний в твердом теле, так и приближение к равновесию систем, к-рые находились до этого в метастабильном состоянии. Следствием облучения может быть изменение механич. свойств, электропроводности, оптич. свойств, магнитной восприимчивости, плотности и других физич. свойств кристаллов. Появление Р. д.

приводит и к изменению химич. свойств твердых тел. Установлено, что в результате облучения твердых веществ происходит изменение их адсорбционной способности, каталитич. активности и т. п. Под действием облучения может происходить распад твердых р-ров, изменение скорости диффузии в твердой фазе. Облучение твердых тел приводит к изменению скорости химич. реакций с участием твердых веществ (напр., процессов термич. разложения, восстановления, окисления и т. д.).

Лит.: Динс Дж., Винйард Дж., Радиационные эффекты в твердых телах, пер. с англ., М., 1960; Влияние ядерных излучений на материалы, под ред. Дж. Хэрвуда, пер. с англ., Л., 1961; Болдырев В. В., Быстрых Л. И., Усп. хим., 1963, 32, вып. 8, 948—66; Вавилов В. С., Действие излучений на полупроводники, М., 1963; Dienes G. J., Radiation-induced defects and the chemical reactivity of solids, в сб.: Reactivity of solids. Proceedings of Fourth International Symposium on the reactivity of solids, Amst., 1960, Amst.—[a. o.], 1961; Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, пер. с англ., М., 1962; Свиридов В., Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, ч. 1, М., 1964. *В. В. Болдырев.*

РАДИЙ (Radium) Ra — радиоактивный химич. элемент II гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 88, ат. в. 226. Соединения Р. были впервые выделены в 1898 во Франции М. и П. Кюри из урановой смоляной руды при исследовании радиоактивных свойств урана (см. *Радиоактивность*). Известны 14 изотопов Р. с массовыми числами 213 и 218—230 (см. цветную вклейку в ст. *Изотопы*) как природных, так и полученных искусственным путем. Природным изотопам Р. (как и изотопам др. радиоэлементов) даны специальные названия и символы по их месту в *радиоактивных рядах*: Ra^{228} (MsThI), Ra^{224}(ThX), Ra^{223} (AcX). Наибольшее практич. значение имеет естественный радиоактивный изотоп Ra^{226} ($T_{1/2}$=1617 лет). Как радиоактивные индикаторы могут использоваться также изотопы Ra^{223}, Ra^{224} и Ra^{228}. Изотоп Ra^{226} излучает α-частицы с энергией 4,777 *Мэв*; испускание α-частиц сопровождается γ-излучением с энергией 0,188 *Мэв*. Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом Ra^{226} 20 ± 3 *барн*. Изотоп Ra^{226} — член радиоактивного ряда урана, встречается во всех урановых минералах; урановая смоляная руда содержит ок. 400 *мг* Р. на 1 *т*, и урановые руды являются главным источником получения Р. Во многих природных водах также содержится Р.; в водах океана — ок. 20 000 *т*; в верхнем слое земной коры толщиной 1,6 *км*—$1{,}8\cdot10^7$ *т*.

Физические и химические свойства. По физич. свойствам Р. мало похож на барий и до сих пор недостаточно изучен. Плотн. Р. ок. 6; т. пл. по одним данным 700°, по др. (более новым) 960°; т. кип. 1140°. Р. более летуч, чем барий. Р. обладает слабыми парамагнитными свойствами: уд. магнитная восприимчивость $+1{,}05\cdot10^{-6}$ (при 20°). Т. к. барий диамагнитен, то загрязнение Р. барием приводит к искажению результатов при определении магнитной восприимчивости. Ат. парахор Р. 140. Все соединения Р. обладают свойством автолюминесценции — свечения в темноте за счет собственного излучения. Темп-ра солей Р. обычно несколько выше окружающей среды. Это связано с тем, что при распаде Р. выделяется значительное количество энергии: $138{,}9\pm0{,}7$ *кал/час* на 1 *г* Р. (Ra^{226}).

Нейтральный атом Р. имеет конфигурацию валентных электронов $7s^2$, аналогичную конфигурации других щелочноземельных металлов. По химич. свойствам Р. весьма сходен с барием, но еще более активен. Энергия ионизации (*эв*): $Ra^0 \rightarrow Ra^+ \rightarrow Ra^{2+}$ соответственно равна 5,277 и 10, 144. Расчетные значения потенциала выделения Р. из р-ров его солей —1,718 *в* по отношению к нормальному каломельному электроду. Единственное устойчивое окислительное состояние $Р^{2+}$ было экспериментально подтверждено анализом галогенидов, а также данными по изучению диффузии и подвижности ионов. Рентгенографич. изучение кристаллов фторида Р. дает для радиуса иона Ra^{2+} значение 1,44 Å.

Металлический Р. впервые был получен М. Кюри и А. Дебьерном в 1910 электролитич. восстановлением 0,1 *г* хлорида Р. с применением ртутного катода и платино-иридиевого анода. Из образующейся при этом амальгамы Р. ртуть удалялась перегонкой в атмосфере водорода при 700°. Амальгама Р. может быть получена при взаимодействии амальгамы бария или натрия с водными р-рами солей Р. Металлич. Р. получается также разложением его азида в вакууме при 180—250°. При восстановлении смеси AgCl, $RaSO_4$ и $CaCO_3$ углеродом при высокой темп-ре образуется сплав Р. с серебром. Свежеприготовленный Р. серебристо-белого цвета, однако под действием воздуха металл темнеет. В чистом виде Р. сохраняется только в вакууме, на воздухе покрывается черной пленкой нитрида Ra_3N_2. Металлич. Р. энергично разлагает воду с образованием гидроокиси $Ra(OH)_2$, вычисленное значение теплоты этой реакции составляет 90 *ккал/г-атом*. Все соли Р. белого цвета, но постепенно разлагаются под действием собственного излучения, приобретая желтую или коричневую окраску. Хорошо растворимыми в воде и спирте и наиболее часто используемыми солями Р. являются галогениды. Хлорид $RaCl_2$ получается нагреванием сульфата Р. в смеси паров соляной к-ты и CCl_4 при темп-ре красного каления; плотн. безводной соли 4,9; т. пл. 900°; между 830 и 920°, по-видимому, происходит фазовое превращение. Теплота образования $RaCl_2$, по расчетным данным, $\Delta H^\circ_{298}=-4{,}9$ *ккал/моль*. Растворимость $RaCl_2$ в воде меньше, чем $BaCl_2$, и составляет 24,5 *г* в 100 *г* воды. Дигидрат $RaCl_2\cdot2H_2O$ получается растворением карбоната Р. в HCl и последующей кристаллизацией соли; кристаллизационная вода удаляется при 100°. Бромид $RaBr_2$ получается нагреванием хлорида Р. в газообразном HBr при темп-ре красного каления; плотн. безводной соли 5,78; т. пл. 728°, при более высокой темп-ре образуется стекловидная масса, нерастворимая в соляной к-те; ок. 900° возгоняется. Известны два кристаллогидрата бромида Р.: $RaBr_2\cdot2H_2O$ и $RaBr_2\cdot6H_2O$. Дигидрат кристаллизуется в моноклинной системе с соотношением осей $a:b:c=1{,}4485:1:1{,}1749$ и $\beta=65°24'$; эта соль изоморфна с $BaBr_2\cdot2H_2O$. Фторид RaF_2 получается растворением $RaCO_3$ в HF с последующим выпариванием р-ра досуха. Рентгенографич. определение кристаллич. структуры RaF_2 показало, что он имеет решетку типа флюорита с периодом a=6,369Å. Вычисленная плотн. RaF_2 6,75. При добавлении р-ра K_2BeF_4 к горячему р-ру RaF_2 в 0,2 н. HCl образуется белый осадок состава $RaBeF_4$. Это одна из немногих солей Р., для к-рой производился анализ с целью определения состава.

Наименее растворимыми солями Р. являются сульфат и карбонат. Сульфат $RaSO_4$ получается при осаждении из р-ров солей Р. серной к-той. Растворимость $RaSO_4$ в воде $2{,}1\cdot10^{-4}$ *г* в 100 *г* H_2O (при 20°). Значительно лучше $RaSO_4$ растворяется в щелочных р-рах этилендиаминтетрауксусной к-ты. Карбонат $RaCO_3$ получается осаждением из нейтральных солей Р. при действии на них карбоната аммония. Получены также сульфид, хромат, иодат, нитрат, селенат, теллурат и нек-рые др. соли Р. Свойства солей Р. в основном аналогичны свойствам солей бария, однако растворимость последних, как правило, выше. Различие в свойствах хроматов Р. и бария состоит в том, что хромат Р. не превращается в карбонат при нагревании с разб. р-ром карбоната натрия и не растворяется в присутствии трихлоруксусной к-ты.

Известны нерастворимые комплексные соединения Р. с алкилендиаминтетрауксусными

к-тами (C_2—C_6), с трилоном Б, с лимонной, яблочной и винной к-тами, а также с анионом нитрилтриуксусной к-ты. Изучение распределения Р. между катионитом КУ-2 и комплексообразующим агентом дало возможность в нек-рых случаях установить состав и структуру комплексов. Комплекс Р. с анионом этилеидиаминтетрауксусной к-ты $[RaA]^{2-}$ образуется при pH 5,5—5,9 и имеет pK7,12. Состав комплекса Р. с нитрилтриуксусной к-той, также изученный методом ионного обмена с применением индикаторных количеств Ra^{226}(10^{-4}—10^{-8} $M/л$), отвечает ф-ле $[RaX]^-$, где X—анион нитрилтриуксусной к-ты; pK этого комплекса 5,75. Как правило, комплексные соединения Р. менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями бария.

Выделение и определение Р. Для выделения Р. из природных минералов сульфатные остатки от переработки урановой смоляной руды, после добавления в них в качестве носителя соли бария, превращают в карбонаты кипячением с конц. р-ром соды и полученный продукт растворяют в разб. HCl. Полоний и висмут осаждают сероводородом, после чего, добавляя NH_4OH, осаждают актиний и редкоземельные элементы. Затем р-ры обрабатывают разб. серной к-той с целью осаждения Р. и бария в виде сульфатов, к-рые вновь переводят в растворимые хлориды.

Одним из удобных и более простых методов выделения Р. является следующий: щелочной р-р, полученный после разложения минерала сплавлением с перекисью натрия или смесью Na_2CO_3 + NaOH в железном тигле, вливают в большой объем соляной к-ты, содержащей H_2O_2. Далее Ba(Ra) осаждают серной к-той, большую часть р-ра декантируют, после чего $Ba(Ra)SO_4$ растворяют в щелочном р-ре трилона Б. Для связывания Fe(III) в растворимый комплекс применяется маннит или соли винной к-ты. Большим преимуществом этого метода является то, что в нем исключены все операции фильтрования. Большую ценность представляют методы выделения Р., не включающие операций осаждения сульфатов Р. и бария. Присутствующий в пробе сульфат-ион может быть удален переведением его в карбонат.

Отделение Р. от бария связано с большими трудностями, поскольку оба эти элемента обладают близкими химич. свойствами. Основные методы разделения Р. и бария: 1) дробная кристаллизация или дробное осаждение, основанные на различии растворимости солей обоих элементов, особенно их хлоридов, бромидов, хроматов и иодатов, 2) ионообменные методы, используемые для окончательного отделения Р. от бария после предварительного обогащения дробным осаждением или дробной кристаллизацией. Лучшим ионообменным способом отделения Р. от других щелочноземельных элементов является поглощение их на сульфостирольных катионитах с последующим элюированием р-ром цитрата или ацетата аммония возрастающей концентрации. Вымывание катионов происходит в следующей последовательности: Ca, Sr, Ba, Ra. Радий вымывается лишь при концентрации ацетата аммония, равной 4M. Использование этого метода затруднительно при работе с большими количествами Р. из-за разложения смолы и выделения газа под действием излучения, а также из-за образования свободной серной к-ты (при использовании сульфосмол), приводящей к осаждению Р. в колонке. Менее распространены методы отделения Р. от бария, основанные на адсорбции микроколичеств Р. на силикагеле, целлюлозе и др. адсорбентах; на электролизе растворов галогенидов Р. и бария (отношение количеств Р. и бария на ртутном катоде увеличивается при уменьшении плотности тока) и др.

От своих дочерних продуктов Р. может быть отделен с помощью бумажной электрорадиохроматографии, основанной на различии в миграции элементов в электрич. поле. Р. обладает наибольшей скоростью миграции (Ra > Pb > Bi > Po). Эффективное разделение достигается также методом бумажной хроматографии в системе растворителей: 80% ацетона — 10% соляной к-ты — 10% азотной к-ты. Возможны и чисто химич. методы отделения Р. от дочерних продуктов. Отделение Р. от долгоживущего осадка RaD (Pb^{210}) — RaE(Bi^{210}) — RaF(Po^{210}) основано на способности свинца, висмута и полония образовывать прочные комплексы с комплексоном III. Из солянокислого р-ра в присутствии ацетатного буфера с pH 4,5—5 и комплексона III сульфат аммония осаждает только Р. в форме сульфата (в присутствии в качестве носителя бария). Осадок растворяется в 3—5%-ном аммиачном р-ре ЭДТА.

Количественное определение Р. удобнее всего производить эманационным методом, позволяющим одновременно определять три естественных изотопа Р.: Ra^{226}, Ra^{224} и Ra^{223}. Содержание Р. рассчитывается из данных радиометрического определения количеств эманаций (Rn, Tn, An), накапливающихся в течение определенного времени в процессе радиоактивного распада их материнских веществ. Этот метод применим в основном для определения Р. в растворах. Из нерастворимых солей радон количественно не извлекается. Однако коэфф. эманирования солей ряда высокомолекулярных органических к-т близок к 100%, и эти соли могут быть использованы для определения Р. эманационным методом. При значительном содержании в пробе Р. может быть определен и непосредственно по его γ-или α-излучению (см. *Радиометрический анализ*). При экспрессных методах анализа удобнее пользоваться методами определения Р. по α-излучению, хотя точность и чувствительность α-методов меньше, чем эманационного метода. Очень малые количества Р. могут быть определены методом толстослойных фотопластинок.

Применение. Изучение и использование радиоактивных свойств Р. сыграло большую роль в исследовании строения атомов и атомных структур. В качестве источника α-частиц Р. находит применение для приготовления радий-бериллиевых источников нейтронов (нейтроны получаются при бомбардировке бериллия α-частицами). Р. применяется для изготовления светящихся красок, в качестве γ-источника при просвечивании металлич. изделий, а также в медицине — при лечении рака, кожных и др. болезней. Установлено влияние малых количеств Р. на развитие, плодоношение и урожайность многих растений (хлопчатника, подсолнечника, свеклы, моркови, огурцов и т. д.). Под влиянием малых концентраций Р. усиливается ферментативное образование сахарозы в листьях. Известны попытки использовать соли Р. как составную часть почвенных минеральных удобрений. Значительно применяют Р. как источник получения *радона*.

Лит.: Бэгнал К., Химия редких радиоактивных элементов, пер. с англ., М., 1960; Лилова О. М., Преображенский Б. К., Радиохимия, 1960, 2, вып. 6, 731; Якубович А. Л., Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры, М., 1963; Использование радиоактивности при химических исследованиях, под ред. А. Валь, Н. Боннер, пер. с англ., М., 1954; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], Л., 1960; Никольский Б. П., Трофимов А. М., Высокоостровская Н. Б., Радиохимия, 1959, 1, вып. 2, 147—61; Никитин Б. А., Тр. радиевого ин-та, 1937, 3, 228. *М. А. Торопова.*

РАДИКАЛОВ ТЕОРИЯ — одна из ранних теорий органич. химии, согласно к-рой органич. соединения состоят из сложных отрицательно или положительно заряженных групп атомов (радикалов), способных соединяться как между собой, так и с элементами за счет противоположных зарядов. Считалось, что такие сложные радикалы при химич. реакциях могут пере-

ходить из одного соединения в другое, не изменяясь, и способны существовать, подобно элементам, в свободном виде.

Представление о сложном радикале было введено в химию в 1789 А. Лавуазье, считавшим, что органич. к-ты являются соединениями сложных углеводородных радикалов с кислородом. Только угольную к-ту, за к-рую в то время принимали ее ангидрид, он считал соединением двух простых радикалов — углерода и кислорода.

Значительный шаг вперед в развитии и укреплении Р. т. был сделан Ф. Велером и Ю. Либихом, к-рые в 1832 опубликовали обширную экспериментальную работу «Исследование радикала бензойной кислоты». Детально изученные ими продукты ряда превращений горькоминдального масла (бензойного альдегида) дали убедительное доказательство того, что группа атомов C_7H_5O, названная ими бензоилом, является типичным радикалом, переходящим из одного соединения в другое без изменения: из горькоминдального масла $C_7H_5O \cdot H$ в бензойную к-ту $C_7H_5O \cdot OH$ и, далее, в хлористый бензоил $C_7H_5O \cdot Cl$, в ангидрид бензойной к-ты $(C_7H_5O)_2O$ и т. д.

В 1834 Либих заявил о существовании еще одного сложного радикала — этила C_2H_5, входящего в состав винного спирта $C_2H_5 \cdot OH$, хлористого этила $C_2H_5 \cdot Cl$ и этилового эфира $(C_2H_5)_2O$. В том же году Ж. Дюма и Э. Пелиго выступили с аналогичным утверждением относительно радикала метила CH_3, к-рый был установлен в древесном спирте $CH_3 \cdot OH$, хлористом метиле $CH_3 \cdot Cl$ и т. д.

Либих конкретизировал понятие сложного радикала и определил его главные признаки: 1) нахождение радикала как составной части в ряде соединений; 2) возможность его замещения в соединениях простыми телами; 3) возможность выделения простого тела из его соединения со сложным радикалом и замещения этого простого тела эквивалентными количествами другого простого тела. Такое понятие радикала сохраняет свое значение и в настоящее время.

Исследование Либиха и Велера, по мнению Я. Берцелиуса, дало блестящее доказательство существования сложных радикалов и подтвердило правильность распространения концепций дуалистич. системы на органич. химию. В 1837 успех Р. т. увенчался совместным заявлением Либиха и Дюма о том, что отныне за ней признается руководящая роль в органич. химии.

Однако уже в 1840-х гг. ведущее положение Р. т. было поколеблено открытием Ж. Дюма и О. Лораном реакции замещения водорода в сложных радикалах эквивалентными количествами хлора. Сомнению подверглось одно из основных положений Р. т. — признание неизменяемости радикалов в химич. реакциях. Возможность замещения электроположительного водорода электроотрицательным хлором оказалась также в непримиримом противоречии с дуалистич. электрохимич. трактовкой образования соединений. Основы Р. т. в сильной степени были поколеблены введением понятия о молекулярном весе, в результате чего представление о существовании радикалов в свободном виде были опровергнуты. По мере накопления опытных данных о замещениях в радикалах дуалистич. система была отвергнута; вместе с ней принуждена была сдать свои позиции и Р. т.

Сформулированный на первых порах Дюма и Лораном чисто эмпирический закон замещения не мог заполнить возникший в теоретич. воззрениях пробел; плодом теории замещения, однако, явилось новое понятие о «химическом типе» соединений, к-рый существенно не изменяется, если часть атомов в сложном радикале заместить другими атомами. Так постепенно возникла новая теоретич. концепция, к-рая стала известна под названием теории типов (см. *Типов теория*).

Р. т. не только оставила большой след в истории химии, но основные ее положения сохранили свое значение и в современной науке. Утверждение, напр., о том, что в огромном числе реакций органич. веществ определенные группы атомов переходят без изменения из одного соединения в другое, не только бесспорно, но и служит надежной опорой при исследовании веществ неизвестной структуры. По существу правильным оказалось и априорное допущение Р. т. возможности выделения радикалов в свободном виде. В 1900 М. Гомберг дал этому первое доказательство, получив относительно устойчивый радикал трифенилметил $(C_6H_5)_3C$. Впоследствии было доказано образование весьма активных свободных радикалов, таких как этил и метил; продолжительность их «жизни» измеряется всего ок. 10^{-4} *сек* (см. *Радикалы свободные*).

Идеи Р. т. и теории типов оказали большое влияние на становление современной руководящей теории органич. химии — теории химич. строения — и отчетливо проступают в основанной на ней классификации органич. соединений (см. *Гомологические ряды*).

Лит.: Шорлеммер К., Возникновение и развитие органической химии, пер. с англ., М., 1937; Гьельт Эдв., История органической химии с древнейших времен до настоящего времени, пер. с нем., Харьков — Киев, 1937; Henrich F., Theorien der organischen Chemie, 5 Aufl., Braunschweig, 1924.

Р. Р. Галле.

РАДИКАЛЫ СВОБОДНЫЕ — частицы, обладающие свободными валентностями, т. е. неспаренными электронами на внешней (валентной) орбите. Наличие свободной валентности сообщает Р. с. окраску, парамагнетизм и высокую химич. активность. Наиболее типичными для Р. с. являются реакции замещения (1), присоединения и распада (2), изомеризации (3), рекомбинации (4) и диспропорционирования (5)

$$R_1^{\cdot} + R_2 - R_3 \longrightarrow R_1 - R_2 + R_3^{\cdot} \qquad (1)$$

$$R^{\cdot} + A_1 = A_2 \rightleftarrows R - A_1 - A_2^{\cdot} \qquad (2)$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2^{\cdot} \longrightarrow CH_3 - \dot{C}H - CH_3 \qquad (3)$$

$$R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \longrightarrow R_1 - R_2 \qquad (4)$$

$$2R - CH_2 - CH_2^{\cdot} \longrightarrow R - CH = CH_2 + R - CH_2 - CH_3 \qquad (5)$$

Из химич. методов обнаружения и идентификации Р. с. важнейшими являются метод металлич. «зеркал» Панета, позволяющий определять их концентрации и устойчивость в газовой фазе, и метод Шварца, основанный на реакциях Р. с. с толуолом, в результате к-рых образуется дибензил.

Из физич. методов исследования Р. с. получили широкое распространение спектральные (в видимой, УФ и ИК областях спектра), колориметрические, хемилюминесцентные, хроматографические и масс-спектрометрические. Специфическими для Р. с. являются исследования магнитных свойств неспаренного электрона (метод Гюи). К наиболее эффективным методам исследования Р. с. относится газовая микроволновая спектроскопия и особенно метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (см. *Радиоспектроскопия*).

Ввиду того, что все Р. с. являются парамагнитными частицами, метод ЭПР оказался особенно подходящим для обнаружения и измерения концентраций радикалов. Для определения их природы существенное значение имеет положение резонансного максимума, а также структура спектров ЭПР, выражающаяся в расщеплении резонансного максимума на ряд компонентов, число и относительная интенсивность к-рых определяются строением радикала.

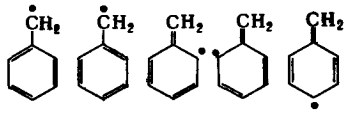
Наряду с радикалами, обладающими большой свободной энергией и, следовательно, малым временем жизни, известно большое число относительно устойчивых Р. с., многие из них поддаются выделению в индивидуальном виде.

Частицы со свойствами Р. с. возникают как за счет углерода, так и атомов других элементов (N, O и др.); Р. с. могут быть нейтральными или заряженными частицами (ионами). Первый свободный радикал с трехвалентным углеродом был открыт в 1900 Гомбергом при попытке синтеза гексафенилэтана действием молекулярного серебра на трифенилбромметан. В растворах свободный трифенилметил находится в равновесии со своим димером:

$$2(C_6H_5)_3C\cdot \rightleftarrows (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$$

Окрашенные в желтый цвет растворы трифенилметила жадно поглощают кислород, иод, окислы азота и образуют при этом соответствующие продукты присоединения. Степень диссоциации гексафенилэтана в децимолярном бензольном р-ре при 23° составляет 2,4%; с повышением темп-ры она увеличивается.

В дальнейшем стал известен ряд аналогов трифенилметила; в зависимости от природы входящих в их состав арилов, они в растворах более или менее устойчивы. Относительная стабильность трифенилметила и его аналогов объясняется делокализацией неспаренного электрона по системе ароматич. связей радикала, вследствие чего этот электрон описывается волновой функцией, соответствующей пониженному запасу энергии. Согласно Полингу, трифенилметил стабилизирован квантово-механич. резонансом 44 канонич. структур. Радикал бензил имеет 5 канонических структур: Поэтому бензил приблизительно на 15 *ккал/моль* более стабилен, чем метил, полупериод «жизни» к-рого составляет 0,006 сек.



Р. с., образующиеся при термич. диссоциации, обычно находятся в равновесии с молекулами исходного вещества. Так, при нагревании тетраметилсвинца он обратимо распадается на свинец и радикал метил (Панет, 1929): $Pb(CH_3)_4 \rightleftarrows Pb + 4\dot{C}H_3$, причем чем выше темп-ра, тем больше сдвинуто равновесие в сторону образования Р. с. Степень диссоциации, кроме того, тем больше, чем меньше энергия разрывающейся связи. Так, при 2000° и атмосферном давлении хлор (теплота его диссоциации 57,2 *ккал/моль*) диссоциирован на 35%; иод (теплота диссоциации 35,5 *ккал/моль*) при той же темп-ре диссоциирован на свободные атомы на 95%.

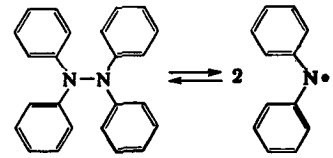
Активные Р. с. могут быть получены также облучением нек-рых соединений ультрафиолетовым светом, напр. азосоединений: $R-N=N-R \rightarrow N_2 + 2\dot{R}$, или же действием электрич. разряда, к-рым молекулы расщепляются на радикалы под влиянием электронных и ионных ударов, либо вследствие высокой темп-ры разряда. Проникающее излучение, напр. β- или γ-лучи, также вызывает расщепление молекул на Р. с. (радиолиз). Наконец, радикалы могут возникать и в ходе химич. реакций.

Успешное развитие спектроскопич. и масс-спектрометрич. методов позволило в дальнейшем идентифицировать в различных реакциях многие активные Р. с., такие как: BH, CH, NH, PH, SH, C_2, CN, ClO, HCO, NH_2, CF_2, PH_2, C_3, N_3, C_6H_5O, C_6H_5S, C_6H_5NH, CS и др. В водородном пламени были обнаружены радикалы: OH, H, O и HO_2.

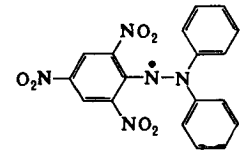
Класс устойчивых в отсутствии кислорода Р. с., названных *металлкетилами*, был открыт еще в 1911 Шленком. Металлкетилы получаются действием щелочных металлов на неенолизирующиеся кетоны, напр.:

$$C_6H_5-CO-C_6H_5 + K \longrightarrow C_6H_5-\dot{C}(OK)-C_6H_5$$

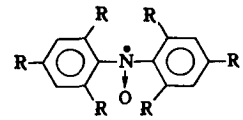
Примерами радикалов с двухвалентным азотом являются дифенилазот, получаемый нагреванием тетрафенилгидразина в бензоле при 80°, и устойчивый



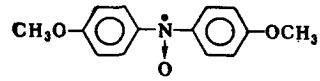
на воздухе дифенилпикрилгидразил, к-рый существует в виде радикала даже в твердом состоянии, образуя кристаллы темно-фиолетового цвета



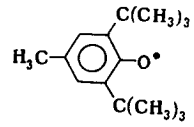
Примерами Р. с., содержащих 4-валентный азот, являются производные дифенилокиси азота общей ф-лы:



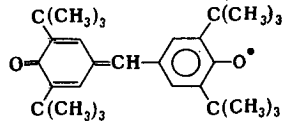
где R могут быть H, CH_3, CH_3O, C_2H_5O. Эти соединения отличаются глубокой окраской, к-рая не исчезает даже при охлаждении радикалов до —60°. Нек-рые из них могут годами сохраняться при обычных условиях в свободном состоянии, напр.:



К большому классу устойчивых Р. с. одновалентного кислорода относятся промежуточные продукты окисления ароматич. спиртов. Делокализация неспаренного электрона приводит к тому, что канонич. формула со свободной валентностью на кислороде является лишь одной из многих резонансных структур радикала. Соединения этого класса в зависимости от строения обладают различной окраской и химич. активностью; так, радикал «ионола» устойчив лишь в отсутствии кислорода, в то время как «гальвиноксил» сохраняется на воздухе в течение нескольких недель.



радикал „ионола"



„гальвиноксил"

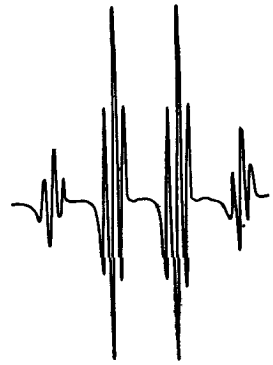
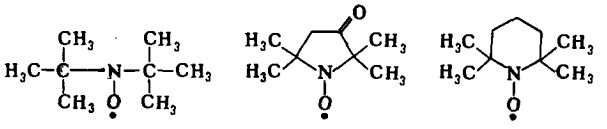


Рис. 1.

Делокализация неспаренного электрона ярко проявляется в спектре ЭПР радикала «ионола» (рис. 1), представляющего собой квадруплет (расщепление на протонах метильной группы) триплетов (дополнительное расщепление на мета-протонах ароматич. ядра).

Особое положение занимает группа недавно открытых Р. с. с локализованной валентностью, т. н. свободные иминоксилы, обладающие необычайной устойчивостью к кислороду и нагреванию. В отличие от ранее известных, эти новые стабильные Р. с. не имеют системы сопряженных π-связей, напр.:



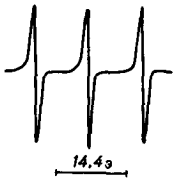
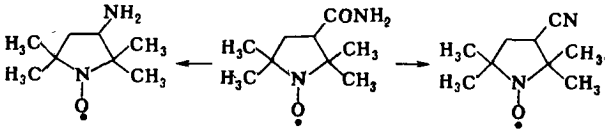


Рис. 2.

Р. с. этого класса растворяются в неполярных растворителях с образованием рубиново-красных р-ров и дают триплетные спектры ЭПР (рисунок 2).

Одним из необычных свойств таких Р. с. является их способность вступать в реакции без участия свободной валентности, напр.:



Исключительная кинетич. устойчивость иминоксилов обусловлена низким энергетич. уровнем основного состояния радикальной системы и значительными стерич. факторами в области локализации свободной валентности.

Отрицательно или положительно заряженные Р. с., называемые соответственно анион- или катион-радикалами, образуются в процессах «одноэлектронного» окисления и восстановления (см. *Ионы-радикалы*).

Такого рода процессы наиболее легко протекают в растворителях, способствующих электронному переносу. Так, при действии металлич. натрия на раствор нафталина в тетрагидрофуране происходит перенос электрона с атома натрия на молекулу нафталина с образованием анион-радикала:

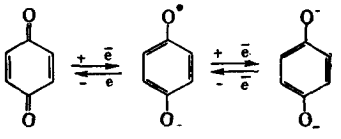
$$C_{10}H_8 + \bar{e} \longrightarrow \cdot C_{10}H_8^-$$

Соответственно катион-радикал нафталина образуется при растворении нафталина в концентрированной серной к-те:

$$C_{10}H_8 - \bar{e} \longrightarrow \cdot C_{10}H_8^+$$

Ион-радикалы этого типа дают спектры ЭПР, свидетельствующие о сильной делокализации неспаренного электрона по π-орбитальной системе ароматич. ядер.

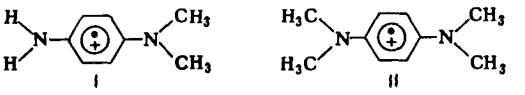
Самостоятельную группу анион-радикалов составляют т. н. семихиноны (Михаэлис), являющиеся промежуточными продуктами восстановления хинонов в щелочных средах:



Спектр ЭПР, напр., метил-*n*-бензосемихинона (рис. 3) состоит из 7 равноотстоящих компонент с биноминальным распределением интенсивностей. Он свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с шестью одинаковыми протонами, что является прямым доказательством реальности явления сверхсопряжения (*гиперконъюгации*).

Рис. 3.

Ряд катион-радикалов был получен в кислых растворах при одноэлектронном окислении различных производных *n*-фенилендиамина, напр. красный (I) и голубой (II) Вюрстера:



Спектры ЭПР этих соединений позволяют во многих случаях наблюдать заметный триплет от взаимодействия неспаренного электрона с ядерными спинами атомов азота.

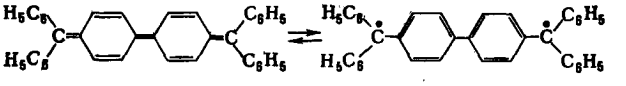
Любая частица (молекула или атом), обладающая двумя неспаренными валентными электронами, является **бирадикалом**.

Если в бирадикале имеет место сильное спин-спиновое взаимодействие неспаренных электронов, то такое состояние вещества называют триплетным. Переход молекулы из основного (синглетного) в бирадикальное (триплетное) состояние сопряжен с поглощением энергии (возбуждением молекулы).

При возбуждении, напр., молекулы этилена происходит переориентация спинов π-электронов, векторы к-рых становятся параллельными друг другу:

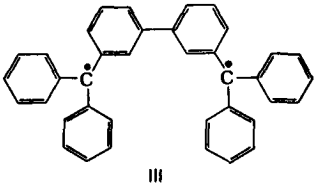
$$H_2C{=}CH_2 \rightleftharpoons H_2\dot{C} - \dot{C}H_2$$

Аналогичным образом происходит возбуждение диамагнитной молекулы углеводорода Чичибабина:

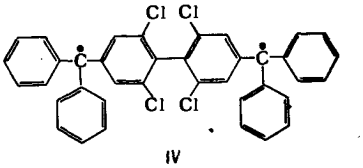


Доля возбужденных молекул определяется величиной $p \cdot \exp(-\varepsilon/RT)$, где ε — энергия возбуждения, p — статистич. вес данного состояния, к-рый для случая синглетного и триплетного равен соответственно 1 и 3.

Чем более развита система сопряженных π-электронных связей молекулы, тем легче осуществляется ее синглет-триплетные переходы. В случае многоядерных конденсированных ароматич. систем разница энергий синглетного и триплетного состояний близка нулю.

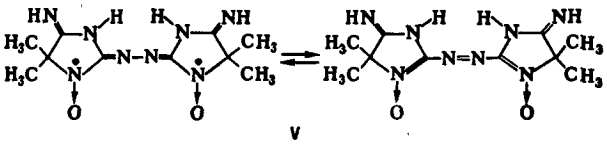

III

Простейшим веществом, основное состояние к-рого бирадикально, является кислород, его молекула обладает двумя неспаренными электронами с параллельными спинами: O—O. Примерами органич. бирадикалов, существующих в равновесии со своими ассоциатами в растворах, служат углеводород Шленка (III) и хлорированный углеводород Чичибабина (IV).


IV

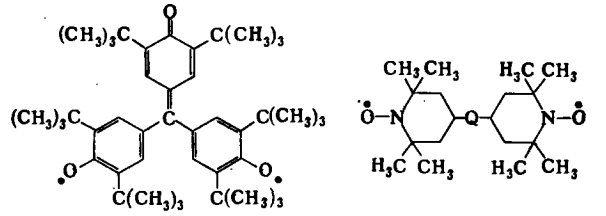
Устойчивым на воздухе бирадикалом является темно-синее гетероциклич. соединение — порфириндин (V), существующий в триплет-синглетном равно-

весии со своей диамагнитной формой



V

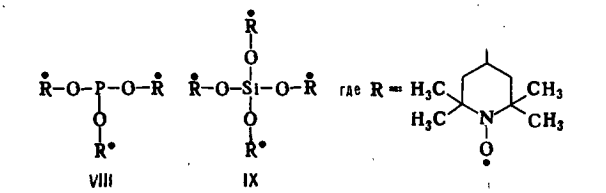
Примерами кинетически стабильных индивидуальных бирадикалов, устойчивых на воздухе, служат бис-ароксил (VI) и бис-иминоксилы (VII):



VI VII

где Q = —OCOCOO—, —OCOO—, —NHCONH—, —OCOCH$_2$CH$_2$COO—, —OCOC$_6$H$_4$COO— и т. п.,— иминоксильные радикалы могут быть соединены между собой и непосредственно.

Наконец, из индивидуальных соединений, обладающих более чем двумя неспаренными электронами (полирадикалы), описаны трис- и тетракис-иминоксилы — устойчивые на воздухе кристаллич. соединения со структурами VIII и IX:



VIII IX

Несмотря на отсутствие систем сопряженных π-связей, в этих полирадикалах обнаружено обменное спиновое взаимодействие, проявляющееся в мультиплетности спектров парамагнитного поглощения (рис. 4).

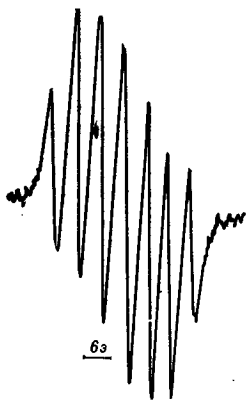


Рис. 4.

Открытие и изучение Р. с. сыграло выдающуюся роль в развитии теоретич. представлений современной химии; позволило вскрыть физическую природу неспаренного электрона, особенности поведения и свойства его орбит. Устойчивые Р. с. часто позволяют получать ценную информацию о механизмах химич. реакций, они широко используются как счетчики активных Р. с. при определении скоростей инициирования в цепных реакциях. Применение стабильных Р. с. позволяет производить разнообразные кинетич. исследования, выявлять роль энергетич. и стерич. факторов в кинетике и т. п. Возможность накопления больших количеств Р. с. позволяет изучать эффекты, связанные с их повышенными концентрациями («замороженные Р. с.»); общее количество энергии, выделяемое при их рекомбинации, изменения теплопроводности, электрич. и магнитные свойства, кристаллич. структуру и т. п. Р. с. играют большую роль в гетерогенном катализе, ферментативных процессах живого организма, в реакциях горения и взрыва, в важнейших промышленных процессах *пиролиза*, *крекинга* и *полимеризации*.

Наличие в молекулярном водороде 10% атомарного обеспечивает удельный импульс ракеты на таком гипотетич. топливе, сравнимый с тем, к-рый может дать ядерное горючее, а чистый атомарный водород дает удельный импульс, превышающий 1000 сек., т. е. больший, чем может дать ядерное горючее, и приближающийся к импульсу в термоядерной ракете. Поэтому основной проблемой применения активных Р. с. в ракетной технике является проблема их концентрирования.

Лит.: Уоллинг Ч., Свободные радикалы в растворе, пер. с англ., М., 1960; Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958; Уотерс У., Химия свободных радикалов, пер. с англ., М., 1948; Кондратьев В. Н., Свободные радикалы — активная форма вещества, М., 1960; Образование и стабилизация свободных радикалов, под ред. А. Басса и Г. Бройда, пер. с англ., М., 1962; Минков Г., Замороженные свободные радикалы, пер. с англ., М., 1962; Свободные радикалы в биологических системах. [Сб. статей], пер. с англ., М., 1963; Хюккель В., Теоретические основы органической химии, пер. с нем., М., 1958; Бучаченко А. Л., Стабильные радикалы, М., 1963; Rozantzev E., Krinitzkaya L., Tetrahedron, 21, 1965 (March), 491.

Э. Г. Розанцев.

РАДИОАВТОГРАФИЯ (авторадиография) — метод получения фотографич. изображения объекта действием на фотопластинку излучения радиоактивных веществ, содержащихся в самом исследуемом объекте. Служит для наблюдения за распределением радиоактивных веществ в исследуемом образце. В радиохимии используется для изучения закономерностей соосаждения радиоактивных элементов и поведения микроколичеств радиоактивных веществ в р-ре. Применяется для исследования радиоактивности воздуха. Особенно широкое применение Р. получила в биологич. исследованиях. См. *Радиография*.

В. И. Барановский.

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ — метод определения элементарного состава исследуемого вещества с помощью различных ядерных реакций (определяться могут как основные компоненты, так и примеси). Впервые был применен Сиборгом и Ливенгудом для определения галлия в железе. При Р. а. анализируемый объект предварительно подвергают облучению какими-либо ядерными частицами или достаточно жесткими γ-лучами. В результате ядерных реакций образуются радиоактивные изотопы, количественно определяемые по их активности и позволяющие рассчитать содержание исходного изотопа того или другого элемента в исследуемом образце; поскольку природный состав элементов известен, то по содержанию одного из изотопов легко определить содержание элемента.

Количество определяемого элемента можно рассчитать по ф-ле:

$$m = \frac{IA}{\varepsilon f \sigma \theta \cdot 6{,}03 \cdot 10^{23}\,(1 - e^{-\lambda t})} \qquad (1)$$

где m — масса определяемого элемента в *г*; I — измеренная скорость счета в *имп/сек*; ε—полная эффективность регистрации применяемой измерительной аппаратуры в *имп/распад*; A — атомный вес определяемого элемента; θ — процентное содержание в природной смеси изотопа, на к-ром идет ядерная реакция; f — поток частиц или γ-квантов, падающих на образец (*число частиц/см^2·сек*); σ — сечение ядерной реакции в *барнах* (10^{-24} *см^2*); λ — постоянная распада образующегося радиоактивного изотопа (*сек$^{-1}$*); t — время облучения в *сек*. Для расчета количества элемента по этой формуле нужно знать точную величину потока частиц в течение всего времени облучения (f). Кроме того, должно быть известно, какая доля распадов регистрируется применяемой измерительной аппаратурой (ε). Поэтому обычно прибегают к сравнительному методу расчета, при к-ром количество элемента определяется по отношению скоростей счета исследуемого образца и эталона в сравнимой геометрии.

Эталонный образец облучается одновременно с исследуемым в идентичных условиях.

При активации исходного образца из разных составляющих его элементов и изотопов (как основных, так и примесных) образуются различные радиоактивные изотопы. Поэтому при проведении Р. а. необходимо их порознь идентифицировать. По способу такой идентификации Р. а. делится на два варианта: радиохимический и спектрометрический. При радиохимич. варианте образец после облучения обычно растворяют и добавляют в раствор небольшие известные количества солей элементов, соответствующих образующимся радиоактивным изотопам. Затем выделяют и радиохимически очищают каждый определяемый элемент. Выделенный препарат сушат, взвешивают для определения химич. выхода и измеряют скорость счета (химич. выход q — величина относительная, показывающая, какая часть первоначально взятого изотопного носителя используется при измерении скорости счета выделенного радиохимически-чистого препарата). По кривым распада или другими методами контролируют степень очистки выделенного изотопа. Аналогичным способом готовят эталонные образцы. Количество элемента определяют по ф-ле:

$$m_{об.}=\frac{I_{об.}/q_{об.}}{I_{эт.}/q_{эт.}}m_{эт.} \qquad (2)$$

где $I_{об.}$ и $I_{эт.}$ — измеренная скорость счета образца и эталона, $m_{об.}$ и $m_{эт.}$ — масса определяемого элемента и эталона того же элемента, $q_{об.}$ и $q_{эт.}$ — химич. выход определяемого элемента и эталона.

При спектрометрич. варианте анализа после облучения измеряют спектр γ-излучения образца и сравнивают его со спектрами отдельных эталонных препаратов, облучавшихся одновременно с образцом. При необходимости эту операцию повторяют несколько раз, что позволяет идентифицировать изотопы по энергиям их γ-излучения и по периодам полураспада. Ниже приведен γ-спектр облученного образца полиэтилена. Хорошо видны фотопики (см. рисунок), соответствующие γ-линиям радиоактивных изотопов примесных натрия ($E_\gamma = 1{,}37$ *Мэв* и 2,75 *Мэв*) и брома ($E_\gamma = 0{,}55$ *Мэв* и 0,77 *Мэв*). Спектрометрич. вариант дает возможность анализировать образцы после облучения без химич. разложения. Кроме того, при снятии γ-спектра обнаруживаются радиоизотопы, к-рые при радиохимич. варианте проведения анализа могут быть пропущены, если на них не ведется определение). Спектрометрич. вариант применим только тогда, когда само анализируемое вещество — макрокомпонент — активируется слабо и не имеет собственного мешающего γ-излучения. Чувствительность спектрометрич. определения ниже, чем при радиохимич. определении на 1—2 порядка.

γ-Спектр облученного образца полиэтилена высокого давления; время облучения — 20 часов, время выдержки — 15 часов.

Из всех применяемых в Р. а. активирующих частиц (быстрые и медленные нейтроны, протоны, дейтероны, α-частицы, жесткие γ-кванты) наибольшее применение находят медленные нейтроны, т. к. сечения реакций (n, γ) для большинства элементов на несколько порядков выше сечений других ядерных реакций, а потоки тепловых нейтронов в современных ядерных реакторах достигают величины 10^{13}—10^{15} *n/см²·сек*. Все это дает возможность определять ультрамалые количества отдельных элементов (до 10^{-5}—10^{-6} *мкг*). В качестве источников тепловых нейтронов используются Po—Be- и Ra—Be-нейтронные источники, нейтронные генераторы и размножители и, конечно, ядерные реакторы.

Однако определение нек-рых элементов Р. а. на медленных нейтронах может встречать значительные трудности. Такими трудностями могут быть очень малые или очень большие периоды полураспада образующихся радиоизотопов, излучение сравнительно мягких рентгеновских лучей или электронов и γ-лучей низкой энергии, что вызывает большие осложнения при регистрации этих излучений, наконец, слишком малое сечение активации. Поэтому метод определения легких элементов от H до Ne, а также Mg, S, Ti, Fe, Nb, Tl, Pb, Bi с помощью активации тепловыми нейтронами малопригоден. Для определения указанных элементов могут использоваться другие ядерные реакции. В первую очередь это реакции, идущие на быстрых нейтронах:

Pb^{204} (n, 2n) Pb^{203} ($T_{1/2}=52{,}1$ часа)
Tl^{203} (n, 2n) Tl^{202} ($T_{1/2}=12$ дней)
Mg^{24} (n, p) Na^{24} ($T_{1/2}=14{,}97$ часа)
S^{32} (n, p) P^{32} ($T_{1/2}=14{,}22$ дня)
Ti^{48} (n, p) Sc^{48} ($T_{1/2}=44$ часа)
Fe^{56} (n, p) Mn^{56} ($T_{1/2}=2{,}567$ часа)
O^{16} (n, p) N^{16} ($T_{1/2}=7{,}35$ сек.)

Для целей Р. а. в ряде случаев используются источники заряженных частиц и ускорители. Так, активацией с помощью α-частиц Po^{210}-источника удается определять B, F, Na, Mg и Al, с чувствительностью 10^{-3}—10^{-4} *г*. Наконец, все большее применение находят фотоядерные реакции, особенно для определения легких элементов, таких как кислород, азот и др. Эти реакции начинают идти лишь при определенных — пороговых энергиях γ-квантов, что позволяет селективно активировать изотопы отдельных элементов — примесей в анализируемом веществе. С помощью фотоядерных реакций анализировались различные органич. вещества и металлы. Чувствительность определения кислорода, напр. при использовании современных бетатронов и ускорителей, составляет 10^{-2}—10^{-3} вес. %. В последние годы для целей Р. а. все больше используют радиоизотопы с весьма малыми периодами полураспада, от нескольких минут до нескольких секунд. Работа с такими радиоизотопами стала возможной благодаря применению специальных устройств, к-рые доставляют исследуемые образцы от места активации к месту измерения за несколько секунд, и многоканальных анализаторов с малым мертвым временем. Таким путем определялся фтор в биологич. материалах по F^{20} ($T_{1/2}=11{,}4$ сек.) и V^{52} ($T_{1/2}=3{,}76$ мин.) при содержании до 10^{-5}—10^{-6} вес. %.

Р. а. имеет свои преимущества и недостатки. К достоинствам метода, в первую очередь, относятся чрезвычайно высокая чувствительность и возможность определения отдельных элементов в ряде случаев без разрушения образца. К преимуществам следует также отнести отсутствие высоких требований к чистоте химич. реактивов, что чрезвычайно существенно при определении микро- и субмикроконцентраций элементов. При работе с короткоживущими изотопами анализ может быть проведен в течение нескольких минут. К недостаткам метода следует отнести возможность деструкции или даже разрушения образца при облучении, т. к. для достижения высокой чувствительности необходимо иметь достаточно мощные потоки ядерных излучений. Кроме того, при работе с сильно активирующимися материалами приходится прибегать к специальной защитной технике. Часто также могут идти побочные ядерные реакции, к-рые

необходимо учитывать при анализе полученных результатов.

Области применения Р. а. весьма широки. Это, во-первых, анализ особо чистых веществ, используемых в полупроводниковой технике. Сюда же относится определение содержания микроэлементов в крови, в плазме, тканях животных и растений. Значительное применение Р. а. находит при геологоразведочных работах. Здесь основным достоинством метода является его экспрессность. Только в этой области замена химич. методов анализа на Р. а. дала значительную экономию средств. В пром-сти Р. а. применяют для быстрого анализа металлов и сплавов. Он нашел применение в судебной медицине, позволив определять с высокой чувствительностью в очень небольших образцах мышьяк, ртуть и нек-рые другие элементы.

Лит.: Бойд Г., Усп. физ. наук, 1950, **40**, вып. 3, 445; Применение метода меченых атомов в химии. [Сб. статей], под ред. В. Г. Васильева, М., 1955; Алимарин И. П., Яковлев Ю. В., в сб.: Изотопы и излучения в химии, М., 1958; Яковлев Ю. В. [и др.], Определение малых количеств примесей в чистых веществах методом радиоактивационного анализа, в кн.: Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, т. 4, М., 1959 (Докл. рус. ученых); Лейпунская Д. И., Гауэр З. Е., в сб.: Ядерная геофизика, Сб. статей, под ред. Ф. А. Алексеева, М., 1959; Яковлев Ю. В., Ж. Всес. хим. о-ва, 1964, **9**, № 2, 162; Leddicotte G. W., Pure and Appl. Chem., 1960, **1**, № 1, 61; Wainerdi R. E., Dubeau N. P., Science, 1963, **139**, № 3559, 1027.

Л. А. Смахтин.

РАДИОАКТИВНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ — измерения, имеющие целью определение активности радиоактивных препаратов. Обычно измеряют или абсолютную активность препарата, т. е. число актов распада в единицу времени (практич. единицей абс. активности является *кюри*), или же количество испускаемых препаратом частиц, регистрируемых счетной установкой в единицу времени (выражаемое числом импульсов в единицу времени); последняя величина при прочих равных условиях обычно пропорциональна абс. активности препарата. Следует иметь в виду, что акт α- или β-распада может сопровождаться также γ- или рентгеновским излучением. Поэтому в принципе измерение активности одного и того же радиоактивного изотопа возможно как по его корпускулярному (α- или β-), так и по электромагнитному излучению. В химич. практике чаще всего производят измерения активности радиоактивных изотопов по их α-, β- и γ-излучению.

Большое число методов регистрации ядерных частиц основано на их способности производить ионизацию вещества, через к-рое они проходят (ионизационные методы).

Энергия, затрачиваемая заряженной частицей на ионизацию в газе или кристалле, практически мало зависит от ее природы и скорости; она определяется в основном свойствами среды. Так, для создания одной пары ионов в воздухе требуется в среднем 32 *эв* для электронов с энергией 0,3 *Мэв* и 36 *эв* для α-частиц с энергией 7,8 и 5,3 *Мэв* соответственно. Для газов с более тяжелыми молекулами энергия ионизации уменьшается. Т. обр., по числу возникших пар ионов можно судить об энергии частицы, а по ионизации на единицу ее пути — о ее виде.

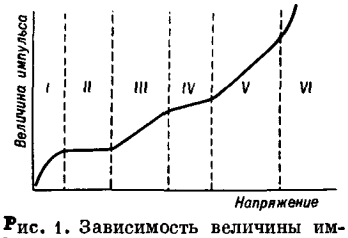


Рис. 1. Зависимость величины импульса от напряжения на счетчике.

Методы регистрации ядерных частиц различаются по способам измерения возникающей ионизации. Для этого в ионизируемой среде (чаще всего это газ) с помощью электродов создается электрич. поле. Ионизация приводит к появлению тока или к возникновению импульсов напряжения в цепи, связанной с электродами. Типичная кривая зависимости величины импульса (или силы тока) от приложенного к электродам напряжения изображена на рис. 1.

Детекторы, работающие в области II, наз. обычно ионизационными камерами. В них происходит полное собирание первичных ионов. В ионизационных камерах можно измерять силу тока, протекающего через камеру в присутствии излучения (сила тока пропорциональна активности препарата). Детекторы могут работать также и в импульсном режиме. Величина импульса пропорциональна энергии частицы, в связи с чем ионизационные камеры могут быть использованы для спектроскопич. целей. Препарат обычно помещают внутрь камеры. В области III напряженность поля достаточна для того, чтобы первичные ионы, ускоряясь, вызывали вторичную ионизацию в газе. Амплитуда импульса при этом пропорциональна числу первичных ионов (т. е. энергии частицы) в связи с чем детекторы, работающие в этой области, получили название пропорциональных счетчиков. Пропорциональные счетчики способны регистрировать отдельные частицы и используются для определения их энергии. В области V напряженность поля настолько велика, что вызывает лавинную ионизацию газа ускоряющимися в этом поле ионами. Выходной импульс имеет большую амплитуду, не зависящую от числа первичных ионов. Это дает возможность считать отдельные заряженные частицы, независимо от числа создаваемых ими первичных ионов. Счетчики, работающие в этом режиме, называются счетчиками импульсов, или счетчиками Гейгера — Мюллера. Обычно эти счетчики имеют металлический катод цилиндрической формы; по оси цилиндра натянута нить, служащая анодом.

На рис. 2 приведена «счетная характеристика» — зависимость количества зарегистрированных счетчиком импульсов от поданного на него напряжения.

Рис. 2. Рабочая характеристика счетчика.

Область *1* соответствует тому, что не все частицы, попавшие в счетчик, вызывают в нем ионизацию, достаточную для развития разряда. Область *2* (т. наз. плато)—область полной регистрации попавших в счетчик частиц; длина и наклон плато характеризуют качество счетчика. Область *3* — область самопроизвольного разряда. Эффективность регистрации газонаполненными счетчиками заряженных частиц близка к 100% (при достаточном давлении газа в рабочем объеме счетчика). Эффективность счета γ-лучей и рентгеновских квантов мала (порядка 1%). Поэтому для счета γ-излучения используют счетчики, окруженные слоем металла, из к-рого γ-лучи выбивают фотоэлектроны, регистрируемые счетчиком.

Существуют счетчики (полупроводниковые), механизм действия к-рых также основан на увеличении проводимости среды вследствие ее ионизации. Ионизируемой средой в них служат кристаллы таких веществ, как AgCl, CdS, алмаз, литиево-кремниевые кристаллы и, в первую очередь, такие полупроводниковые материалы, как германий и кремний. Эти счетчики способны регистрировать α-частицы, осколки деления, протоны, нейтроны, а также электроны и γ-кванты. Они способны выдерживать значительные потоки частиц — до 10^{14} *протонов/см*^{2} и до 10^{11} *α-частиц/см*^{2}. Вследствие того, что в кристаллах, как и в газах, на создание одной пары ионов затрачивается вполне определенная энергия (2,94 *эв* в германии и 3,5 *эв* в кремнии), не зависящая от вида и энергии излучения, такие счетчики могут быть использованы для спектроскопич. целей (для определения энергии ядерных частиц). Разрешающая способность полупроводниковых спектрометров достаточно высока (десятые доли процента энергии регистрируемых частиц). Полупроводниковые счетчики компактны, просты в обращении, не требуют высоковольтных источников питания.

Сцинтилляционные методы счета основаны на регистрации сцинтилляций — световых вспышек, вызываемых ядерным излучением в нек-рых веществах, т. наз. фосфорах. Регистрация сцинтилляций производится с помощью электронных фотоумножителей (ФЭУ). Из неорганич. фосфоров наиболее употребительны NaJ(Tl) (т. е. NaJ, активированный таллием), CsJ(Tl), ZnS(Ag); из органических — антрацен, нафталин, стильбен и др. Применяются

также жидкие сцинтилляторы — растворы органич. сцинтилляторов в органич. растворителях (ксилоле, бензоле, толуоле и др.), и различные пластические сцинтилляторы (на основе стирола, поливинилтолуола и др.). Органические сцинтилляторы в основном используются для регистрации β-излучения, ZnS — для регистрации α-частиц. Сцинтилляционные счетчики с кристаллами CsJ и NaJ очень удобны для регистрации рентгеновского и γ-излучения ввиду высокой эффективности счета. Большое распространение получили сцинтилляционные γ-спектрометры, ставшие стандартной принадлежностью радиохимических лабораторий (см. *Радиометрический анализ*).

Фотографические методы основаны на измерении почернения фотографич. пластинок или пленок под действием радиоактивного излучения или на наблюдении в фотоэмульсии треков отдельных α- или β-частиц, испускаемых радиоактивным препаратом. Преимуществом этого метода является высокая чувствительность и возможность обходиться без сложной электронной аппаратуры (см. *Радиография*). Калориметрические методы основаны на измерении количества тепла, выделяемого при распаде радиоактивных веществ. Применимы гл. обр. к препаратам с высокой ($\geqslant 10^{-2}$—10^{-3} *кюри*) активностью.

Различают абсолютные и относительные Р. и.

Обычно число регистрируемых счетчиком частиц не равно числу актов распада в препарате. Это происходит вследствие ограниченности телесного угла, под к-рым счетчик «виден» со стороны препарата, вследствие поглощения частиц в окошке счетчика и воздухе, самопоглощения и саморассеяния в препарате, рассеяния от подложки, а также вследствие того, что вероятность регистрации частиц, попавших в счетчик, может быть не равна 100%. Поэтому измерения числа актов распада в препарате, т. е. абс. измерения, требуют применения специальной аппаратуры и особым образом приготовленных источников излучения (пример: «4π»-счетчики β-частиц, внутрь к-рых помещают чрезвычайно тонкие препараты, в к-рых не происходит самопоглощение β-частиц, см. далее). Были предложены также методы абс. счета активности (напр., метод определенного телесного угла), основанные на введении большого числа поправок (на телесный угол, поглощение, рассеяние), учитывающих перечисленные выше факторы. Наиболее точные определения абс. активности производят с использованием счетчиков с телесным углом 2π или 4π, в к-рых препарат располагают т. обр., чтобы в рабочий объем счетчика попадала половина или все испущенные частицы. Газонаполненные счетчики и ионизационные камеры применяют для определения абс. активности α- и β-активных изотопов, сцинтилляционные счетчики — для счета по рентгеновскому и γ-излучению. С большой точностью абс. активность ряда изотопов можно определить по т. наз. методу бета-гамма совпадений. Измерения производятся двумя бета- и гамма-счетчиками. Электронная схема позволяет измерять число β-частиц, попавших в единицу времени в бета-счетчик (N_β), число γ-квантов, сосчитываемых в единицу времени гамма-счетчиком (N_γ), а также число частиц одновременно регистрируемых обоими счетчиками, $N_{\beta\gamma}$. Абсолютная активность препарата может быть рассчитана по формуле:

$$A_0 = N_\beta N_\gamma / N_{\beta\gamma}$$

Определение абс. активности может быть также произведено путем сравнения (в одинаковых условиях) активностей исследуемого препарата и образца с известной абс. активностью (эталона). Необходимость произвести абс. измерения активности возникает, напр., при определении сечений ядерных реакций (в частности, при определении выходов продуктов деления тяжелых ядер нейтронами), в нек-рых методах активационного анализа, при определении зараженности природных объектов радиоактивными изотопами, образующимися в ходе испытаний ядерного оружия, и т. д.

Практически, однако, редко приходится измерять абс. активность образцов. Обычно сравнивают активности двух или нескольких препаратов или измеряют изменение активности препаратов во времени, или же наблюдают с помощью радиоактивных изотопов протекание какого-то процесса. При этом нет никакой необходимости производить измерение абс. активности. Примерами такого рода задач могут служить: изучение распределения радиоактивного вещества между двумя фазами (при экстракции, соосаждении); *радиоактивационный анализ*, в ходе к-рого производится сравнение активности препарата с неизвестным содержанием активируемого элемента с активностью эталонного образца, содержащего известное количество того же элемента и облученного вместе с исследуемым образцом; наблюдение за распадом радиоактивных изотопов с целью определения их периодов полураспада и др. Хотя знание абс. активности в этих случаях необязательно, однако существенным является соблюдение постоянства условий счета. Так, при сравнении активности двух препаратов необходимо приготовлять препараты одинаковых размеров, в одинаковой упаковке, препараты должны быть расположены одинаковым образом относительно счетчика и так далее.

В общем виде процедура измерений выглядит следующим образом. Измерения производят определенное время, напр. в течение 10 мин., после чего записывают среднее число импульсов, регистрируемых установкой за 1 мин.: $A' = N/t$, где N — число импульсов, зарегистрированных установкой за время измерений t. После этого измеряют фон, т. е. число импульсов, вызываемых в счетной установке космич. излучением, радиоактивными загрязнениями помещения, естественной радиоактивностью материалов счетчика, а также других предметов и т. д. Истинная относительная активность препарата A равна измеренной активности A' за вычетом фона: $A = A' - A_{фон}$. Большой фон мешает измерениям, поэтому должны быть приняты меры для его снижения. Наиболее распространенным способом является защита счетчика слоем свинца или стали, а также использование схемы антисовпадений.

Распад радиоактивного вещества — явление статистическое. Поэтому измеренное значение активности может несколько отличаться от истинного (среднего за большой промежуток времени) значения активности. Однако разброс результатов измерений лежит в нек-рых определенных пределах, к-рые могут быть найдены с помощью методов теории вероятности. Для характеристики этих отклонений обычно используют среднюю квадратичную ошибку, определяемую соотношением: $D = \sqrt{N}$, где N — число зарегистрированных импульсов. Вероятность того, что действительная погрешность измерений будет меньше D, равна примерно 70%. Относительная ошибка, $\delta = D/N = 1/\sqrt{N} = 1/\sqrt{At}$, уменьшается с увеличением числа зарегистрированных импульсов. Таким образом, время измерения при заданной активности препарата определяется тем, с какой точностью необходимо произвести измерение активности препарата.

Измерительная аппаратура, как правило, располагается в специально выделенных помещениях (измерительных). Это вызвано тем, что в химич. лабораториях воздух обычно загрязнен парами летучих соединений, вызывающих коррозию измерительной аппаратуры, а в радиохимич. лабораториях, кроме того, обычно наблюдается несколько повышенный фон и имеется опасность загрязнения счетчиков радиоактивными веществами.

Лит.: Мурин А. Н., Введение в радиоактивность, Л., 1955; Бочкарев В. [и др.], Измерение активности источников бета- и гамма-излучений, М., 1953; Методы получения и измерения радиоактивных препаратов. Сб. статей, под общ. ред. В. В. Бочкарева, М., 1960; Аглинцев К. К., Дозиметрия ионизирующих излучений, 2 изд., М., 1957; Гольданский В. И., Куценко А. В., Подгорецкий М. И., Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц, М., 1959; Прайс В., Регистрация ядерного излучения, пер. с англ., М., 1960; Вяземский В. О. [и др.], Сцинтилляционный метод в радиометрии, М., 1961; Справочник по ядерной физике, пер. с англ., под ред. Л. А. Арцимовича, М., 1963; Лаврухина А. К. [и др.], Радиохимический анализ, М., 1963; Радиоактивные загрязнения внешней среды, под ред. В. П. Шведова, С. И. Широкова, М., 1962; Столярова Е. Л., Полупроводниковые детекторы ядерных излучений, Усп. физ. наук, 1963, 81, вып. 4, 641; Экспериментальная ядерная физика, под ред. Э. Сегре, пер. с англ., т. 3, М., 1961; Бета- и гамма-спектроскопия, под ред. К. Зигбана, пер. с англ., М., 1959; Перлман И., Расмуссен Д., Альфа-радиоактивность, пер. с англ., М., 1959.

В. И. Барановский.

РАДИОАКТИВНОСТЬ. Содержание:

Введение 453
Критерий определения понятия радиоактивного распада 454
Общие законы радиоактивного распада 455
Единицы радиоактивности 456
Альфа-распад 457
Бета-распад 458
Спонтанное деление 460
Протонная и двупротонная радиоактивность 461
Гамма-излучение. Ядерная изомерия 462
Сложные (параллельные и последовательные) радиоактивные превращения 462

Введение. Радиоактивность — самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химич. элемента из основного или метастабильного состояния в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (напр., альфа-частиц). Вопрос о том, начиная с какой минимальной продолжительности жизни можно говорить о существовании радиоактивного изотопа, т. е. уверенно разделять стадии его образования и последующего распада, и каково в этой связи более строгое определение понятия «Р.», рассматривается ниже. Три основных типа Р., хорошо известных в настоящее время,— это α-распад, β-распад, спонтанное деление. Кроме того, должны существовать протонная Р. и двупротонная Р.

Открытие Р. датируется 1896, когда А. Беккерель обнаружил самопроизвольное испускание ураном ранее неизвестного вида проникающего излучения, названное «Р.» (от лат. radio — излучаю и activus — действенный). Вскоре Р. была обнаружена и для тория, а в 1898 супруги М. и П. Кюри открыли в составе урановых руд два гораздо более мощных, чем сам уран, излучателя — новые *радиоактивные элементы* — полоний и радий. Работами Э. Резерфорда и вышеназванных франц. ученых в 1899—1900 было показано наличие трех видов излучения радиоактивных элементов — α-, β- и γ-лучей. Было установлено, что α-лучи, вернее α-частицы,— это двукратно положительно заряженные ионы гелия, β-лучи, вернее β-частицы,— это отрицательно заряженные электроны, а γ-лучи — поток электромагнитного излучения, схожего с *рентгеновскими лучами*. В 1903 Э. Резерфорд и Ф. Содди указали, что испускание α-лучей приводит к превращению химич. элементов, напр. радия в *радон*. В 1913 К. Фаянс и Ф. Содди независимо сформулировали правило смещения при радиоактивном распаде, согласно к-рому α-распад всегда приводит к возникновению изотопа элемента, смещенного на две клетки от исходного к началу периодич. системы (и имеющего на четыре единицы меньшее массовое число); β-распад приводит к возникновению изотопа элемента, смещенного на одну клетку от исходного к концу периодич. системы (и притом с тем же массовым числом). Т. о., открытие и изучение Р. опровергло представление о неизменности атомов.

Другими важнейшими следствиями работ по Р. явились открытие Резерфордом в 1911 в опытах по рассеянию α-частиц металлич. фольгами существования *ядра атомного* и осуществление им же в 1919 первого искусственного превращения химич. элементов (азота — в кислород) под действием α-частиц, испускаемых радиоактивными элементами. Уравнение этой ядерной реакции в общепринятой краткой символике записывается в виде: $N^{14}(\alpha, p)O^{17}$. Вначале обозначается химич. символ и массовое число бомбардируемого изотопа, в конце — химич. символ и массовое число изотопа — продукта реакции. В скобках записываются символы сперва бомбардирующей частицы, а затем — частицы (или частиц), вылетающих в результате реакции, напр. α-частица (He^4), p — протон (H^1), d — дейтрон (H^2), n — нейтрон, γ-квант. Бомбардируя α-частицами бериллий, Д. Чадвик в 1932 открыл нейтрон: $Be^9(\alpha, n)C^{12}$. В 1934 супруги И. и Ф. Жолио-Кюри, исследуя результаты бомбардировки α-частицами алюминия и бора, обнаружили возникновение радиоактивных изотопов фосфора (P^{30}) и азота (N^{13}): $Al^{27}(\alpha, n)P^{30}$ и $B^{10}(\alpha, n)N^{13}$.

Т. о., ими была открыта искусственная Р., являющаяся сейчас важнейшей областью Р.; из общего числа свыше 1500 известных ныне радиоактивных изотопов более 1200 получено искусственным путем, в результате ядерных реакций, осуществляемых посредством облучения различных изотопов на всевозможных ускорителях и ядерных реакторах. Р., наблюдающуюся у существующих в природных условиях изотопов, стали после открытия искусственной Р. называть природной, или естественной, Р. Принципиальной разницы между природной и искусственной Р. не существует, ибо свойства изотопа не зависят от способа его образования, и радиоактивный изотоп, полученный искусственным путем, ничем не отличается от такого же самого природного изотопа.

Изучение искусственной Р. привело к открытию двух новых вариантов β-распада — позитронного (β^+)-распада (Ф. и И. Жолио-Кюри, 1934) и электронного захвата (Л. Альварец, 1938), а также характерных для β-распада сложных, двустадийных процессов ядерных превращений, к числу к-рых относятся испускание запаздывающих нейтронов (Р. Робертс, Р. Майер, П. Уонг, а также Э. Бус, Дж. Даннинг и Ф. Слак, 1939), запаздывающих протонов (В. А. Карнаухов, Г. Н. Тер-Акопьян и В. Г. Субботин, 1962) и запаздывающих (длиннопробежных) α-частиц, о чем будет подробнее сказано ниже, при рассмотрении разных типов Р. В 1935 И. В. Курчатов, Б. В. Курчатов, Л. И. Мысовский и Л. И. Русинов открыли изомерию искусственно радиоактивных ядер, т. е. существование метастабильных возбужденных состояний таких ядер с большими, по нынешним данным до сотен лет, временами жизни. В 1940, вскоре после открытия деления атомных ядер нейтронами, К. А. Петржак и Г. Н. Флеров открыли новый (третий) и последний из ныне изученных основных типов Р.— спонтанное деление. Существование следующего основного типа Р.— протонной Р.— предполагалось еще Резерфордом, принимавшим вначале за протоны испускаемые ядрами α-частицы. Современные перспективы открытия этого нового типа Р. и основные его характеристики были рассмотрены в 1951 Б. С. Джелеповым. В 1960 В. И. Гольданским было предсказано существование еще одного, пятого, основного типа Р.— двупротонной Р.— и проанализированы основные ее свойства и пути экспериментальных поисков.

Понятие «Р.» иногда распространяют и на те превращения элементарных частиц (мезонов, гиперонов), к-рые обусловлены т. наз. слабыми взаимодействиями и характеризуются относительно большой длительностью. Подобными превращениями элементарных частиц вызван и распад (за время $\leqslant 10^{-10}$ *сек*) т. наз. гиперядер, в к-рых один из *нуклонов* заменен *гипероном*.

Критерий определения понятия радиоактивного распада. Получение радиоактивных изотопов в различных *ядерных реакциях* приводит к необходимости уточнения критерия определения понятия «Р.», т. е. критерия минимальной длительности распада. В свое время в число радиоактивных превращений включались попросту все акты α- и β-распадов измеримой длительности. Между тем, возможности измерений коротких времен чрезвычайно расширились. Сейчас уже непосредственно измеряются времена жизни $\tau \geqslant 10^{-11}$ *сек*. Времена жизни чрезвычайно короткоживущих состояний успешно определяются на основании соотношения В. Гейзенберга:

$$\Gamma\tau \approx \hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$$

связывающего время жизни неустойчивого ядра τ с возможным при этом интервалом значений его энер-

гии распада, т. наз. «естественной» шириной возбужденного уровня Г ($\hbar = h/2\pi$, где h — постоянная Планка). Определяя на опыте величину Г по «естественному» разбросу энергии радиоактивного распада, тем самым находят время жизни τ. Так, разброс энергии протонов, испускаемых при распаде ядра B^9 из основного состояния ($B^9 \to p + Be^8$), отвечает Г $=750$ *эв*, т. е. $\tau \approx 9 \cdot 10^{-19}$ *сек*.

Критерий «измеримости» времени распада меняется по мере развития техники эксперимента, повышения точности установления времени или энергии распада. Поэтому при определении понятия «Р.» следует руководствоваться не этим критерием, а необходимостью четкого разграничения стадий образования и последующего распада радиоактивных ядер. Прежде всего, необходимо, чтобы радиоактивное ядро существовало гораздо дольше «характерного ядерного времени» $t_я$, необходимого для пролета частицы со скоростью $v \approx 10^9 - 10^{10}$ *см/сек* сквозь ядро радиуса

$$R \approx 10^{-12} \text{ см } (t_я = R/v \approx 10^{-21} - 10^{-22} \text{ сек})$$

Но этого еще мало. Большинство ядерных реакций происходит в две стадии — вначале ядро-мишень A, поглощая бомбардирующую частицу (или квант) a, превращается в возбужденное составное (компаунд) ядро C*, а затем это ядро, испуская частицу (или квант) b, превращается в конечное ядро — продукт реакции B. Т. обр., реакция идет по схеме: $A + a \to C^* \to b + B$. Пусть ядро B, в свою очередь, неустойчиво и испытывает распад с испусканием частицы d и образованием ядра D : $B \to d + D$. Очевидно, что стадии образования и распада ядра B можно с уверенностью разделить, т. е. можно считать все характеристики распада B независимыми от свойств компаунд-ядра C* лишь в том случае, если среднее время жизни ядер B (τ_B) много больше, чем среднее время жизни составных ядер C* (τ_{C^*}), достигающее величин $\tau_i \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ *сек*. Кроме того, нужно исключить возможность определения самого распада составного ядра: $C^* \to b + B$, как радиоактивного распада. Поэтому целесообразно уточнить понятие «Р.», определив ее, как самопроизвольное изменение состава атомного ядра, происходящее путем испускания элементарных частиц или ядер из основного состояния за время, существенно превышающее время жизни возбужденного составного ядра в ядерных реакциях, или из метастабильного состояния.

Общие законы радиоактивного распада. Каждое радиоактивное ядро распадается независимо от поведения всех других ядер, а потому общая скорость распада, т. е. число ядер, распадающихся в единицу времени (а к т и в н о с т ь), пропорциональна числу имеющихся радиоактивных ядер N: $-dN/dt = \lambda N$. Коэфф. пропорциональности λ наз. к о н с т а н т о й (п о с т о я н н о й) р а д и о а к т и в н о г о р а с п а д а и равен вероятности распада каждого отдельного ядра за единицу времени. Решение вышеприведенного дифференциального ур-ния характеризует убывание со временем среднего числа радиоактивных ядер N и скорости их распада — активности $A = \lambda N$, по экспоненциальному закону: $N = N_0 e^{-\lambda t}$ и $A = A_0 e^{-\lambda t}$, где N_0 и $A_0 = \lambda N_0$ — соответственно число радиоактивных ядер и активность в начальный момент времени ($t = 0$). Среднее время жизни радиоактивных ядер есть — по определению среднего:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t N_0 e^{-\lambda t}\, dt}{\int_0^\infty N_0 e^{-\lambda t}\, dt} = \frac{1}{\lambda}$$

т. е. равняется обратной константе радиоактивного распада. Зачастую в качестве меры времени жизни используется также п е р и о д п о л у р а с п а д а $T_{1/2} = (\ln 2)/\lambda \approx 0{,}693\,\tau$, т. е. время, в течение к-рого среднее число радиоактивных ядер (и активность) уменьшается вдвое (см. *Полураспада период*).

Вышеприведенный экспоненциальный закон радиоактивного распада имеет статистич. вероятностный характер — продолжительность жизни каждого из радиоактивных ядер отнюдь не задана точно, но лежит в пределах от 0 до ∞, и вероятность того, что распад происходит в бесконечно малом интервале времени от t до $t + dt$, равняется $dw(t) = e^{-\lambda t} dt$. За время, равное периоду полураспада $T_{1/2}$, лишь в среднем распадается половина первоначально имевшихся радиоактивных ядер; фактич. число ядер, распавшихся в каждом данном опыте, может заметно отклоняться как в меньшую, так и в большую сторону. Распределение числа наблюдений по числу происходящих за время наблюдений актов радиоактивного распада характеризуется т. наз. биномиальным законом (распределение Бернулли), одним из параметров к-рого является ожидаемое на основании совокупности многих экспериментов среднее число актов распада. Так, вероятность распада $P_n(N)$ за какой-то промежуток времени n ядер из общего числа N первоначально имевшихся радиоактивных ядер равняется:

$$P_n(N) = C_N^n \left(\frac{m}{N}\right)^n \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{N-n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \left(\frac{m}{N}\right)^n \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{N-n}$$

где $m = \bar{n}$ — среднее число ядер, распадающихся в интервале такой длительности, а C_N^n — число сочетаний из N по n. При переходе к очень большому числу радиоактивных ядер, практически не изменяющемуся в интервале времени данной длительности ($N \to \infty$ или $m/N \to 0$), биноминальное распределение преобразуется в пуассоновское:

$$P_n(\infty) = \frac{m^n}{n!} e^{-m}$$

При таком виде распределения абс. флуктуация наблюдаемого числа распадов равняется:

$$\Delta_n = \sqrt{\overline{n^2} - \bar{n}^2} = \sqrt{\bar{n}} = \sqrt{m}$$

Это означает, что если среднее число распадов в интервале данной длительности равняется $\bar{n} = m$, в большей части подобных интервалов фактич. число распадов n будет отличаться от m не более, чем на $\sqrt{m}$. Так, напр., среднее число распадов за 1 *мсек* для препарата с Р. в 1 *мккюри* равняется $m = 37$. Фактич. число распадов за 1 *мсек* для этого препарата лежит, как правило, в пределах $37 \pm \sqrt{37}$, т. е. от 31 до 43. Поэтому однократное измерение числа распадов такого препарата в течение 1 *мсек* даст величину его Р. с точностью $\pm 1/\sqrt{37} = \pm 16{,}1\%$. При измерении Р. этого препарата в течение 1 *сек* $m = 37000$, $\Delta_n = 192$, и величина Р. определяется уже с гораздо большей точностью $\pm \frac{1}{\sqrt{37000}} = \pm 0{,}52\%$. Т. обр., вследствие статистич. характера закона радиоактивного распада точность всяких измерений Р. улучшается с увеличением числа зарегистрированных актов распада, и зачастую именно требование определенной точности результатов задает необходимую длительность измерений.

Единицы радиоактивности. Основной единицей Р. является к ю р и (C), определявшееся первоначально как активность одного грамма радия, вернее, изотопа радия Ra^{226} (что отвечает $3{,}62 \cdot 10^{10}$ *сек*$^{-1}$ для принятого теперь значения $T_{1/2}Ra^{226}$, равного 1620 лет), а ныне как активность препарата, в к-ром происходит $3{,}700 \times 10^{10}$ актов распада в секунду. Дробные единицы: милликюри (*мкюри*, C), микрокюри (*мккюри*, μC), мик-

ромикрокюри (*мкмккюри*, μμ*C*); кратные единицы: килокюри (*ккюри*, *кС*), мегакюри (*Мкюри*, *МС*). Другая единица Р.— резерфорд (*рд*), равная $^1/_{3700}$ *кюри*, т. е. отвечающая активности 10^6 *сек*$^{-1}$. Концентрация радиоактивных веществ в воздухе, воде и т. д. измеряется в *кюри /см*^{3} или *кюри/л*. Применяются также единицы эман (10^{-13} *кюри/см*^{3}) и махе (3,64 *эмана*). Грамм-эквивалент (*г-экв*) радия характеризует действие γ-излучения любого радиоактивного вещества, равное при тождественных условиях измерения действию γ-излучения одного грамма радия (изотопа Ra^{226}). Единица активности препаратов в Международной системе единиц — *распад/сек*. Допускается применение внесистемных единиц: *распад/мин* и *кюри*$=3{,}700\cdot10^{10}$ *распад/сек*. Для смеси нескольких нуклидов указывается отдельно активность каждого нуклида. Концентрация радиоактивных нуклидов измеряется в *распад/сек·кг*, а также и внесистемными единицами: *кюри/см*^{3}, *кюри/г* и т. д.

Альфа-распад (α-Р.). Альфа-распад представляет собой самопроизвольное превращение ядер с испусканием двух протонов и двух нейтронов, связанных воедино в ядро гелия $_2He^4$:

$$_Z\left[\ \right]^A_N \longrightarrow {}_2He^4_2 + {}_{Z-2}\left[\ \right]^{A-4}_{N-2}$$

В результате α-Р. заряд ядра уменьшается на две, а его массовое число — на четыре единицы, напр. $_{88}Ra^{226} \longrightarrow {}_2He^4 + {}_{86}Rn^{222}$ (или $Ra^{226} \xrightarrow{\alpha} Rn^{222}$). Кинетич. энергия α-частиц при таком распаде (E_α) определяется массами исходного и конечного ядер и α-частицы. Эта энергия может несколько уменьшиться, если конечное ядро образуется в возбужденном состоянии и, напротив, несколько увеличиться, если возбужденным было испускающее α-частицу ядро (такие α-частицы с увеличенной энергией наз. длиннопробежными). Однако во всех случаях энергия α-распада продолжает быть однозначно связана с разностью масс и уровнями возбуждения исходного и конечного ядер, а потому спектр испускаемых α-частиц всегда является не сплошным, а линейчатым.

Характерным свойством α-распада является наличие определенной и притом весьма сильной зависимости между энергией испускаемых α-частиц и периодом полураспада α-радиоактивных ядер:

$$\log T_{1/2} = K/\sqrt{E_\alpha} - D$$

где K и D — константы, значения к-рых для природных радиоактивных изотопов с четными Z и A лежат (при $T_{1/2}$ в *сек* и E в *Мэв*) в следующих пределах: $K=128{,}8$ (при $Z=84$)—154,7 ($Z=92$); $D=50{,}15$ ($Z=84$)—54,40 ($Z=92$). Зависимость такого рода была эмпирически установлена в 1911—12 Г. Гейгером и Дж. Неттолом (закон Гейгера — Неттола) и теоретически обоснована в 1928 Г. Гамовым в результате квантовомеханич. рассмотрения процесса α-распада, происходящего путем туннельного перехода.

Распространенность α-Р. в значительной мере определяется именно чрезвычайно сильной зависимостью времени жизни таких ядер от энергии их распада. Мало того, чтобы эта энергия была положительна, нужно, чтобы период полураспада лежал в пределах 10^{-12} *сек*$< T_{1/2} < 10^{16}$ *лет*, из к-рых нижний связан с самим определением понятия Р., а верхний — с условием наблюдаемости распада (при $T_{1/2} \approx 10^{16}$ *лет* активность 1 *г* изотопа с $A \approx 200$ составляет всего $1{,}8\cdot10^{-13}$ *кюри*). Для изотопов элементов с $Z<50$ энергия α-распада оказывается положительной лишь при довольно сильном дефиците числа нейтронов, однако еще раньше для этих ядер появляется возможность протонной или двупротонной Р., а потому α-Р. здесь, как правило, не наблюдается (в этой области изотопов единственное ядро, неустойчивое к α-распаду из основного состояния, Be^8 живет всего $\lesssim 10^{-15}$ *сек*). Среди изотопов же более тяжелых элементов имеется большое число таких, для к-рых энергия α-распада, хотя и положительна, но столь мала, что α-распад фактически отсутствует.

Известно более 200 α-активных ядер, расположенных в основном в конце периодич. системы, за свинцом, к-рым заканчивается заполнение протонной ядерной оболочки с $Z=82$. Имеется также ок. 20 α-радиоактивных изотопов редкоземельных элементов. Здесь α-распад наиболее характерен для ядер с $N=84$, к-рые при испускании α-частиц превращаются в ядра с заполненной нейтронной ядерной оболочкой ($N=82$). Времена жизни α-активных ядер колеблются в очень широких пределах: от $3\cdot10^{-7}$ *сек* (для Po^{212}) до $(2—5)\cdot10^{15}$ *лет* (природные изотопы Ce^{142}, Nd^{144}, Hf^{174}). Энергия наблюдаемого α-распада лежит в пределах 4—9 *Мэв* (за исключением длиннопробежных α-частиц) для всех тяжелых ядер и 2—4,5 *Мэв* для редкоземельных элементов. Сводка данных об энергиях α-распада α-активных изотопов элементов с $Z=84$—100 представлена на рис. 1.

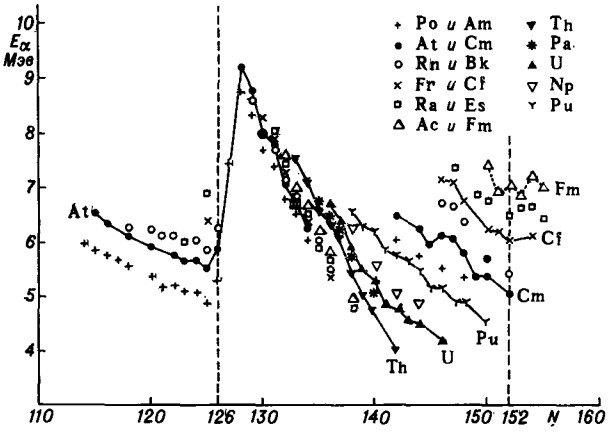


Рис. 1. Сводка данных об энергиях α-распада изотопов элементов от полония ($Z = 84$) до фермия ($Z = 100$). По оси абсцисс — число нейтронов (N) в ядрах различных изотопов, по оси ординат — энергия α-распада.

Бета-распад (β-Р.). Бета-распад ядер представляет собой самопроизвольное взаимное превращение внутриядерных нейтронов и протонов, происходящее по одному из перечисленных ниже направлений с испусканием или поглощением электронов (e^-) или позитронов (e^+), нейтрино (ν) или антинейтрино ($\tilde{\nu}$).

1. Электронный β-распад; β^--распад: $n \longrightarrow p + e^- + \tilde{\nu}$,
напр. $_6C^{14} \longrightarrow {}_7N^{14} + e^- + \tilde{\nu}$ $\left(C^{14} \xrightarrow{\beta^-} N^{14}\right)$

2. Позитронный β-распад; β^+-распад: $p \longrightarrow n + e^+ + \nu$,
напр. $_6C^{11} \longrightarrow {}_5B^{11} + e^+ + \nu$ $\left(C^{11} \xrightarrow{\beta} B^{11}\right)$

3. Электронный захват: $p + e^- \longrightarrow n + \nu$,
напр. $_4Be^7 + e^- \longrightarrow {}_3Li^7 + \nu$ $\left(Be^7 \xrightarrow{e^-} Li^7\right)$

Захват электронов происходит с одной из атомных оболочек, чаще всего с ближайшей к ядру K-оболочки (K-захват), реже — со следующих, L- и M-оболочек (соответственно, L- и M-захват). β^--распад характерен для нейтроноизбыточных изотопов, в к-рых число нейтронов больше, чем в устойчивых (а для элементов с $Z>83$—больше, чем в β-стабильных, испытывающих только α-распад); напротив β^+-распад и электронный захват свойственны нейтронодефицитным изотопам, более легким, чем устойчивые или β-стабильные.

Энергия β^-- и β^+-распада Q_β делится между тремя частицами — электроном (позитроном), антинейтрино (нейтрино) и остаточным ядром. В результате β-частицы, в отличие от α-частиц, не обладают строго определенной энергией, и спектр их является не линейчатым, но сплошным—от нуля до $E_{\beta_{макс.}} \approx Q_\beta$ (или $E_{\beta_{макс.}} \approx Q_\beta - E^*$, если остаточное ядро оказывается в возбужденном состоянии). Обе частицы, испускаемые или поглощаемые при β-распаде,— электрон (позитрон) и антинейтрино (нейтрино) — обладают собственным моментом количества движения — *спином*, равным $^1/_2$ (в единицах $\hbar$). Поэтому разность полных моментов количества движения (спинов) исходного и конечного ядер при β-распаде всегда целочисленна: $\Delta I = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$

Известно около 1500 β-радиоактивных изотопов всех элементов периодич. системы, кроме самых тяжелых ($Z = 102$, 103, 104), для к-рых пока β-Р. не была отмечена. Энергия β-распада ныне известных изотопов лежит в пределах от $Q_{\beta^-} = 0{,}0186$ *Мэв* ($H^3 \xrightarrow{\beta^-} He^3$) до $Q_{\beta^+} = 16{,}6$ *Мэв* ($N^{12} \xrightarrow{\beta^+} C^{12}$); периоды полураспада заключены в широком интервале времен, от $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ *сек* (N^{12}) до $\sim 2 \cdot 10^{13}$ лет (природный радиоактивный изотоп W^{180}). Еще гораздо более продолжительным должен быть двойной β-распад типа:

$$_Z\left[\ \right]^A_N \xrightarrow{2\beta^-} {}_{Z+2}\left[\ \right]^{A-2}_{N-2} + 2e^- + 2\tilde{\nu}$$

принципиально возможный в тех случаях, когда ядро $_Z[\ ]^A_N$ тяжелее, чем $_{Z+2}[\ ]^A_{N-2}$, но легче, чем продукт обыкновенного β-распада — ядро $_{Z+1}[\ ]^A_{N-1}$ (напр., $Ca^{48} \xrightarrow{2\beta^-} Ti^{48}$). Однако до сих пор, несмотря на тщательные поиски, двойной β-распад не наблюдался на опыте.

В тех случаях, когда энергия β-распада Q_β превышает энергию связи нейтрона (B_n), протона (B_p) или α-частицы (B_α) в дочернем ядре — продукте распада, возникает возможность сложного радиоактивного превращения: ядро — продукт β-распада — образуется в возбужденном состоянии ($E^* > B_n$, B_p или B_α) и немедленно выбрасывает «запаздывающий» нейтрон, протон или α-частицу.

Пример испускания запаздывающих нейтронов:

$$N^{17} \xrightarrow{\beta^-} O^{17*} \rightarrow O^{16} + n$$

запаздывающих протонов:

$$Ne^{17} \xrightarrow{\beta^+} F^{17*} \longrightarrow O^{16} + p$$

(индекс * означает возбужденное состояние распадающегося ядра).

Испускание запаздывающих α-частиц наблюдалось еще среди природных радиоактивных изотопов Po^{212*} и Po^{214*}, напр.: $Bi^{212} \xrightarrow{\beta^-} Po^{212*} \rightarrow Pb^{208} + \alpha$. Поскольку у этих изотопов не только возбужденное, но и основное состояние ядер оказывается α-активным, то α-распад здесь всегда следует за β-распадом, и образование возбужденных продуктов β-распада проявляется лишь в том, что у α-частиц тогда оказывается большая энергия, а стало быть, и большой пробег. Поэтому такие запаздывающие α-частицы получили название длиннопробежных. В таких тяжелых ядрах, как Po^{212*} и Po^{214*}, вылет даже длиннопробежных α-частиц после β-распада происходит не мгновенно, а за «радиоактивные» времена порядка 10^{-8}—10^{-10} *сек*. Наиболее яркие примеры испускания длиннопробежных α-частиц, запаздывание к-рых целиком определяется длительностью предшествующего β-распада, наблюдаются для легких ядер, напр. Li^8, B^8, Na^{20}, Al^{24} (распады типа $Na^{20} \xrightarrow{\beta^-} Ne^{*20} \longrightarrow O^{16} + He^4$), в к-рых высота электростатич. кулоновского барьера невелика.

Интересным свойством одного из вариантов β-распада, а именно электронного захвата, является наличие нек-рой (хотя и очень слабой) зависимости его скорости от химич. состояния превращающихся атомов. Возникновение такой зависимости определяется тем, что в этом процессе ядро захватывает электрон с какой-либо из атомных оболочек, а вероятность подобного захвата определяется строением не только отдающей ядру электрон внутренней оболочки, но и (в меньшей степени) более отдаленных, в том числе и валентных оболочек. Мгновенно происходящее изменение заряда ядра при β-Р. влечет за собой последующую перестройку («встряску») электронных атомных оболочек, возбуждение, ионизацию атомов и молекул, разрыв химич. связей. Химич. последствия β-распада (и, в меньшей степени, других радиоактивных превращений) явились в последние годы предметом многочисленных исследований.

Спонтанное деление. Спонтанное деление представляет собой самопроизвольный распад тяжелых ядер на два (редко — три или четыре) осколка — ядра элементов середины периодич. системы. Спонтанное деление становится энергетически выгодным, начиная уже примерно с $Z = 50$. Однако благодаря электростатич. кулоновскому отталкиванию между осколками деления возникает потенциальный барьер (подобно тому, как это имеет место для α-распада), к-рый не позволяет ядру мгновенно разделиться и обусловливает существование спонтанного деления, как особого вида Р., наблюдаемого лишь для самых тяжелых элементов ($Z \geqslant 90$). Делению способствует кулоновское отталкивание между протонами, энергия к-рого ($U_{кул.}$) в сферич. ядре с радиусом R пропорциональна Z^2/R; делению препятствует стремящееся сохранить сферич. форму ядра поверхностное натяжение: его энергия $U_{п.н.}$ пропорциональна поверхности ядра, т. е. R^2. В результате способность ядер к делению возрастает с увеличением отношения $U_{кул.}/U_{п.н.}$, пропорционального Z^2/R^3, а тем самым и т. наз. параметру деления Z^2/A, поскольку объем ядра ($^4/_3\pi R^3$) пропорционален числу содержащихся в ядре нуклонов, т. е. массовому числу ядра A. Энергетич. выгодности спонтанного деления отвечает условие $Z^2/A \geqslant 16$, мгновенному делению — $Z^2/A \geqslant 47$.

Сводка данных о периодах полураспада ядер по механизму спонтанного деления представлена на рис. 2. В большинстве случаев делящиеся ядра являются, в основном, α- или β-активными, а спонтанное деление оказывается маловероятным каналом распада. Известен, однако, и ряд изотопов, для к-рых спонтанное деление — это главный, а иногда и единственный из наблюдавшихся до сих пор видов их распада; таковы, напр., Fm^{256} ($T_{1/2} = 160$ мин.) и Cf^{254} ($T_{1/2} = 60{,}5$ суток). Спонтанное деление и вслед за ним — α-распад есть основные виды Р., ограничивающие перспективы получения новых *трансурановых элементов*.

Разнообразие вариантов осколочных пар не позволяет дать определенные однозначные правила смещения по периодич. системе при спонтанном делении; с наибольшей вероятностью реализуется несимметричное деление на тяжелый и легкий осколки, заряды и массы к-рых составляют $\sim 60\%$ и $\sim 40\%$ от заряда и массы делящегося ядра. Поскольку отношение N/Z для изотопов тяжелых элементов выше, чем для устойчивых изотопов середины периодич. системы, спонтанное деление сопровождается испусканием нейтронов (в среднем от 2 до 4 для разных ядер), а кроме того, *осколки деления* оказываются перегруженными нейтронами и испытывают последоват. ряд β^--распадов, напр.:

$$_{52}Te^{135} \xrightarrow{\beta^-} {}_{53}J^{135} \xrightarrow{\beta^-} {}_{54}Xe^{135} \xrightarrow{\beta^-} {}_{55}Cs^{135} \xrightarrow{\beta^-} {}_{56}Ba^{135}$$

По своим основным характеристикам: величине выделяемой энергии (~200 *Мэв*), виду спектра масс осколков, числу и энергии вторичных нейтронов (мгновенных — испускаемых в момент деления, и запаздывающих—вылетающих после β^--распада осколков) — спонтанное деление очень схоже с делением тяжелых ядер под действием нейтронов.

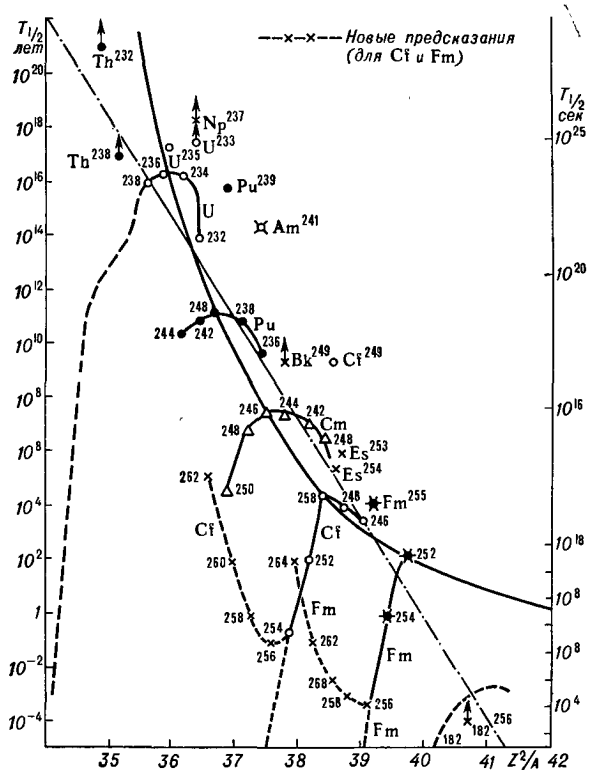


Рис. 2. Сводка данных о периодах полураспада тяжелых ядер относительно спонтанного деления. По оси абсцисс — параметр деления Z^2/A, по оси ординат период полураспада (слева — в годах, справа — в секундах). Данные для разных изотопов элементов с четными Z (U, Pu, Cm, Cf, Fm, 102) объединены кривыми. Прямая характеризует зависимость $\log T_{1/2}$ (*сек*) $= 157 - 3{,}75\, Z^2/A$.

Протонная и двупротонная Р. Эти два основных типа Р. представляют собой самопроизвольный распад нейтронодефицитных ядер с испусканием соответственно одного или одновременно двух протонов, проникающих сквозь кулоновский электростатич. барьер путем туннельного эффекта. Протонный распад: $_Z[\,]^A_N \to {}_1H^1 + {}_{Z-1}[\,]^{A-1}_N$, приводит к уменьшению заряда и массового числа ядра на единицу. Двупротонный распад: $_Z[\,]^A_N \to {}_2H^1 + {}_{Z-2}[\,]^{A-2}_N$, приводит к уменьшению заряда и массового числа ядра на две единицы. Причиной возникновения двупротонной Р. является спаривание в ядре протонов с противоположно направленными спинами, сопровождающееся выделением значительной энергии: $E_{\text{спарив.}} \sim 2$ *Мэв*. В результате, испускание из ядра сразу пары протонов может потребовать затраты меньшей энергии, чем отрыв одного из них от другого, а в ряде случаев даже идет с выделением энергии (причем за время $t > 10^{-12}$ *сек* $\gg \tau_c$), тогда как испускание одиночного протона потребовало бы, наоборот, затраты энергии.

Трудности обнаружения протонной и двупротонной Р. обусловлены как коротким (по сравнению с другими типами Р.) временем жизни p- и $2p$-радиоактивных ядер, так и тем, что эти ядра характеризуются очень сильным дефицитом нейтронов и потому могут быть получены в ядерных реакциях, сопровождающихся вылетом большого числа нейтронов и потому маловероятных. Во всех имевшихся до сих пор наблюдениях радиоактивных распадов с вылетом протона задержка испускания протона была обусловлена не протонной или двупротонной Р., а предшествующим β^+-распадом, возбужденные продукты к-рого мгновенно испускали запаздывающие протоны.

Гамма-излучение. Ядерная изомерия. Гамма-излучение иногда также рассматривается как особый вид Р., хотя оно и не приводит к изменению состава ядра—ядро лишь переходит при этом с одного энергетич. уровня на другой. Испускание γ-квантов сопровождает все виды Р. в тех случаях, когда дочерние ядра образуются в возбужденных состояниях. Время жизни ядер в таких возбужденных состояниях определяется свойствами (момент, четность, энергия) данного уровня и нижележащих уровней, на к-рые могут происходить переходы с испусканием γ-квантов. Длительность γ-излучательных переходов резко возрастает с уменьшением их энергии и с увеличением разности моментов исходного и конечного состояний ядра. В ряде случаев эта длительность оказывается больше 10^{-10}—10^{-9} *сек*, т. е. наряду с основным состоянием данного стабильного или радиоактивного ядра $_Z[\,]^A_N$ может относительно долго существовать его метастабильное возбужденное (изомерное) состояние, обозначаемое обычно индексом «м»: $_Z[\,]^{A_M}_N$. Это явление, называемое *изомерией ядерной*, особенно распространено в области значений Z и N, приближающихся к «магическим», отвечающим целиком заполненным протонным или нейтронным ядерным оболочкам: 50, 82 и 126. Примеры изомеров: $_{41}Nb^{93M}_{52}$ ($T_{1/2}$=12 лет); $_{56}Ba^{135M}_{79}$ (28,7 часа), $_{80}Hg^{199}_{119}$ (42 мин.).

Для многих ядерных изомеров наблюдается т. наз. внутренняя электронная конверсия: возбужденное ядро, не излучая γ-квантов, передает свою избыточную энергию электронным оболочкам, вследствие чего один из электронов вылетает из атома. После внутренней конверсии возникает вторичное излучение в рентгеновской и оптич. областях вследствие заполнения одним из электронов освободившегося места и последующих переходов. Участие электронных оболочек в конверсионных переходах приводит к тому, что время жизни соответствующих изомеров зависит (хотя и очень слабо) от химич. состояния превращающихся атомов.

Известны и такие изомеры, для к-рых преобладает не γ-излучение с образованием другого состояния того же изотопа, но распад по какому-либо из основных типов Р. Так, изомер $_{71}Lu^{176M}_{105}$ ($T_{1/2}$=3,7 часа) испытывает, как и основной изотоп Lu^{176}, β^--распад; изомер $_{84}Po^{212M}_{128}$ ($T_{1/2}$=45 сек.), как и основной изотоп Po^{212},— α-распад; изомер $_{95}Am^{242M}_{147}$ ($T_{1/2}$=14 мсек) — спонтанное деление.

Сложные (параллельные и последовательные) радиоактивные превращения. Многие радиоактивные изотопы могут распадаться по двум или нескольким из перечисленных выше основных типов Р. В результате такой конкуренции разных путей распада возникают разветвления радиоактивных превращений. Для природных радиоактивных изотопов характерны разветвления, обусловленные возможностью α- и β^--распада. Для изотопов трансурановых элементов наиболее распространены разветвления, связанные с конкуренцией α (реже β^-)-распада и спонтанного деления. У нейтронодефицитных ядер зачастую наблюдается конкуренция β^+-распада и электронного захвата. Для многих изотопов с нечетными Z и

четными A оказываются энергетически возможными два противоположных варианта β-распада: β^--распад и электронный захват или β^-- и β^+-распады.

При наличии разветвлений общая величина константы радиоактивного распада равняется сумме констант распада в каждом из возможных направлений: $\lambda=\Sigma\lambda_i$. Соответственно, вероятность каждого из возможных путей распада $\omega_i=\lambda_i/\lambda$, а период полураспада для данного, i-го варианта радиоактивного превращения связан с наблюдаемым общим периодом полураспада соотношением $(T_{1/2})_i=T_{1/2}/\omega_i$.

Характерными примерами систем, в к-рых происходят сложные радиоактивные превращения, являются *радиоактивные ряды* природных изотопов тяжелых элементов.

Лит.: Кюри М., Радиоактивность, пер. с франц., М.—Л., 1947; Мурин А. Н., Введение в радиоактивность, Л., 1955; Перлман И., Расмуссен Дж., Альфа-радиоактивность, пер. с англ., М., 1959; Давыдов А. С., Теория атомного ядра, М., 1958; Гайсинский М. Н., Ядерная химия и ее приложения, пер. с франц., М., 1961; Экспериментальная ядерная физика, под ред. Э. Сегре, пер. с англ., т. 3, М., 1961; Гольданский В. И., Двупротонная радиоактивность, в сб.: Некоторые вопросы физики элементарных частиц и атомного ядра, М., 1962; Флеров Г. Н., Донец Е. Д., Друин В. А., Спонтанное деление и синтез далеких трансурановых элементов, Атомная энергия, 1963, 14, № 1; Нефедов В. Д., Зайцев В. М., Торопова М. А., Химические изменения при процессах β-распада, Усп. химии, 1963, 32, вып. 11. *В. И. Гольданский.*

РАДИОАКТИВНОСТЬ В ПРИРОДЕ обусловлена распространением естественных радиоактивных элементов и изотопов в различных природных образованиях: минералах и горных породах, атмосфере, гидросфере, биосфере, а также в космич. телах. Наличие радиоактивных свойств установлено у 60 природных изотопов. К ним относятся, в первую очередь, U^{238}, U^{235} и Th^{232}, к-рые, распадаясь, образуют 3 ряда последовательно распадающихся радиоактивных изотопов (см. *Радиоактивные ряды*), расположенных в клетках периодич. системы Менделеева от № 81 до № 91 (изотопы Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa). Остальные природные радиоактивные изотопы, распадаясь путем α- и β-распада или K-захвата, образуют стабильные продукты. Среди них наибольшее значение имеют радиоактивные изотопы калия и рубидия (K^{40} и Rb^{87}); слабые радиоактивные свойства обнаружены у изотопов In^{115}, La^{138}, Ce^{142}, Nd^{144}, Sm^{147}, Lu^{176}, Ta^{180}, Re^{187}, Pt^{190} и Bi^{209}. Кроме того, под действием нейтронов космич. излучения в атмосфере постоянно образуются радиоактивные изотопы водорода и углерода (H^3 и C^{14}). Все перечисленные изотопы (за исключением двух последних) являются очень долгоживущими и характеризуются излучениями низкой энергии. Поэтому обнаружение радиоактивных свойств этих изотопов стало возможным только на современном уровне измерительной техники.

В спектрах нек-рых холодных гигантов и сверхгигантов обнаружен технеций — элемент, отсутствующий на Земле ($Z=43$) и образующийся в нек-рых космич. телах при ядерных реакциях (м. б. нейтронный захват или фото-β-процессы, вследствие к-рых Mo^{97} может превратиться в Tc^{97}).

В табл. 1 дана средняя распространенность радиоактивных элементов и изотопов в изверженных породах (по А. П. Виноградову). Распространенность кремния принята равной 10^6.

В результате процессов радиоактивного распада Земля получает нек-рое количество тепловой энергии ($1{,}35\cdot10^{13}$ *кал/сек*), что примерно соответствует тому количеству тепла, которое Земля теряет на лучеиспускание в мировое пространство. Этой энергией обусловлено увеличение темп-ры с глубиной (геотермический градиент). Практически вся эта энергия образуется при распаде урана (U^{238} и U^{235} — актиноурана), тория (с их продуктами распада) и калия.

Таблица 1

Порядковый номер	Символ элемента	Средняя распространенность в изверженных породах	Радиоактивный изотоп	Содержание в смеси изотопов, %	Тип распада	Период полураспада
1	H	—	H^3	$\sim10^{-24}$	β^-	12,26 лет
6	C	1850	C^{14}	10^{-10}	β^-	$5{,}6\cdot10^3$ лет
19	K	62000	K^{40}	0,0118	e, β^-	$1{,}25\cdot10^9$ лет
37	Rb	316	Rb^{87}	27,85	β^-	$5\cdot10^{10}$ лет
49	In	0,084	In^{115}	95,77	β	$6\cdot10^{14}$ лет
57	La	28	La^{138}	0,089	e, β^-	$1\cdot10^{11}$ лет
58	Ce	27,4	Ce^{142}	11,07	α	$5\cdot10^{15}$ лет
60	Nd	20,1	Nd^{144}	23,83	α	$5\cdot10^{15}$ лет
62	Sm	2,6	Sm^{147}	15,07	α	$1{,}13\cdot10^{11}$ лет
71	Lu	0,55	Lu^{176}	2,59	e, β^-	$2{,}4\cdot10^{10}$ лет
73	Ta	1,44	Ta^{180}	0,0123	e, β^-	$>10^{12}$ лет
75	Re	0,00051	Re^{187}	62,93	β^-	$1\cdot10^{11}$ лет
78	Pt	0,0024	Pt^{190}	0,0127	α	$6{,}9\cdot10^{11}$ лет
83	Bi	0,046	Bi^{209}	~100	α	$2\cdot10^{17}$ лет
84	Po	$9{,}3\cdot10^{-11}$	Po^{210}	~100	α	138,401 дней
86	Rn	$2{,}75\cdot10^{-12}$	Rn^{222}	~100	α	3,8229 дней
88	Ra	$4{,}1\cdot10^{-7}$	Ra^{226}	~100	α	1617 лет
89	Ac	$2{,}3\cdot10^{-10}$	Ac^{227}	~100	α	21,6 лет
90	Th	5,4	Th^{232}	~100	α	$1{,}39\cdot10^{10}$ лет
91	Pa	$3\cdot10^{-7}$	Pa^{231}	~100	α	$3{,}43\cdot10^4$ лет
92	U	1,07	U^{238}	99,2739	α	$4{,}51\cdot10^9$ лет
			U^{235}	0,7205	α	$7\cdot10^8$ лет
			U^{234}	0,0056	α	$2{,}48\cdot10^5$ лет

Распределение главнейших радиоактивных элементов в земной коре очень неравномерно (см. табл. 2).

Таблица 2

Природные образования	$U\cdot10^6$, *г/г*	$Th\cdot10^6$, *г/г*	$Ra\cdot10^{12}$, *г/г*
Магматические породы:			
кислые	7,0	20,5	2,4
средние	5,6	19,0	1,9
основные	3,0	6,9	0,95
Осадочные породы:			
песчаники	~4	—	0—1,5
глины	4,3	13,0	1,3
известняки	1,5	0,5	0,5
Геосферы:			
гранитная	4,0	13,5	1,4
базальтовая	1,00	4,0	0,34
перидотитовая	0,014	0,056	0,0046
промежуточная	0,012	0,048	0,0040
центральное ядро	0,003	0,013	0,0010

Среднее содержание урана и тория в метеоритах существенно ниже, чем в земной коре. Если принять распространенность кремния в метеоритах за $1\cdot10^6$, то содержание калия будет равняться $3\cdot160$, урана — 0,0178 и тория — 0,033.

В земных объектах уран и торий находятся не только в состоянии рассеяния, но в нек-рых условиях могут концентрироваться, входить в заметных количествах в кристаллич. решетки ряда минералов в виде изоморфной примеси и даже образовывать самостоятельные урановые и ториевые минералы, в к-рых эти элементы являются главными компонентами. Разнообразие таких минералов очень велико и достигает более 200, однако значительная часть их встречается весьма редко. В магматич. образованиях (гранитоидах, щелочных породах, пегматитовых и гидротермальных жилах) Th и U часто встречаются совместно в силикатах Zr, редкоземельных элементов, Hf, Nb, Ta, Ti, имеющих сложный переменный состав. Среди них наиболее известны: циркон, ортит, хлопинит, эшинит, эвксенит, давидит, пирохлор, самарскит и многие др. Важнейшими урановыми минералами с высоким содержанием урана являются безводные его окислы, представляющие единый ряд окислов 4-валентного и 6-валентного U с общей формулой

$mUO_2 \cdot nUO_3 \cdot kPbO$ (во всех урановых и ториевых минералах содержится свинец, являющийся конечным продуктом распада). Состав окислов переменный и колеблется в широких пределах: 6—74% UO_2 и 16—67% UO_3. При преобладании в составе минерала окислов 4-валентного U он наз. уранинитом, при преобладании 6-валентного U—настураном, или урановой смолкой. Эти минералы имеют черный цвет и характерный смоляной блеск в свежем изломе. Кристаллизуются в кубич. системе и имеют скрытокристаллич. строение. Им часто сопутствуют урановые черни, являющиеся продуктами их изменения и покрывающие первичные минералы тонкими сажеподобными налетами, пленками или корочками. Иногда черни выпадают из растворов вдали от первичных минералов в зоне цементации, образуя самостоятельные месторождения. В пегматитовых жилах совместно с уранинитом встречаются также карбуран и тухолит — углеродистые урановые минералы, содержащие до 53% U и имеющие зольность до 20—30%.

К важнейшим ториевым минералам относятся торианит, торит и монацит. Торианит — безводный окисел тория и урана с содержанием Th до 93%, черного цвета; торит (оранжит) — силикат тория с содержанием Th до 72%; монацит — безводный фосфат церия, в к-ром содержание Th достигает иногда 28%. Монацит — очень устойчивый минерал и при разрушении породы переходит в россыпи. Монацитовые пески являются важным источником для извлечения тория и редких земель. Крупнейшие морские россыпи находятся на Цейлоне и в Бразилии. Уран значительно более подвижен, чем торий, и при разрушении минералов мигрирует в растворенном состоянии, образуя затем серию вторичных минералов, объединяемых под общим названием «урановые слюдки». Они представлены уранил-фосфатами (отенит и торбернит), уранил-ванадатами (карнотит и тюямунит), а также уранил-карбонатами, уранил-сульфатами и уранил-арсенатами. Эти минералы образуют мелкие, большей частью желтые слюдоподобные чешуйки или тонкие землистые массы. Они легко растворимы и характеризуются отсутствием в них радиоактивного равновесия.

Радий — элемент весьма подвижный, что объясняется положением его в кристаллич. решетке урановых минералов: образуясь из урана путем трех актов α-распада, Ra находится не в узлах кристаллич. решетки на месте распавшегося урана, а в межузловых промежутках кристалла, он легко попадает в поры, трещины и другие нарушения кристалла и выщелачивается водой или растворами. Выщелачивание радия и его изотопов (ThX, AcX и MsTh) приводит к обогащению радием нек-рых минеральных вод, вод нефтяных месторождений, глубоководных океанических илов. В морской воде содержание Ra не превышает $1 \cdot 10^{-10}$ *г/м*^{3}, в нек-рых же минеральных источниках его содержание может доходить до 10^{-8}—10^{-9} *г/л*. В нек-рых условиях растворенный радий накапливается и может образовать радиевые минералы, не содержащие урана. Это — радиокальцит (Ca, Ra) CO_3, радиобарит (Ba, Ra) CO_3, гокутолит (Ba, Pb, Ba) SO_4, а также бирюза, хризоколла, церуссит и вульфенит, в к-рых радий находится в виде изоморфной примеси. Содержание Ra в таких минералах достигает 10^{-5}—10^{-7} *г/г*. Высокая миграционная способность радия и радона создает вокруг урановых месторождений ореолы повышенной активности почвенного воздуха (так наз. радиоактивные аномалии), иногда превышающей кларковые содержания этих элементов в сотни и тысячи раз.

Радиоактивные воды в зависимости от преобладания того или иного радиоэлемента подразделяются на радиевые, радоновые, радоно-радиевые, уранорадиевые, мезоториево-радиевые и т. д. Радоновые воды широко применяются в бальнеологии (Пятигорск, Цхалтубо, Белокуриха). Радиевые воды характерны для нек-рых нефтяных районов и могут быть использованы для промышленной добычи радия.

Природная радиоактивность нашла широкое применение в современной геологич. науке. Эманационная съемка, наземная радиометрия, гамма-аэросъемка и гамма-карротаж буровых скважин являются одним из весьма эффективных методов при поисках урановых месторождений и месторождений калиевых солей (благодаря высокой β- и γ-активности U и K). Большое значение имеют также радиологич. методы определения абсолютного возраста геологич. образований, использующие постоянство скорости радиоактивного распада в качестве эталона времени. Радиологич. методы определения абсолютного возраста основаны на радиоактивности нек-рых изотопов естественных элементов и накоплении в геологич. образованиях их стабильных дочерних продуктов. За эталон геологич. времени принимается скорость радиоактивного распада, являющаяся для каждого радиоэлемента строго определенной, не зависящей от внешних воздействий и практически неизменной в течение геологич. времени. Принципиально для определения возраста геологич. объектов (минералов, горных пород и руд) может быть использована любая пара материнского и дочернего радиоэлемента, если точно известна скорость распада материнского изотопа и точно определено содержание в минерале или горной породе материнского и дочернего изотопов. Если с момента образования кристаллич. решеток минералов они являлись «закрытой системой» и в них не происходило миграции тех элементов, по к-рым производится вычисление возраста, то полученные результаты определений должны соответствовать истинному возрасту минерала. Для вычисления длительных отрезков геологич. времени (миллионов и миллиардов лет) используются радиоэлементы с соответствующей им продолжительностью жизни.

В настоящее время разработано большое число методов определения абсолютного возраста. Наиболее распространенными из них и широко использующимися в геологии являются: калий-аргоновый, рубидий-стронциевый и урано-ториево-свинцовый методы. Для определения небольших (до 50 тысяч лет) интервалов геологич. времени используются радиоуглеродный метод (C^{14}) и т. н. неравновесные методы (см. *Возраст геологический абсолютный*).

Лит.: Старик И. Е., Ядерная геохронология, М.—Л., 1961; Чердынцев В. В., Распространенность химических элементов, М., 1956; Аллер Л., Распространенность химических элементов, пер. с англ., М., 1963; Ранкама К., Изотопы в геологии, пер. с англ., М., 1956. *Н. И. Полевая.*

РАДИОАКТИВНЫЕ АЭРОЗОЛИ — дисперсные системы, представляющие собой взвешенные в атмосфере мельчайшие частицы (твердые или жидкие), содержащие радиоактивные вещества. Причины возникновения радиоактивных веществ, в результате к-рых в атмосферу попадают Р. а., могут быть следующими: 1) ядерные реакции под действием космич. излучения, приводящие к образованию C^{14}, H^3, Be^7 и ряда других изотопов; 2) распад естественных радиоактивных газов — радона, торона и, в меньшей степени, актинона, дающий радиоактивные изотопы Pb, Bi, Tl, Po (содержание в атмосфере естественных радиоактивных изотопов невелико); 3) испытания ядерного и термоядерного оружия, в результате к-рых в атмосфере появляются *осколки деления* урана и плутония, продукты активации внешней среды — почвы, морской воды и т. д.; 4) работа предприятий атомной пром-сти, особенно ядерных реакторов; в частности, в атмосферу выбрасываются радиоактивные изотопы Kr и Xe, переходящие при распаде в радиоактивные

изотопы др. элементов (см. *Радиоактивные загрязнения биосферы*).

В лабораторных условиях Р. а. могут возникать при работах с радиоактивными порошками, при кипячении радиоактивных растворов и т. д. Попадание Р. а. в организм представляет большую опасность, т. к. в результате возникают относительно стойкие (плохо выводимые из организма) и интенсивные локальные источники облучения, поражающие преим. органы дыхания. Поэтому при работе с радиоактивными веществами, возможными последствиями к-рой может быть образование Р. а., должны применяться особенно тщательные меры предосторожности.

Классификация Р. а. по размерам основана на их устойчивости по отношению к оседанию из атмосферы. Их можно разделить на три группы: 1) частицы с диаметром 10 *мк* и выше — неустойчивые аэрозоли, быстро оседающие на землю под действием гравитационных сил; 2) с диаметром 1—10 *мк* — относительно устойчивые; 3) с диаметром менее 1 *мк*, устойчивые Р. а., способные длительное время оставаться в атмосфере; они и обусловливают т. наз. глобальные выпадения продуктов ядерных испытаний. Ок. 90% аэрозольной активности атмосферы связано с частицами размером менее 0,5 *мк*, причем наибольшую роль играют частицы размером 0,05—0,035 *мк*. Наличие осадков (дождя, снега), а также запыленность атмосферы ускоряет оседание Р. а. всех размеров.

При исследовании Р. а. используются те же методы, что и при исследовании состояния радиоактивного вещества в жидкой фазе: ультрацентрифугирование, фильтрование, радиография, седиментация, изучение диффузии и электрич. подвижности и т. д. Для сбора проб аэрозолей применяются разнообразные фильтры (из бумаги, асбеста, стеклянного волокна, целлюлозно-ацетатные, водяные), через к-рые просасывается исследуемый воздух.

Лит.: Старик И. Е., Основы радиохимии, М.—Л., 1959; Радиоактивные загрязнения внешней среды, под ред. В. П. Шведова и С. И. Широкова, М., 1962. *В. И. Барановский.*

РАДИОАКТИВНЫЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ — загрязнения, обусловленные взрывами ядерного оружия, работой ядерных реакторов, удалением радиоактивных отходов предприятий атомной пром-сти и учреждений, работающих с радиоактивными веществами. Различают локальные и глобальные Р. з. б.; первые локализованы вблизи источников их образования, вторые распределены по всему земному шару.

Глобальные Р. з. б. образуются в результате взрывов ядерного оружия. Радиохимич. состав, общая активность, перемещение образованных при взрыве радиоактивных веществ в пространстве определяются параметрами взрыва. Радиоактивные вещества, образованные при наземных взрывах мощностью, эквивалентной десяткам тонн тротила, остаются в основном в тропосфере. Кроме того, в районе взрыва обычно возникают значительные локальные Р. з. б. С увеличением мощности и высоты взрыва тропосферный компонент уменьшается и основная часть образованных радиоактивных веществ выносится в стратосферу. Радиоактивные вещества, попавшие при взрыве в тропосферу, увлекаются ветрами и воздушными течениями и, двигаясь в виде узкого и медленно расползающегося языка, могут в течение двух-трех недель обойти вокруг земного шара. Очищение тропосферы от попавших в нее радиоактивных веществ происходит вследствие их вымывания осадками и гравитационной седиментации. Время, необходимое для выпадения из тропосферы половины находящихся в ней радиоактивных загрязнений, составляет 20—40 дней.

Радиоактивные вещества, выброшенные в стратосферу, быстро распределяются вдоль географич. широты и медленно распространяются по меридиональным направлениям, образуя стратосферный резервуар. Переход радиоактивных веществ из стратосферного резервуара в тропосферу происходит медленно; время, необходимое для перехода половины попавших в стратосферу веществ, зависит от параметров взрыва: мощности, высоты, географич. широты и времени года, и составляет величину, заключенную в пределах от нескольких месяцев до 3—5 лет. Очищение тропосферы от перешедших туда из стратосферы радиоактивных веществ происходит указанным выше путем.

Образующиеся при ядерных взрывах радиоактивные вещества представляют серьезную опасность для человечества. Они являются источником добавочного к естественному фону внешнего и внутреннего облучений. Последнее обусловлено проникновением продуктов ядерных взрывов в организм вместе с вдыхаемым воздухом, питьевой водой и по т. н. «пищевым цепям» — при поедании людьми растительной или животной пищи, зараженной радиоактивными продуктами ядерных взрывов. Короткоживущие изотопы, в том числе J^{131}, Sr^{89}, Ce^{141}, $Ce^{144}+Pr^{144}$, $Zr^{95}+Nb^{95}$, представляют опасность гл. обр. для лиц, находящихся на пути тропосферного языка или же попавших в район локальных Р. з. б. в районе взрыва. В глобальных Р. з. б. наиболее опасны долгоживущие радиоактивные нуклиды, активность к-рых остается достаточно высокой и через длительное время после взрыва. К ним относятся Sr^{90} и Cs^{137} (периоды полураспада 28 и 30 лет).

Основными источниками внутреннего облучения являются C^{14}, $Sr^{90}+Y^{90}$, Cs^{137}. Значительная часть Sr, попавшего внутрь организма (15—20%), переходит в скелет, из к-рого выводится чрезвычайно медленно. Поэтому Sr^{90} и находящийся с ним в радиоактивном равновесии Y^{90} являются источниками постоянного облучения костей и костного мозга. Можно отметить, что пути движения Sr^{90} и стабильного Ca по пищевым цепям похожи, т. к. химич. свойства Sr и Ca близки, а содержание стабильного Sr в биосфере незначительно. По этой причине содержание Sr^{90} в различных средах часто выражают в стронциевых единицах (*с. е.*); 1 *с. е.* соответствует содержанию 10^{-12} *кюри* Sr^{90} на 1 *г* стабильного Ca. По отношению к Cs^{137} выражение его количества на 1 *г* стабильного K применяется значительно реже, т. к. соотношение между содержанием Cs^{137} и стабильного K в различных средах не отличается столь высоким постоянством, как между Sr^{90} и стабильным Ca.

Cs^{137} представляет меньшую опасность как источник внутреннего облучения, т. к. он сосредоточивается в мягких тканях и выводится из организма в результате процессов обмена веществ сравнительно быстро (в течение нескольких месяцев). Cs^{137}, выпавший из стратосферы на поверхность почвы, является основным источником внешнего облучения. Короткоживущие нуклиды, гл. обр. Zr^{95} и образующийся при его распаде Nb^{95}, создают меньшую, чем Cs^{137}, дозу.

Р. з. б. детально изучались многими исследователями. Наиболее полные данные собраны, проанализированы и обобщены Научным комитетом Организации Объединенных Наций по действию атомной радиации. Опубликовано два весьма полных доклада в 1958 и 1962. Особенно хорошо охвачены данные на конец 1961; материалы за 1962—63 систематизируются. Ниже приводятся нек-рые оценки Р. з. б., возникающих при ядерных взрывах. При реакции деления тяжелых ядер и полной мощности взрыва, эквивалентной 10 *Мт* тротила, образуется ок. 10^6 *кюри* Sr^{90} и $1{,}7\cdot10^6$ *кюри* Cs^{137}; при реакции синтеза легких ядер и при той же мощности взрыва образуется $1{,}5\cdot10^6$ *кюри* C^{14}. В период времени 1945—51 общая мощность всего взорванного оружия была невелика и поэтому

обусловленные этими взрывами глобальные Р. з. б. относительно малы. В период 1952—58 произошло резкое увеличение мощности взрывов и глобальных Р. з. б. в связи с появлением термоядерных устройств; в 1959 и 1960 наблюдалась нек-рая пауза в испытаниях мощных систем, а в 1961—62 опять были взорваны несколько мощных систем. После 1962 испытаниями ядерного оружия продолжала заниматься лишь Франция, одно из немногих государств, не присоединившихся к Московскому договору.

Р. з. б. к августу 1961, по сведениям ООН, определялись следующими данными: общая активность уже выпавших на почву Sr^{90} и Cs^{137} составила ок. $5{,}4 \cdot 10^6$ и $10 \cdot 10^6$ *кюри*; из них 80% выпало в северном полушарии и 20% — в южном. Распределение Sr^{90} и Cs^{137} по географич. широте имеет максимум при широтах от 20° до 40°, достигающий соответственно 30 и 50 *мкюри/км*^{2}; средние значения равны 10 и 17 *мкюри/км*^{2}. Количество C^{14} в атмосфере по сравнению с естественным фоном ($36 \cdot 10^{27}$ атомов в атмосфере) увеличилось в северном полушарии на 27%, а в южном — на 18%. В связи с испытаниями конца 1961 и 1962 содержание Sr^{90} и Cs^{137} на поверхности почвы несколько увеличилось. Содержание C^{14} в атмосфере к концу 1962 и 1963 увеличилось примерно до 45% и 100% естественного фона.

В связи с заключением в 1963 Московского договора между СССР, США и Англией о прекращении ядерных испытаний в трех средах, уже через год отмечено нек-рое снижение Р. з. б. Содержание Sr^{90} в пищевых продуктах в 1960—61 составляло: в молоке — до 15 *с. е.*, пшенице и рисе — до 240 *с. е.*, картофеле — до 40 *с. е.*, мясе — до 15 *с. е.* К концу 1962 содержание Sr^{90} увеличилось приблизительно в 3 раза, а к концу 1963 — еще раза в 2. В последующие годы можно ожидать постепенного снижения содержания Sr^{90}. Существенно отметить, что Sr^{90} обнаруживается в костях животных и людей. Особенно высоко его содержание, до 2,5 *с. е.*, в скелетах детей, умерших в 1960—63 в возрасте до 4 лет. Содержание Cs^{137} в молоке достигло в 1961 $55 \cdot 10^{-12}$ *кюри/л*, пшенице — $(100—250) \cdot 10^{-12}$ *кюри/кг*, мясе — $100 \cdot 10^{-12}$ *кюри/кг*. Cs^{137} легко обнаруживается в теле человека. Его содержание составляет $(50—70) \cdot 10^{-12}$ *кюри/кг* (калия) (1961).

Подсчеты дозы от внешнего и внутреннего облучений производят на основе ряда приближений и допущений. Можно считать, что доза, обусловленная продуктами ядерных взрывов, проведенных до 1961, и накопленная в срок до 2000 г., будет мала по сравнению с дозой естественного фона за те же годы, но в случае продолжения испытаний доза от продуктов испытаний будет резко возрастать и приближаться к дозе естественного фона или даже превосходить ее.

Источниками локальных Р. з. б., кроме ядерных взрывов, являются ядерные реакторы, отходы предприятий атомной пром-сти и учреждений, работающих с радиоактивными веществами. При нормальной работе реактора может происходить выделение некоторых радиоактивных газов. Выделение Ar^{41} ($T_{1/2}$ = 110 мин.) может достигать нескольких десятков или даже сотен *кюри/час*, выделение J^{131} не превышает 1 *кюри/суток*. В случаях крупных аварий и разрушения тепловыделяющих элементов реактора могут возникнуть очень высокие локальные Р. з. б., распространяющиеся на площадь в тысячи *км*^{2}. Так, напр., при аварии реактора в Уиндскейле (Великобритания) в 1957 выделилось ок. 20 000 *кюри* J^{131}.

Удаление радиоактивных отходов, образующихся при химич. переработке отработанных тепловыделяющих элементов реакторов, является сложной проблемой, т. к. их уд. активность достигает сотен *кюри/л*, а общие количества — тысяч *кюри/сутки*. Применяются предварительное разбавление и сбрасывание в реки или в море, к границе приливов и отливов, концентрирование и сбрасывание в контейнерах на дно океана, захоронение в почву, в естественные соляные и сланцевые образования, песчаник и т. п.

Лит.: Доклад Научного комитета Организации Объединенных Наций по действию атомной радиации, 1962 г.; Nydal R., Increase in radiocarbon from the most recent series of thermonuclear tests, Nature, 1963, 200, № 4903, 212; Советские ученые об опасности испытаний ядерного оружия. [Сб. статей], под общ. ред. А. В. Лебединского, М., 1959; Ядерные взрывы, пер. с англ., под ред. Н. П. Лушнова, М., 1958.

К. К. Аглинцев.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ — попадание радиоактивных веществ на рабочие поверхности, оборудование, одежду, обувь, руки, в окружающее воздушное пространство и сточные воды, связанное с повседневной профессиональной деятельностью лиц, работающих с радиоактивными веществами, и эксплуатацией ядерных установок. При работе с радиоактивными веществами установлены предельно допустимые уровни (ПДУ) загрязненности рабочих поверхностей, одежды, обуви, рук (табл. 1).

Таблица 1. Загрязненность со 150 *см*^{2} поверхности

Объект загрязнения	α-Частиц/мин		β-Частиц/мин	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Руки	75	фон	5000	фон
Спецбелье и полотенца	75	»	5000	»
Спецодежда хлопчатобумажная	500	100	25000	5000
Пленочная одежда	500	200	25000	10000
Перчатки с наружной стороны	500	100	25000	5000
Спецобувь с наружной стороны	500	200	25000	5000
Рабочие поверхности и оборудование	500	200	25000	5000

Примечание: Загрязненность тела не допускается.

Радиоактивные вещества в виде газа, паров и аэрозолей могут загрязнять воздух рабочих помещений, где производятся работы с радиоактивными изотопами или действует ядерная установка. Санитарными правилами предусмотрены предельно допускаемые концентрации (ПДК) радиоактивных веществ в воздухе рабочих помещений (табл. 2).

Таблица 2. Предельно допустимые концентрации для некоторых радиоактивных изотопов

Изотоп	ПДК (*кюри/л*) в воздухе рабочих помещений	Изотоп	ПДК (*кюри/л*) в воздухе рабочих помещений
Тритий	$2 \cdot 10^{-8}$	Радон-222	$3 \cdot 10^{-11}$
Фосфор-32	$7 \cdot 10^{-11}$	Плутоний-239	$2 \cdot 10^{-15}$
Аргон-41	$2 \cdot 10^{-9}$	Любые смеси с неидентифицированным изотопным и процентным составом	$2 \cdot 10^{-15}$
Криптон-85	$1 \cdot 10^{-8}$		
Стронций-90	$3 \cdot 10^{-13}$		
Иод-131	$9 \cdot 10^{-12}$		
Ксенон-133	$1 \cdot 10^{-9}$		
Полоний-210	$1 \cdot 10^{-14}$		
Торон-220	$1 \cdot 10^{-11}$		

Сточные воды, загрязненные радиоактивными веществами, могут быть удалены только после соответствующей очистки, в результате к-рой содержание в них радиоактивных веществ не превышает ПДК, установленной для воды открытых водоемов и источников водоснабжения (см. *Радиоактивные отходы*).

Для измерения загрязненности рабочих поверхностей оборудования, инструмента, одежды, обуви и рук персонала могут быть использованы следующие два способа: 1) снятие мазков при помощи фильтровальной бумаги с загрязненной поверхности с последующим измерением снятой радиоактивности; 2) снятие показаний регистрирующего прибора — чувствительная область детектора излучения прижимается к контролируемой поверхности. Концентрация радиоактивных веществ (альфа-бета-активных аэрозолей) в воздухе рабочих помещений измеряется путем прокачки известного объема воздуха через фильтр с последующей регистрацией радиоактивности, осевшей на нем. Для обнаружения и измерения загрязненности указанными способами используется стандартная дозиметрич. аппаратура.

Лит.: Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений, 2 изд., М., 1963; Инструкция по работе с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений..., 2 изд., М., 1963. *В. В. Смирнов.*

РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ — см. *Изотопы.*

РАДИОАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ — см. *Изотопные индикаторы.*

РАДИОАКТИВНЫЕ КОЛЛОИДЫ (радиоколлоиды) — дисперсные системы, состоящие из взвешенных в жидкой среде частиц коллоидных размеров, представляющих собой скопления микроколичеств радиоактивного элемента (истинные Р. к.) или продукты адсорбции его на посторонних частицах (псевдоколлоиды).

Способность радиоактивных веществ образовывать коллоиды не является чем-то специфичным для них, связанным с их радиоактивностью, а определяется их химич. свойствами. Особенности поведения радиоактивных веществ (способность образовывать как истинные, так и псевдоколлоиды) — следствие того, что обычно в растворах присутствуют радиоактивные вещества в чрезвычайно малых концентрациях. В результате громадную роль начинают играть адсорбционные явления, малозаметные или почти совсем незаметные при работе с макроколичествами вещества. Существование Р. к. было впервые обнаружено в опытах Панета (1913) по диализу р-ров микроколичеств RaD (изотоп Pb^{210}), RaE (Bi^{210}) и RaF (Po^{210}). Тогда же были выдвинуты две точки зрения на природу Р. к. Согласно Панету, они представляют собой истинные коллоиды, т. е. мельчайшие агрегаты, состоящие из труднорастворимого соединения радиоактивного элемента, образовавшегося в р-ре в результате достижения произведения растворимости (ПР). Согласно другой точке зрения, Р. к. представляют собой псевдоколлоиды (Зигмонди).

Многочисленные исследования коллоидного состояния микроколичеств радиоактивных веществ, в ходе к-рых были использованы разнообразные экспериментальные методы (адсорбция и десорбция, диализ, центрифугирование, ультрафильтрация, радиография, диффузии, электрофорез и др.), показали, что все известные факты могут быть объяснены, если признать, что Р. к. могут существовать как в форме истинных так и псевдоколлоидов, в зависимости от конкретных условий их нахождения (pH и солевой состав среды, концентрация радиоактивного элемента, наличие загрязнений, присутствие комплексообразователей и т. д.). При этом ни один из методов изучения коллоидного состояния микроколичеств радиоактивных веществ, взятый в отдельности, не позволяет различать истинные и псевдоколлоиды, но в сочетании указанные методы (напр., методы адсорбции и ультрафильтрации) дают эту возможность. Так, адсорбция Po стеклами и бумагой наиболее значительна в слабокислой среде; в пределах pH от 8 до 13 наблюдается минимум адсорбции. Вместе с тем методами ультрафильтрации и центрифугирования было показано, что Po проявляет коллоидные свойства в максимальной степени в области pH около 3 и более 7. В области pH 2—5 образуются псевдоколлоиды—продукты адсорбции Po на попавших в р-р частицах пыли или частицах кремневой к-ты, образовавшихся в результате воздействия р-ра на стенки посуды, и т. д. В области же pH 7—9 Po существует в виде коллоидной высокодисперсной отрицательно заряженной гидроокиси с ПР 10^{-37}—10^{-38}.

Радиоактивные элементы, существующие в форме Р. к., обнаруживают аномальное поведение в таких важных процессах, как адсорбция, сокристаллизация, изотопный обмен и др. Поэтому при проведении радиохимич. исследований важно знать условия, приводящие к образованию радиоколлоидов или препятствующие этому. Так, нахождение элемента в коллоидной форме может препятствовать одинаковому поведению радиоактивного изотопа и добавленного в качестве носителя стабильного изотопа того же элемента (см. *Носители* в радиохимии) в опытах по определению выходов продуктов деления тяжелых элементов и в других исследованиях. Образование Р. к. может также привести к серьезным ошибкам при определении растворимости труднорастворимых соединений. Трудности контроля за наличием посторонних загрязнений в р-ре, влияние времени хранения («возраста») р-ра на образование Р. к., ничтожные размеры осадка Р. к. могут также привести к тому, что поведение микроколичеств радиоактивного элемента в р-ре станет неконтролируемым, и, как следствие этого, возникнут потери радиоактивного вещества.

Лит.: Старик И. Е., Основы радиохимии, М.—Л., 1959; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], Л., 1960. *В. И. Барановский.*

РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ — радиоактивные препараты, не подлежащие дальнейшему использованию, биологич. отходы (трупы затравленных животных, растения и т. п. объекты, зараженные радиоактивными изотопами), детали машин и механизмов, инструментарий и спецодежда, загрязненные сверх установленных норм и не дезактивирующиеся, а также радиоактивные остатки переработки руд и ядерного горючего в жидком и твердом виде. Р. о. представляют значительную радиационную угрозу для населения, т. к. при большом объеме они имеют громадную активность, с ежегодным глобальным приростом до 10^7 *кюри.*

Невозможность ликвидации Р. о. выдвигает задачу их длительного хранения. Особенно сложный вопрос— хранение жидких Р. о., объем к-рых (включая отходы заводов по переработке ядерного горючего) в США на 1959 был равен 10^9—10^{10} *л.* Хранение громадных объемов жидких Р. о. нерентабельно, поэтому в настоящее время разрабатываются методы их удаления или концентрирования. Для удаления разрабатываются методы слива Р. о. в шахты и скважины (с учетом возможности сорбции большинства радиоактивных изотопов почвами) или спуска Р.о. в море на значительном удалении от берега. Разработано несколько способов превращения жидких Р. о. в твердые — упаривание их до отвердевания при охлаждении, цементирование, адсорбция на глинах, силикагеле, ионитах, прокаливание расплавленных солей и остекловывание. Хранение твердых Р. о. не вызывает трудностей, но оно обходится дорого из-за того, что с годами их накапливается все больше и больше. Поэтому необходимо сокращать объем твердых Р. о. до минимума путем сжигания всех горючих компонентов (в т. ч. и биологич. отходов).

В *радиохимических лабораториях* II и I классов сооружается специальная канализация с очистными установками для удаления жидких Р. о. с уд. активностью, более чем в 100 раз превышающей предельно допустимую для вод открытых водоемов при периоде полураспада до 60 дней, и в 10 раз — при периоде

полураспада больше 60 дней. В хозяйственно-фекальную канализацию допускается сброс Р. о. в виде растворов, сточных вод от душевых, спец. прачечных, мытья полов и стен и т. п. с уд. активностью меньше указанной выше. [Предельно допустимая концентрация для наиболее токсичных радиоизотопов для вод открытых водоемов равна (в *кюри/л*): для Sr^{90}—$3\cdot10^{-11}$; Po^{210}—$2\cdot10^{-11}$; Ra^{228}—$8\cdot10^{12}$; $U^{230-237}$—$3\cdot10^{-11}$; Pu^{239}—$5\cdot10^{-11}$].

Небольшие объемы жидких Р. о. собираются в специальные контейнеры-сборники для последующего удаления на пункты захоронения, при этом обязательным является полная их нейтрализация (pH=7). Твердые Р. о. загружаются в пластикатовые мешки разового употребления, помещаемые в контейнеры-сборники. Мощность дозы излучения от любой тары с Р. о. не должна превышать 3,6 *мр/час* (1 *мкр/сек*) на расстоянии 1 *м*. Р. о. подлежат строгому учету, и сдача их на захоронение оформляется актом, в к-ром указывается изотопный состав Р. о. и их краткая физико-химич. характеристика.

Лит.: Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений, 2 изд., М., 1963; Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958, [т. 5], М., 1959 (Избранные доклады иностранных ученых, № 308, 1515, 1922, 1767).

М. К. Никитин.

РАДИОАКТИВНЫЕ РЯДЫ — группы генетически связанных радиоактивных изотопов, в к-рых каждый последующий изотоп возникает в результате радиоактивного распада предыдущего и имеются общий для каждой группы родоначальник ряда и замыкающий ряд стабильный изотоп. Р. р. были обнаружены при изучении природной радиоактивности тяжелых элементов с $Z=81-92$ (см. *Радиоактивность в природе*). Для природных изотопов этих элементов

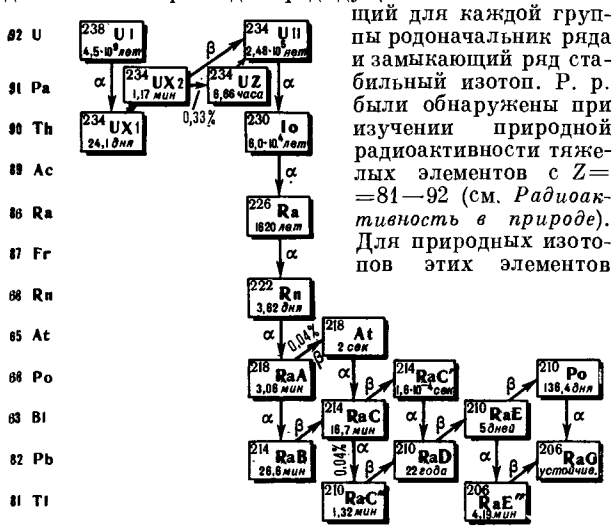


Рис. 1. Радиоактивный ряд урана.

характерно два основных типа радиоактивности — α-распад и β⁻-распад. Альфа-распад уменьшает массовое число A на 4 единицы, бета-распад оставляет его без изменения. Очевидно поэтому, что, напр., все продукты распада изотопа тория Th^{232}, массовое число к-рого кратно четырем ($4n$), тоже должны иметь делящиеся на четыре массовые числа: $A=232$, 228, 224 и т. д., т. е. $A=4\cdot58$, $4\cdot57$, $4\cdot56$ и т. д. Соответственно все продукты распада изотопа урана U^{238} ($4n+2$) будут иметь массовые числа $A=238$, 234, 230 и т. д., деление к-рых на четыре дает остаток два, т. е. $A=4\cdot59+2$; $4\cdot58+2$; $4\cdot57+2$ и т. д. Всего возможны, т. обр., четыре независимых Р. р. изотопов с массовыми числами $A=4n$, $4n+1$, $4n+2$ и $4n+3$, где n — целое число. Фактически, однако, в природе обнаружено лишь три таких Р. р.: ряд урана ($A=4n+2$, где $n=51-59$), родоначальник U^{238}, т. е. UI, замыкающий стабильный изотоп Pb^{206}, т. е. RaG; ряд тория ($A=4n$, где $n=52-58$), родоначальник Th^{232}, замыкающий стабильный изотоп Pb^{208}, т. е. ThD; ряд актиния или актиноурана ($A=4n+3$, где $n=51-58$),

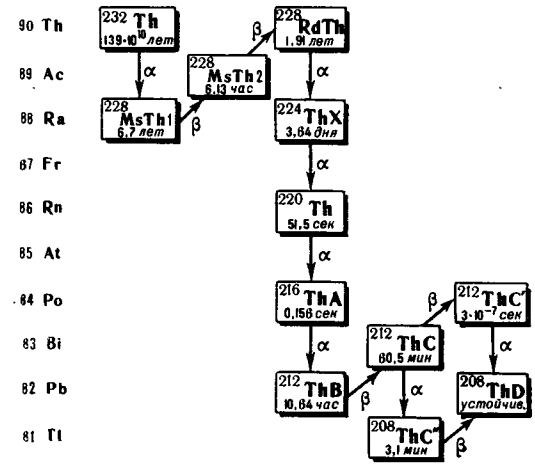


Рис. 2. Радиоактивный ряд тория.

родоначальник U^{235}, т. е. AcU, замыкающий стабильный изотоп Pb^{207}, т. е. AcD.

Существование этих трех Р. р. в природе обусловлено тем, что изотопы — их родоначальники — обладают периодами полураспада, соизмеримыми со временем существования Земли (миллиарды лет), и потому еще не успели распасться. В четвертом Р. р. ($A=4n+1$, где $n=52-59$), наз. иногда рядом нептуния, наиболее долгоживущим изотопом, принимаемым в качестве родоначальника, является Np^{237} с периодом полураспада много меньше длительности существования Земли ($T_{1/2}=2{,}2$ млн. лет), а замыкающим стабильным изотопом Bi^{209}. Поскольку Np из-за малого времени жизни не принадлежит к числу первичных природных *радиоактивных элементов*, изотоп Np^{237}, как и последующие члены Р. р. с $A=4n+1$, были

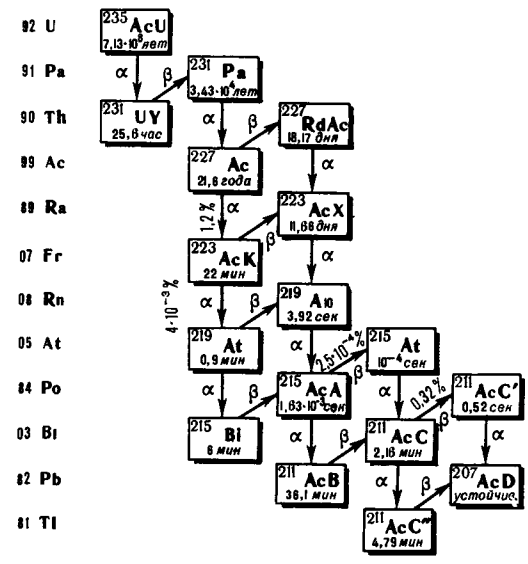


Рис. 3. Радиоактивный ряд актиноурана.

получены искусственным путем. Все четыре упомянутых Р. р. представлены на рис. 1—4. На ранней стадии изучения радиоактивности, пока еще не стало общепринятым представление об изотопах и не было пол-

ной ясности в том, как расположить в периодич. системе все члены Р. р., им давались индивидуальные названия, или самостоятельные (напр., ионий Io — изотоп $_{90}Th^{230}$), или состоявшие из символа какого-либо элемента — члена данного ряда (U, Th, Ac, Ra) и индекса — латинской буквы, иногда с дополнительной цифрой или штрихом (напр., $RaC' = {}_{84}Po^{214}$ или $UX_1 = {}_{90}Th^{234}$). Соответствующие названия приведены на рисунках.

Альфа-распад обозначен на рисунках вертикальными линиями (перемещение происходит сверху вниз), бета-распад — диагональными линиями (перемещение слева направо и снизу вверх). В ряде случаев наблюдаются разветвления радиоактивных распадов — возможны и α- и β^--распады. Вероятность более слабо представленного варианта распада в таких раз-

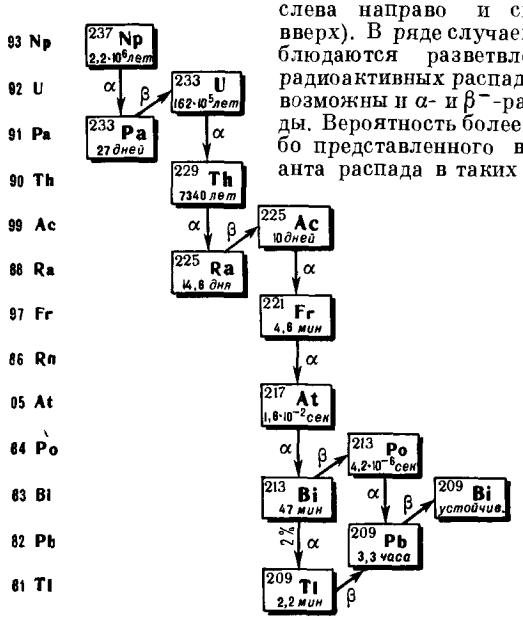


Рис. 4. Радиоактивный ряд нептуния.

ветвлениях дана на рисунках. У β^--активного изотопа $_{91}Po^{234}$ (UZ; $T_{1/2}=6{,}76$ часа) имеется не показанный на рис. 1 изомер UX_2 ($T_{1/2}=1{,}14$ мин.), к-рый более чем в 99% случаев также испытывает β^--распад, а не γ-переход в основное состояние. Поскольку все члены Р. р. генетически связаны, законы радиоактивного распада приводят к установлению определенных соотношений между средними числами ядер входящих в Р. р. изотопов. В начальный период возникновения Р. р., обусловленного распадом какого-то исходного числа ядер его родоначальника, эти соотношения зависят от времени. В дальнейшем, однако, устанавливается радиоактивное равновесие, и соотношение между средними количествами ядер членов Р. р. становится постоянным, а убыль всех промежуточных изотопов всецело определяется скоростью распада долгоживущего родоначальника ряда, к-рая зачастую может приближенно считаться равной нулю. Так, для состоящего из четырех членов Р. р.:

$$M \xrightarrow{\lambda_M} B \xrightarrow{\lambda_B} C \xrightarrow{\lambda_C} D$$

при наличии в момент $t=0$ N_M^0 ядер изотопа M (и отсутствии изотопов B, C и D) система характеризующих распад дифференциальных ур-ний приводит к таким выражениям для временной зависимости средних количеств ядер (N_M, N_B, N_C и N_D) всех изотопов;

$$N_M = N_M^0 e^{-\lambda_M t}$$

$$N_B = N_M^0 \frac{\lambda_M}{\lambda_B - \lambda_M}\left(e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_B t}\right)$$

$$N_C = N_M^0 \left[\frac{\lambda_M \lambda_B}{(\lambda_B-\lambda_M)(\lambda_C-\lambda_M)} e^{-\lambda_M t} + \frac{\lambda_M \lambda_B}{(\lambda_M-\lambda_B)(\lambda_C-\lambda_B)} e^{-\lambda_B t} + \frac{\lambda_M \lambda_B}{(\lambda_M-\lambda_C)(\lambda_B-\lambda_C)} e^{-\lambda_C t}\right]$$

$$N_D = N_M^0 - N_M - N_B - N_C.$$

Здесь λ — константа радиоактивного распада, равная вероятности распада каждого отдельного ядра за единицу времени. Из приведенного выражения для N_B легко определить время $t_{B_{макс.}}$, отвечающее достижению максимального значения $N_{B_{макс.}}$: $t_B = \frac{1}{\lambda_B - \lambda_M} \ln \frac{\lambda_B}{\lambda_M}$, к-рое даже при $\lambda_B \gg \lambda_M$ лишь незначительно превышает $1/\lambda_B$. Аналогично и время достижения максимального значения $N_{C_{макс.}}$ по порядку величины близко к $1/\lambda_B + 1/\lambda_C$. Таким образом, по истечении времени, близкого к сумме средних продолжительностей жизни всех промежуточных членов Р. р., возникает ситуация, когда среднее количество ядер каждого из них убывает, а возрастает лишь число ядер замыкающего стабильного изотопа. Поскольку при этом экспоненциальный множитель $e^{-\lambda_M t}$ много больше аналогичных множителей для всех промежуточных членов Р. р., то с хорошим приближением можно считать, что:

$$N_M = N_M^0 e^{-\lambda_M t}$$

$$N_B = N_M^0 \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_M} e^{-\lambda_M t} = N_M \frac{\lambda_M}{\lambda_B - \lambda_M}$$

$$N_C = N_M^0 \frac{\lambda_M \lambda_B}{(\lambda_B-\lambda_M)(\lambda_C-\lambda_M)} e^{-\lambda_M t} = N_M \frac{\lambda_M \lambda_B}{(\lambda_B-\lambda_M)(\lambda_C-\lambda_M)}$$

т. е. отношения N_B/N_M и N_C/N_M становятся постоянными, хотя сами значения N_M, N_B и N_C экспоненциально убывают со временем. Этот случай радиоактивного равновесия наз. переходным равновесием. Если же период полураспада родоначальника Р. р. не только сильно превосходит периоды остальных членов ряда, но и абсолютно очень велик, т. е. $\lambda_M \to 0$, то возникает еще более простой случай:

$$N_B = N_M \frac{\lambda_M}{\lambda_B}; \quad N_C = N_M \frac{\lambda_M}{\lambda_C}$$

Здесь активности всех членов Р. р. одинаковы и равны активности родоначальника ряда: $\lambda_M N_M = \lambda_B N_B = \lambda_C N_C$ (активностью наз. число ядер, распадающихся в единицу времени, т. е. λN); равновесные же средние количества ядер всех членов Р. р. пропорциональны их периодам полураспада:

$$\frac{N_M}{(T_{1/2})_M} = \frac{N_B}{(T_{1/2})_B} = \frac{N_C}{(T_{1/2})_C}$$

При этом, однако, не учтена еще возможность разветвлений распада в Р. р. Активность каждого расположенного в пределах таких разветвлений члена Р. р. уменьшается — она равняется $\omega\lambda_M N_M$, где ω — вероятность проходящего через данный изотоп разветвления.

Напр., в случае

$$M \xrightarrow{\lambda_M} B \begin{matrix} \xrightarrow{\lambda'_B} C' \xrightarrow{\lambda'_C} \\ \xrightarrow{\lambda''_B} C'' \xrightarrow{\lambda''_C} \end{matrix} D$$

равновесные активности C' и C'' соответственно равняются:

$$\omega'\lambda_M N_M \text{ и } \omega''\lambda_M N_M$$

где

$$\omega' = \frac{\lambda'_B}{\lambda'_B + \lambda''_B}, \text{ а } \omega'' = 1 - \omega' = \frac{\lambda''_B}{\lambda'_B + \lambda''_B}$$

Равенство равновесных активностей всех членов Р. р. (оставляя здесь в стороне вопрос о разветвлениях) позволяет связать количества промежуточных изотопов с активностью исходного долгопериодного изотопа. Напр., единица радиоактивности в 1 *кюри* была использована как мера количества радона: 1 *кюри* радона равен количеству радона, находящемуся в равновесии с 1 *г* радия (0,66 *мм*^{3} радона при 0°С и 760 *мм рт. ст.*).

Цепочки из нескольких последовательных актов радиоактивных превращений (β^--распадов) возникают и среди осколков деления тяжелых ядер. В этих цепочках первичные изотопы являются короткоживущими и периоды полураспада, как правило, возрастают от предыдущего изотопа к последующему.

Наблюдались и последовательные радиоактивные превращения многих изотопов трансурановых элементов. Однако лишь изображенные на рис. 1—4 группы изотопов обычно принято характеризовать как Р. р.

Лит.: Кюри М., Радиоактивность, пер. с франц., М.—Л., 1947; Бреслер С. Е., Радиоактивные элементы, 2 изд., М.—Л., 1952; Гайсинский М. Н., Ядерная химия и ее приложения, пер. с франц., М., 1961; Гольданский В. И., Новые элементы в Периодической системе Д. И. Менделеева, 3 изд., М., 1964. *В. И. Гольданский.*

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ — химические элементы, все изотопы к-рых радиоактивны. К числу Р. э. относятся *технеций* $_{43}$Tc, *прометий* $_{61}$Pm и все элементы конца периодич. системы, начиная с *полония* $_{84}$Po, как природные — до *урана* $_{92}$U, так и полученные искусственным путем *трансурановые элементы*. Систематизация свойств атомных ядер приводит к выводу, что каждому данному заряду ядра Z отвечает нек-рое значение массового числа A, при к-ром наблюдается наибольшая устойчивость изотопов этого элемента; с другой стороны, и среди изобаров с данным массовым числом A и различными атомными номерами Z какой-то из них оказывается самым устойчивым (см. *Изотопы*). Связь между Z и A для наиболее устойчивых изотопов характеризуется следующим полуэмпирич. уравнением:

$$\frac{Z}{A}\,[1{,}98+0{,}015\,A^{2/3}]=1$$

Максимуму устойчивости соответствует оптимальное отношение $Z/A=0{,}5$ для легких элементов и $Z/A=0{,}38$ для элементов конца периодич. системы ($Z\approx 100$). Изотопы с дефицитом нейтронов, т. е. с бóльшим, чем оптимальное, отношением Z/A, испытывают позитронный β^+-распад или электронный захват. Изотопы с избытком нейтронов, т. е. с меньшим, чем оптимальное, отношением Z/A, оказываются β^--активными (см. *Радиоактивность*). Лишь в окрестностях оптимального значения Z/A изотопы оказываются бета-стабильными. Начиная, примерно, с $Z=68$—70, даже для наиболее устойчивых изотопов с оптимальным отношением Z/A, становится отрицательной энергия связи α-частиц, т. е. оказывается энергетически выгоден α-распад. Еще раньше, примерно с $Z=50$, становится энергетически выгодным спонтанное деление всех, в том числе и бета-стабильных изотопов.

Однако даже при энергетич. выгодности α-распада скорость его оказывается неизмеримо малой, пока его энергия гораздо меньше, чем высота кулоновского потенциального барьера, сквозь к-рый совершают туннельный переход α-частицы (см. *Радиоактивность*). Поэтому лишь начиная с полония в периодич. системе следуют Р. э., все β-стабильные изотопы к-рых оказываются α-радиоактивными. Спонтанное деление проявляется при еще больших Z и лишь при $Z\gtrsim 100$ этот процесс начинает серьезно конкурировать с α-распадом.

Два более легких Р. э.— технеций и прометий — представляют собой определенные исключения, ибо расположены в той части периодич. системы, где все остальные элементы имеют по одному или по нескольку стабильных изотопов. Отсутствие стабильных изотопов этих двух Р. э. обусловлено тем, что при всех их массовых числах, близких к оптимальным ($A\approx 99$— для Tc и $A\approx 145$—для Pm), существуют и оказываются наиболее устойчивыми стабильные изотопы одного или обоих соседних четных элементов — молибдена и (или) рутения, неодима и (или) самария. Поэтому все изотопы Tc и Pm испытывают β-распад в различных его вариантах, перемещаясь при этом на одну клетку к началу или к концу периодич. системы. Т. обр., нестабильность всех изотопов Tc и Pm оказалась в соответствии с ранее установленным эмпирически т. наз. правилом Маттауха: стабильные изотопы элементов с нечетными атомными номерами не имеют стабильных изобаров, т. е. им не соответствуют стабильные изотопы соседних четных элементов с теми же массовыми числами. Поскольку все изотопы Tc и Pm имеют периоды полураспада, гораздо меньшие, чем время существования Земли (порядка 10^9 лет), эти два Р. э. не существуют в земных условиях как природные и получаются искусственным способом в различных ядерных реакциях.

Из числа природных Р. э. лишь два — уран и торий — имеют радиоактивные изотопы, период полураспада к-рых соизмерим со временем существования Земли — это U^{238} ($T_{1/2}=4{,}51$ млрд. лет), U^{235} (700 млн. лет) и Th^{232} (13,9 млрд. лет). Поэтому из всех природных Р. э. только уран и торий являются первичными Р. э., т. е. сохранившимися на Земле со времени своего образования. Все же остальные природные Р. э., к-рые существуют в наше время лишь потому, что запас их непрерывно пополняется за счет распада долгоживущих материнских изотопов, наз. вторичными. К числу вторичных Р. э. относятся элементы с $Z=85$—89 и 91, изотопы к-рых с массовыми числами $A=4n$, $4n+2$ и $4n+3$ входят в *радиоактивные ряды* распада тория, U^{238} и U^{235}. К числу вторичных природных Р. э. могут быть отнесены также нептуний и плутоний, содержащиеся в виде ничтожных примесей к урановым рудам благодаря бомбардировке урана нейтронами в природных условиях (см. *Трансурановые элементы*).

Наряду с двадцатью тремя Р. э. ($Z=43{,}61$ и 84—103) известны также пятнадцать элементов, к-рые наряду со стабильными изотопами имеют природные долгоживущие (первичные) радиоактивные изотопы (K^{40}, V^{50}, Rb^{87}, In^{115}, La^{138}, Ce^{142}, Nd^{144}, Sm^{147}, Gd^{152}, Lu^{176}, Hf^{174}, Ta^{180}, W^{180}, Re^{187}, Pt^{190}, Pt^{192} — см. цветную вклейку в ст. *Изотопы*). Число известных примеров такого рода возрастает по мере усовершенствования методов регистрации очень слабой радиоактивности, и не исключено, что со временем будет доказана радиоактивность еще многих природных изотопов. Исследования же в области трансурановых элементов, несомненно, еще приведут к получению новых искусственных Р. э.

Лит.: Бреслер С. Е., Радиоактивные элементы, 2 изд., М.—Л., 1952; Гольданский В. И., Новые элементы в Периодической системе Д. И. Менделеева, 3 изд., М., 1964; Гайсинский М. Н., Ядерная химия и ее приложения, пер. с франц., М., 1961; Strominger D., Hollander J., Seaborg G. T., Revs Modern. Phys., 1958, 30, № 2, pt 2. *В. И. Гольданский.*

РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТОКСИЧНОСТЬ — способность радиоактивных веществ нарушать жизнедеятельность организма или отдельных частей его как при поступлении внутрь организма, так и при действии на него извне. При попадании внутрь организма наибольшую опасность представляют α- и β-излучатели, извне действуют γ-лучи и нейтроны, причем последние создают т. наз. «наведенную» активность, образуя из элементов, входящих в состав организма, радиоактивные изотопы: Ca^{45}, Na^{24}, P^{32} и др. Р. в. т. определяется той ионизацией, к-рая

вызывается при распаде. Биологически активные количества радиоактивных веществ имеют ничтожный вес. Напр., 1 *мккюри* изотопа Ra^{226} имеет вес $1 \cdot 10^{-6}$ *г*, Po^{210}—$2{,}4 \cdot 10^{-10}$ *г*, Sr^{89}—$3{,}7 \cdot 10^{-13}$ *г*. Наибольшей токсичностью обладают α-излучающие изотопы. Количественные соотношения токсичности радиоактивных веществ разных типов излучения оценены приблизительно. Если за единицу принять токсичность γ-излучающего вещества, то β^--излучающие в 100 раз, а α-излучающие в 1000 раз токсичнее γ-излучающих (данные о сравнительной токсичности относятся к случаям попадания радиоактивных веществ внутрь организма).

Характер токсич. действия радиоактивных веществ на организм определяется не только количеством, видом и энергией испускаемых частиц, но и периодом полураспада изотопа, физико-химич. состоянием и путями проникновения вещества в организм. Два последних фактора в значительной мере определяют распределение и степень накопления радиоактивных веществ в организме. Под физико-химич. состоянием подразумевается как агрегатное состояние вещества, так и то, находится ли оно в чистом виде или с различными носителями (носитель изменяет характер распределения радиоактивных веществ в организме). Газообразные и пылеобразные радиоактивные вещества легко проникают в дыхательные пути, где всасываются, вызывая явления общего поражения. При попадании внутрь организма радиоактивные вещества концентрируются в отдельных, вполне определенных для данного изотопа органах, причем клинич. картина поражения организма отличается от таковой, вызванной другими известными ядами.

По характеру распределения в организме радиоизотопы делятся на три основные группы: 1) элементы, преим. накапливающиеся в скелете: U, Sr, Ra, Y, *Zr*, Pu; 2) элементы, преим. накапливающиеся в печени: La, Ce, Pm, Ac, Th, Am; 3) элементы, равномерно распределяющиеся в организме: Ce, Nb, Ru, Po, Te, Sn, Sb и др. Из организма радиоизотопы постепенно выделяются через желудочно-кишечный тракт (90%) и через почки (10%). Газообразные вещества в значительном количестве выводятся через дыхательные пути, нек-рые радиоактивные вещества — через слизистую оболочку рта, кожу, потовые и молочные железы. Основное количество радиоизотопов выделяется в первые дни после поступления. Быстро выходят из организма Cs^{137}, Na^{24}, J^{131} и др. Значительное количество радиоизотопов задерживается в организме надолго и в дальнейшем выделяется очень медленно (Sr^{90}, Pu^{239} и др.). Для ускоренного выведения радиоизотопов из организма в ранние сроки после поражения используются методы замещающей терапии (введение в организм веществ, близких по своим физико-химич. и химич. свойствам к радиоактивным и, т. обр., замещающих их в организме); введение препаратов, способных давать комплексные соединения с радиоэлементами; введение средств, повышающих обмен веществ, в частности таких, к-рые ускоряют кальциевый обмен и тем самым способствуют выведению биохимически аналогичных кальцию Sr^{90} и Ra. Мерой Р. в. т. служат предельно допустимые концентрации в воздухе и воде открытых водоемов.

Лит.: Закутинский Д. И., Вопросы токсикологии радиоактивных веществ, М., 1959; Токсикология радиоактивных элементов. Сб. переводов, М., 1954; Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, т. 5; Радиобиология и радиационная медицина, М., 1959 (Доклады советских ученых), там же, т. 9, Радиобиология и радиационная медицина (Избр. доклады иностранных ученых); Москалев Ю. И., Закономерности распределения и токсикологии радиоактивных элементов, Биофизика, 1958, 3, вып. 6; Закутинский Д. И., Парфенов Ю. Д., Селиванова Л. Н., Справочник по токсикологии радиоактивных изотопов, М., 1962.

М. К. Никитин.

РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ХРАНЕНИЕ. Радиоактивные вещества, не используемые в работе, хранят в специально оборудованных хранилищах, где имеется соответствующая защита от проникающих излучений и вытяжная вентиляция с эффективными фильтрами, обеспечивающая воздухообмен не ниже пятикратного. Хранение радиоактивных веществ в открытом виде, т. е. в негерметичной упаковке, разрешается в количестве, не превышающем строго установленного. Отделка и оборудование хранилищ должны отвечать требованиям, предъявляемым к *радиохимическим лабораториям* не ниже II класса. Для хранения предусматриваются ниши, колодцы, сейфы, защищенные бетоном, стальными или свинцовыми плитами, снижающими мощность дозы ионизирующих излучений до предельно допустимой. Ниши и сейфы разделяются на отдельные секции. Альфа- и мягкие бета-излучатели помещают в контейнеры-пеналы из пластмассы. Источники жесткого бета-излучения дополнительно экранируют свинцом для уменьшения интенсивности тормозного излучения. Гамма-излучатели хранят в свинцовых или чугунных контейнерах. Нейтронные источники — в контейнерах с наполнителями из легких водородосодержащих соединений.

Жидкие радиоактивные вещества хранят в стеклянных емкостях, помещенных в охранные металлич. или пластмассовые сосуды. Эманирующие препараты, а также радиоактивные вещества, при хранении к-рых возможно выделение радиоактивных газообразных продуктов или аэрозолей, хранят в защищенных вытяжных шкафах, установленных в хранилищах. В лабораторных помещениях радиоактивные вещества хранят в контейнерах, а также специальных защитных сейфах, обеспечивающих достаточную биологич. защиту.

М. К. Никитин.

РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ОБОГАЩЕНИЕ— совокупность приемов, позволяющих произвести частичное или полное отделение радиоактивных изотопов от стабильных атомов облучаемого элемента. Количественной характеристикой эффективности процесса служит коэфф. обогащения F, к-рый определяется как отношение уд. активностей препаратов, полученных в результате обогащения и непосредственно после облучения; F всегда больше единицы и достигает очень больших величин в случае приготовления препаратов радиоактивных изотопов без носителя. При получении радиоактивных изотопов по ядерным реакциям, связанным с изменением атомного номера элемента, в основу методов обогащения кладутся различия физико-химич. свойств получаемого радиоактивного изотопа и элемента мишени. Напр., для отделения от цинка радиоактивной меди, полученной по реакции $Zn^{64}(n, p)\,Cu^{64}$, используют различное положение этих элементов в ряду напряжений, различную растворимость в кислотах их сульфидов и т. п.

Значительно труднее обстоит дело, когда по ядерным реакциям получают изотопы исходного элемента; таковы реакции (n, γ), (n, 2n), (γ, n) и т. д., идущие без изменения положительного заряда ядра. Выделение радиоактивного изотопа при исключительно малом его содержании в смеси изотопов данного элемента требует специфич. методов. Эти методы основаны на явлении радиоактивной отдачи (см. *Атомы отдачи*). Если облучаемый элемент входит в состав химич. соединения и связан в нем неионогенно, то радиоактивная отдача приводит к нарушению такой связи, в результате чего радиоактивный атом оказывается в новой химич. форме. В этом случае отделение радиоактивного изотопа от вещества мишени сводится к разделению химич. форм одного и того же элемента. Напр., радиоактивный иод может быть получен по реакции: J^{127} (n, γ) J^{128}, что достигается об-

лучением C_2H_5J медленными нейтронами с последующим экстрагированием водным р-ром Na_2S. При этом радиоактивный иод, находящийся благодаря отдаче в форме иодид-иона или элементарного иода, количественно переходит в водную фазу.

Лит.: Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Усп. химии, 1952, **21**, вып. 5, 534; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], Л., 1960. *М. А. Торопова.*

РАДИОГРАФИЯ — фотографич. регистрация ионизирующих излучений. При действии ионизирующих излучений на фотоэмульсию в зернах AgBr образуются центры скрытого изображения, что при проявлении вызывает почернение эмульсии в месте прохождения частицы (образование «треков»). В зависимости от рода излучений, действие к-рых на фотоэмульсию неодинаково по интенсивности, различают α-, β- и γ-Р. Методом Р. решаются следующие задачи радиохимии: идентификация радиоактивных изотопов; определение их концентрации (количества); определение периода полураспада; оценка *радиохимической чистоты* препарата; получение картины распределения радиоактивного изотопа по поверхности образца (радиоавтография). При этом обычно применяют толстослойные пластинки и специальные *эмульсии, созданные для целей ядерной физики.* Кроме того, особенно при β-Р., производится специальное повышение чувствительности фотоэмульсии (гиперсенсибилизация).

При идентификации радиоактивных изотопов, их количественных определениях и оценке радиохимич. чистоты широко применяется следовая Р., в к-рой рассматриваются отдельные треки частиц в фотоэмульсии. Обычно эмульсия пропитывается р-ром радиоактивного вещества (метод пропитки) или же в процессе ее изготовления смешивается с радиоактивным р-ром (метод наполнения); используются и другие методы облучения. Экспозиция обычно длится от нескольких часов до нескольких суток и долее. После проявления радиограмма исследуется под микроскопом, причем определяются длины треков и их количество (на единицу площади пленки). По длине треков можно определить энергию α-частиц (если применяются заранее калиброванные эмульсии), а анализируя распределение α-частиц по энергиям (по длинам пробега) — радиохимич. чистоту препарата. По числу треков можно определить концентрацию радиоактивного изотона (если известен его период полураспада $T_{1/2}$ или если одновременно в тех же условиях снималась радиограмма эталонного препарата, содержащего известное количество радиоактивного элемента) и, наоборот, можно найти $T_{1/2}$, если известно количество введенного в эмульсию радиоэлемента. По α-излучению с помощью радиографич. метода возможно наблюдение не только α-активных изотопов (таких как Po^{210}, Ra^{226}, Th^{230}, Th^{232}, U^{238}, Np^{237}, Pu^{239}, Am^{241} и т. д.), но и естественных β-активных изотопов Pb и Bi, при распаде к-рых образуются α-активные ядра. Следовая Р. позволяет количественно определять чрезвычайно малые количества α- и β-активных изотопов (до 10^{-19} *моля* Po^{210} при экспозиции 10^6 *сек*). Минимальная концентрация радиоактивного изотопа, к-рая может быть определена, задается выражением: $C = 2{,}5 \cdot 10^{-26} \cdot T_{1/2}$ *г-атом/мл* (где $T_{1/2}$ в секундах), что примерно в 20 раз меньше концентрации, необходимой для работы со счетчиком.

Другой метод определения интенсивности излучения заключается в сравнении почернения эмульсии под действием излучения исследуемого образца и препарата с известной активностью (эталона). При этом рассмотрение отдельных треков не производится. Разновидностью этого метода является т. наз. контрастная радиография (в к-рой сравнивается почернение отдельных участков изображения), применяемая для получения картины распределения активности в образце, в гамма-дефектоскопии и т. д.

Впервые радиографич. метод в радиохимии был применен при изучении процессов соосаждения. Со срезов крупных кристаллов макрокомпонента, выращенных в присутствии радиоактивного микрокомпонента, снимались радиограммы, позволяющие наблюдать распределение микрокомпонента в кристалле. Р. применяется также при исследованиях состояния микроколичеств радиоактивных веществ в р-ре, при изучении радиоактивности воздуха. В последнее время Р. используется все шире при исследовании загрязнения биосферы радиоактивными веществами. Достоинствами метода являются высокая чувствительность, простота оборудования и стабильность регистрации ядерных частиц. Р. широко применяется и в других областях науки (в геологии — при исследовании радиоактивности минералов, в биологии — для изучения распределения радиоактивных веществ в биологич. объектах), в технике (гамма-дефектоскопия) и т. д.

Лит.: Хан О., Прикладная радиохимия, пер. с нем., Л.—М., 1947; Справочник по ядерной физике, пер. с англ., под ред. Л. А. Арцимовича, М., 1963; Радиография. Сб. статей, М., 1952; Фотографическая регистрация ионизирующих *излучений. Сб. статей, пер. с англ., итал. и др., М., 1953;* Бойд Дж. А., Авторадиография в биологии и медицине, пер. с англ., М., 1957; Радиоактивные загрязнения внешней среды, под ред. В. П. Шведова, С. И. Широкова, М., 1962. *В. И. Барановский.*

РАДИОЛИЗ — разложение исходных химич. соединений и образование новых, происходящее в химич. системах вследствие поглощения энергии ионизирующего излучения. Подробнее см. *Радиационно-химические реакции.* *И. В. Верещинский.*

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — анализ, основанный на измерении излучений радиоактивных веществ и применяемый для качественного и количественного определения радиоактивных изотопов в исследуемом образце. Часто смеси радиоактивных изотопов исследуются с помощью Р. а. без применения химич. анализа. Однако в случае очень сложных смесей радиоактивных изотопов различных элементов, как правило, предварительно производят химич. разделение с выделением или отдельных элементов или их групп. Количественное определение радиоактивных изотопов в смеси сводится к абсолютному счету активности (см. *Радиоактивности измерения*). Существуют две основные группы методов идентификации радиоактивных изотопов: 1) по периоду их полураспада и 2) по виду и энергии испускаемого излучения.

Полураспада период $T_{1/2}$ является важной постоянной характеристикой радиоактивных ядер, практически не зависящей от внешних условий (от давления, темп-ры, химич. состояния радиоактивного изотопа). Известно сравнительно немного радиоактивных изотопов, имеющих одинаковые значения $T_{1/2}$. Среди изотопов одного и того же элемента изотопы с весьма близкими $T_{1/2}$ встречаются еще более редко. Поэтому, если известно хотя бы в общих чертах, какие изотопы и каких элементов могут содержаться в исследуемом образце, то, измерив периоды полураспада этих изотопов, можно идентифицировать их с достаточно высокой степенью надежности.

Вид и энергия излучений радиоактивных изотопов определяются методами ядерной спектроскопии. Не все эти методы, однако, используются в повседневной радиохимич. практике. Нек-рые из них требуют слишком сложного оборудования (напр., магнитных α- и β-спектрометров) и используются для наблюдения тонких особенностей спектров, из к-рых можно извлечь сведения о структуре атомных ядер, и при исследовании новых, еще неизученных изотопов. Для идентификации известных изотопов иногда исполь-

зуются упрощенные варианты таких приборов, напр. грубые магнитные анализаторы, позволяющие производить разделение радиоактивных излучений на три группы — β^--частицы, позитроны и гамма-лучи. В то же время из обихода постепенно исключаются нек-рые самые простые методы, характеризующиеся невысокой точностью, такие, как широко применявшиеся в 40-х—начале 50-х гг способы определения энергии частиц по их поглощению алюминием и другими материалами.

Для измерения энергий α-частиц применяются ионизационные камеры (см. *Радиоактивности измерения*), наполняемые благородными газами (аргон), метаном, азотом и т. д. и работающие в режиме, обеспечивающем пропорциональность между энергией α-частиц и величиной импульса в цепи электродов камеры.

Камера соединяется с электронной схемой, включающей анализатор импульсов по амплитуде. Типичный α-спектр, снятый с помощью ионизационной камеры, показан на рис. 1. Как видно, каждой энергетич. группе α-частиц соответствует свой пик. Разрешающая способность камер составляет 25—40 *кэв* (т. е. могут быть отдельно зарегистрированы пики, принадлежащие α-частицам, различающимся по энергии на 25—40 *кэв*). Полупроводниковые α-спектрометры, к-рые начали широко применяться в последнее время, позволяют снимать α-спектры примерно с тем же разрешением по энергии. Их преимуществом является большая простота в обращении по сравнению с α-камерами (в частности, отпадает необходимость нарушать герметичность камеры при смене источника, что дает большой выигрыш во времени, особенно ценный при работе с короткоживущими изотопами). Этим же преимуществом обладают и используемые для целей α-спектроскопии сцинтилляционные счетчики с кристаллами ZnS(Ag) и CsJ(Tl).

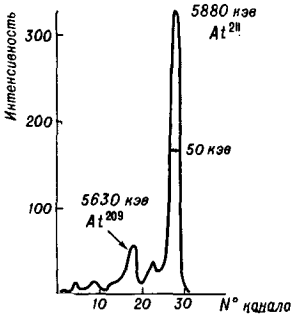


Рис. 1. α-Спектр препарата астатина.

Определение энергии электронов, испускаемых в процессе радиоактивного распада, наиболее точно можно произвести с помощью магнитных и сцинтилляционных спектрометров и пропорциональных счетчиков. Известны также методы, основанные на измерении поглощения электронов в Al, слюде и др. материалах. Однако, как уже указывалось, эти методы применяются все реже. Более совершенный и простой метод сцинтилляционной γ-спектроскопии приложим к исследованиям как изотопов, при распаде к-рых испускается рентгеновское или γ-излучение (такие изотопы встречаются практически наиболее часто), так и любых других изотопов независимо от типа их распада (в том числе и β-активных).

Сцинтилляционный спектрометр состоит из специального вещества — фосфóра (см. *Радиоактивности измерения*), в к-ром радиоактивные излучения вызывают световые вспышки — сцинтилляции, регистрируемые с помощью электронных фотоумножителей (ФЭУ). Интенсивность этих световых вспышек и величина импульса, снимаемого с ФЭУ, пропорциональны энергии, переданной излучением (в частности — γ-квантом) фосфóру. Чаще всего в γ-спектроскопии в качестве сцинтилляторов используют кристаллы CsJ и NaJ. Импульсы с ФЭУ анализируются по величине, причем регистрируется число импульсов каждой величины.

Типичный спектр γ-излучения с нек-рой определенной энергией E_γ изображен на рис. 2. Пик *I* на рисунке соответствует полному поглощению гамма-квантов в сцинтилляторе за счет выбивания фотоэлектронов (т. наз. фотопик). Область *II* соответствует γ-квантам, претерпевшим комптоновское рассеяние на электронах кристалла. Пик *III* (пик обратного рассеяния) отвечает γ-квантам, рассеянным стенками защиты (применяемой для уменьшения фона) и другими деталями прибора. Соотношение между количествами квантов, зарегистрированных в той или другой области спектра, т. е. форма спектра, зависит от материала кристалла, его размеров, расположения препарата относительно кристалла и др. факторов. Для определения энергии γ-излучения спектрометр предварительно градуируют: определяют зависимость между E_γ и положением фотопика, т. е. величиной импульса $V_ф$, соответствующего максимуму фотопика.

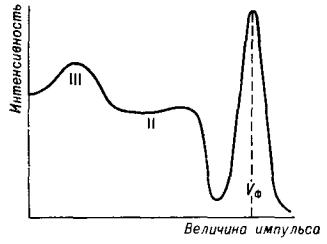


Рис. 2. Гамма-спектр препарата с одной гамма-линией.

Для градуировки применяют ряд изотопов, испускающих γ-кванты преим. одной, хорошо известной энергии (напр., Cs^{137}, $E_\gamma = 662$ *кэв*; Hg^{203}, $E_\gamma = 282$ *кэв*). Для характеристики разрешающей способности кристалла обычно пользуются полушириной линии Cs^{137}, выраженной в процентах по отношению к $V_ф$ на половине высоты фотопика. Обычно эта величина составляет 8—10%.

Важной характеристикой прибора является вероятность регистрации кристаллом γ-квантов различных энергий, в частности вероятность того, что зарегистрированные импульсы попадут в область фотопика (вероятность фотоэлектрич. поглощения). Эти вероятности могут быть рассчитаны или определены экспериментально. Зная их, можно по полному числу зарегистрированных γ-квантов или по числу квантов, зарегистрированных в фотопике, определить число γ-квантов, испущенных препаратом. Зная схему распада изотопа, можно далее рассчитать число распадов в препарате (т. е. абс. активность) соответствующего изотопа. Этот метод применим для определения абс. активности любых изотопов независимо от типа их распада.

Производя съемки спектра в стандартных условиях, можно, наблюдая за изменением интенсивности отдельных фотопиков, определить периоды полураспада изотопов, к-рым принадлежат соответствующие γ-линии.

Очевидно, что сказанное об определении периодов полураспада и об измерении абс. активности препаратов путем наблюдения за интенсивностью отдельных спектральных линий относится не только к γ-спектроскопии, но и ко всем другим видам спектроскопии. Сочетание определения энергии ядерных частиц и наблюдений за изменением активности изотопов резко повышают быстроту, точность и надежность как их идентификации, так и количественных определений. В настоящее время спектрометры различного типа (особенно сцинтилляционные γ-спектрометры) стали стандартной принадлежностью радиохимич. лабораторий. Следует ожидать, что значение методов ядерной спектроскопии в Р. а. будет и далее возрастать.

Лит. см. при ст. *Радиоактивности измерения*.

В. И. Барановский.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ — область физики, посвященная исследованию электромагнитных спектров веществ в диапазоне частот от нескольких герц до $3 \cdot 10^{11}$ *гц*. Наибольшее применение в химии получили методы магнитной Р.: *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР) и *электронный парамагнитный резонанс* (ЭПР). Оба эти метода основаны на эффекте Зеемана (см. *Зеемана явление*). ЯМР открыли в 1946 Блох и Перселл. Ядра многих элементов (H^1, D^2, C^{13}, N^{14}, F^{19} и т. д.) обладают собственными магнитными моментами. При помещении вещества, содержащего такие ядра, в постоянное магнитное поле энергетич. уровни ядер расщепляются на $2I+1$ зеемановских подуровня, отстоящих друг от друга на

$$\Delta E = \frac{\mu}{I} H \qquad (1)$$

где ΔE — разность энергий соседних подуровней, μ — магнитный момент ядра, I — спин ядра, H — напряженность постоянного магнитного поля. В случае ядерного магнитного резонанса на протонах наиболее широко применяющегося в химич. исследованиях, $I = 1/2$, $\mu = 2{,}793$ ядерных магнетонов и при $H = 10000$ *э* $\Delta E \approx 1{,}8 \cdot 10^{-7}$ *эв*. Если, кроме постоянного поля H, подать на образец переменное электромагнитное поле, магнитная составляющая $H_т$ к-рого перпендикулярна направлению поля H, а частота

ν удовлетворяет условию резонанса:

$$h\nu = \Delta E \qquad (2)$$

(где h — постоянная Планка), то переменное электромагнитное поле будет индуцировать переходы между зеемановскими подуровнями. В результате энергия переменного поля будет поглощаться образцом. Для протонов в поле $H=10000$ *э* резонанс наступает при $\nu=42{,}6$ *мггц*, т. е. в семиметровом радиодиапазоне длин волн. Из (1) и (2) получаем общую формулу для положения линии ЯМР:

$$\nu = \mu H / hJ \qquad (3)$$

Из (3) ясно, что для получения спектра ЯМР можно в принципе пользоваться двумя методами: менять частоту ν при фиксированном значении H или менять напряженность постоянного поля H при фиксированном значении ν. В современных спектрометрах ЯМР пользуются вторым способом, так что спектр ЯМР дает интенсивность поглощения радиочастотной мощности образцом в зависимости от напряженности магнитного поля H, в к-ром находится образец.

Для жидкостей линии ЯМР чрезвычайно узки (тысячные доли эрстеда), что позволяет использовать ЯМР для тонкого структурного анализа. Облако валентных электронов, поляризуясь в магнитном поле H, создает в точке магнитного ядра локальное противоположно направленное магнитное поле, т. е. «экранирует» магнитное ядро. Это экранирование приводит к тому, что даже одинаковые ядра (с одинаковым значением μ), неэквивалентные в структурном отношении (напр., протоны в CH_3- и CH_2-группах), находятся в разных локальных полях, и условие резонанса (3) выполняется для них при разных значениях напряженности внешнего магнитного поля H. Смещение линий ЯМР одинаковых ядер в зависимости от их химич. неэквивалентности наз. химическим сдвигом и измеряется относительно какого-либо стандартного вещества, в молекулах к-рого все магнитные ядра структурно неразличимы. В случае протонного резонанса такими эталонными веществами могут служить вода, бензол, циклогексан и т. д. Величина химич. сдвига выражается в единицах безразмерного параметра δ (константа экранирования):

$$\delta = \frac{H_x - H_{эт.}}{H_{эт.}} 10^6 \qquad (4)$$

где H_x и $H_{эт.}$ — положение линий ЯМР при данной частоте ν для исследуемого образца и эталона соответственно. Для того чтобы разрешать линии, мало различающиеся по химич. сдвигу, необходима высокая однородность магнитного поля в объеме образца. Современные спектрометры ЯМР высокого разрешения характеризуются однородностью порядка 10^{-8}—10^{-9}. Величина δ пропорциональна напряженности магнитного поля и, следовательно, частоте, на к-рой работает спектрометр. Поэтому для получения максимального разрешения выгодно работать при максимальных напряженностях магнитного поля (соответственно на высоких частотах). В стандартных современных спектрометрах ЯМР высокого разрешения для протонов $H=15000$ *э* ($\nu=60$ *мгц*) и 25000 *э* ($\nu=100$ *мгц*). В последнее время появились данные о создании спектрометров с $H=50000$ *э* ($\nu=200$ *мгц*), в к-рых магнитом служит соленоид из сверхпроводника. Возможность различать химически неэквивалентные магнитные ядра делает ЯМР мощным методом структурного анализа в органич. химии. Спектры ЯМР становятся обязательной важнейшей характеристикой новых органич. соединений. Твердые тела и вязкие жидкости дают сравнительно широкие линии ЯМР, не позволяющие разрешать химич. сдвиги. В этих случаях анализ формы и ширины линий ЯМР, особенно в зависимости от темп-ры, позволяет получить такие важные характеристики, как степень кристалличности полимера, количество связанного растворителя, исследовать внутренние движения полимерных цепочек и их отдельных звеньев.

ЭПР (открытый в 1944 Е. К. Завойским) отличается от ЯМР только тем, что в случае ЭПР речь идет об ориентации в постоянном магнитном поле не ядерного, а электронного магнитного момента, величина к-рого на три порядка больше. Условие резонанса в этом случае

$$h\nu = g\beta H \qquad (5)$$

где g — фактор спектроскопич. расщепления, наз. обычно g-фактором, а β — магнетон Бора, естественная единица атомного магнетизма. В соответствии с вышесказанным, при напряженностях магнитного поля в несколько тысяч эрстед ЭПР наблюдается на частотах микроволнового диапазона (сантиметровые волны). Спектры ЭПР дают соединения и атомы, обладающие нескомпенсированным электронным магнитным моментом: парамагнитные ионы, свободные радикалы и т. п. Чрезвычайно высокая чувствительность делает ЭПР мощным методом исследования кинетики и механизма разнообразных химич., фотохимич., радиационнохимич. и биохимич. процессов, протекающих с участием свободных радикалов. Анализ формы и положения линий ЭПР дает уникальную информацию о структуре исследуемых соединений.

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) применяется в химии пока значительно меньше методов магнитной Р. Метод ЯКР основан на поглощении радиоволн за счет изменения ориентации электрич. квадрупольных моментов нек-рых ядер (C^{35}, N^{14}, J^{127} и др.) в неоднородных внутримолекулярных электрич. полях, создаваемых валентными электронами. Положение линий ЯКР чрезвычайно сильно зависит от тонких деталей структуры исследуемого вещества, но недостаточная чувствительность метода ограничивает его применение чистыми кристаллами с относительно высоким содержанием атомов, ядра к-рых обладают квадрупольным моментом. В настоящее время разрабатываются импульсные спектрометры ЯКР повышенной чувствительности, применение к-рых, возможно, приведет к широкому распространению метода ЯКР в химич. исследованиях.

Вращательные спектры многих простых молекул попадают в область миллиметровых и сантиметровых волн и изучаются методами Р. Эта область исследования получила название микроволновой газовой спектроскопии. С ее помощью были весьма точно измерены межатомные расстояния, валентные углы и дипольные моменты ряда простых молекул.

Лит.: Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, пер. с англ., М., 1957; Робертс Дж., Ядерный магнитный резонанс, пер. с англ., М., 1961; Инграм Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, пер. с англ., М., 1961; Блюменфельд Л. А., Воеводский Б. Б., Семенов А. Г., Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962.

Л. А. Блюменфельд.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ — специальная лаборатория, снабженная защитными устройствами и дистанционным инструментарием, обеспечивающим биологич. защиту от проникающего γ-излучения, β^-- и α-частиц, а также от радиоактивных аэрозолей и газов. В зависимости от характера активности и количества используемых препаратов Р. л., в соответствии с санитарными правилами работы с радиоактивными веществами, подразделяются на три класса. Р. л. III класса предназначаются для работы с минимальными количествами радиоактивных изотопов, обычно используемыми в качестве радиоактивных индикаторов, позволяющих «метить»

обычные вещества или исследовать поведение элементов в невесомых количествах (см. *Изотопные индикаторы*). Эти Р. л. оборудуются вытяжными шкафами с герметически закрывающимися дверцами, боксами перчаточного типа, защитными экранами из органич. и свинцового стекла. Для защиты тела и рук работающих в лаборатории применяют халат, тапочки, шапочки, резиновые перчатки. В лабораториях III класса полезно иметь санпропускник с душем и комнатой для шкафчиков с чистой и рабочей одеждой. Приточно-вытяжная вентиляция должна обеспечить трехкратный обмен воздуха в час с очисткой его на выбросе фильтрами грубой очистки из стекловолокна и тонковолокнистыми фильтрами (напр., из ткани ФПП).

В Р. л. II класса можно решать широкий круг вопросов, связанных с изучением химии радиоактивных веществ и выделением небольших их количеств, с исследованием физич., медицинских, биологич. и др. процессов, а также с переработкой отдельных циклотронных мишеней. В Р. л. II класса должны быть созданы условия для безопасной работы с весовыми количествами ряда радиоактивных изотопов, для чего они оборудуются защитными герметич. боксами различных типов. Эти лаборатории располагают по возможности в отдельном здании или в крыле здания, не связанном с остальными рабочими помещениями. Вход и выход в подобную лабораторию устраивают через санпропускник с душем и помещением для смены личного белья на спецодежду. На выходе из лаборатории устанавливается дозиметрич. пост для предотвращения выхода людей, загрязненных радиоактивными веществами, и выноса «зараженных» предметов. Группа дозиметрич. службы контролирует чистоту рабочих мест и всех поверхностей лаборатории, а также общий уровень радиации в рабочем помещении, на рабочем месте, концентрацию радиоактивных веществ в воздухе и количество ионизирующего излучения, воздействующего на работающих в лаборатории. Воздухообмен в Р. л. II класса должен быть пятикратным с двойной очисткой на выбросе с помощью фильтров типа ФПП-15 и ФП-25. Поступающий в лабораторию воздух подвергается также очистке от пыли для предотвращения возникновения *радиоактивных аэрозолей*.

Р. л. I класса (*т. н.* горячие лаборатории) позволяют выполнять работы со значительными количествами радиоактивных веществ, напр. растворение и переработку облученных на циклотронах мишеней, урановых и плутониевых образцов, подвергающихся облучению нейтронами в котле, и т. п. (подробнее см. в ст. *Горячая лаборатория*). Для Р. л. I класса характерна зональная планировка, обычно включающая три зоны: горячую лабораторию, в к-рой производится разделка, первичная переработка и выделение отдельных радиоактивных препаратов; полугорячую лабораторию (II класса) для изучения препаратов, выделенных в камерах лаборатории I класса; и, наконец, лабораторию III класса для препаративных работ и работ с индикаторными количествами радиоизотопов. Радиоактивные препараты из зоны в зону (или из камеры в камеру) подают транспортером или передвижными электрич. талями, способными вертикально поднимать и опускать груз, а также горизонтально перемещать его по однорельсовому пути. Зональную планировку полезно проводить и в лабораториях II и III классов, что обычно обеспечивается расположением боксов и вытяжных шкафов цепочкой и связью между ними через шлюзы.

Лабораторные столы для радиохимич. работ изготавливают из металла или пластмасс, окрашенных светлой кислотоупорной краской. Для предотвращения разлива радиоактивных жидкостей все работы с радиоактивными препаратами ведутся на поддонах из нержавеющей стали или винипласта. Вытяжные шкафы для радиохимич. работ с легколетучими и эманирующими препаратами полностью герметичны, изготовлены из нержавеющей стали, снабжены подъемной передней стенкой из органич. стекла и резиновыми перчатками с длинными рукавами. Шкафы оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией с двухступенчатой фильтрацией как поступающего, так и удаляемого воздуха. В шкафах предусмотрена возможность внутренней дезактивации и имеются контейнеры для сбора твердых и жидких радиоактивных отходов.

Значительная часть радиохимич. работ выполняется в различного рода боксах, к-рые представляют собой герметич. шкафы, оборудованные резиновыми перчатками или простейшими манипуляторами шпагового типа. Перчаточные боксы предназначаются для работы с α- и β-препаратами; более тяжелые боксы, снабженные манипуляторами, позволяют работать с γ-препаратами различной активности в зависимости от защиты. Боксы делают сварными из углеродистой или нержавеющей стали, внутри и снаружи их покрывают кислотоупорной краской; часто внутренние поверхности боксов для предохранения их от загрязнений футеруют хлорвиниловыми листами. Монтажные дверцы боксов обычно выносятся на заднюю стенку. На боковых поверхностях боксов расположены штуцера для подключения к лабораторным коммуникациям (газ, вакуум, вода и т. п.). Работы с высокоактивными препаратами проводятся в горячих камерах, представляющих собой капитальное сооружение, полностью изолированное от помещения, где находится оператор. Обычно горячие камеры располагают в технологич. цепочку, связанную общностью исследовательских задач. Технологич. оборудование и приборы сменяются в горячих камерах обычно через монтажные дверцы, вынесенные в т. н. ремонтную зону — помещение, куда ограничен доступ персонала во избежание выноса радиоактивных загрязнений в рабочие помещения. Все управление процессами в камерах проводится с помощью копирующих манипуляторов из специально оборудованной операторской.

Условия работы с радиоактивными веществами требуют поддержания в радиохимич. лабораториях высокой чистоты. Поэтому одним из серьезных вопросов является разработка способов тщательной и эффективной уборки рабочих площадей и их дезактивации. Ежедневная влажная уборка и ежемесячное полное мытье лаборатории являются обязательными. Для удобства уборки помещений стены на высоту не менее 2 *м* от пола покрывают масляной краской, пол застилают линолеумом или пластикатом. Дезактивация проводится при загрязнении рабочих поверхностей активностью, и ее характер определяется агрегатным состоянием и свойствами загрязняющего элемента. При работе Р. л. образуется значительное количество радиоактивных отходов как в твердом, так и в жидком виде. Собранные в специальные контейнеры-сборники, отходы вывозятся для захоронения в специально оборудованные могильники. В случае же чрезвычайно больших разведений возможен слив жидких отходов в канализацию.

Лит.: Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений, М., 1960; Маргулис У. Я., Защита от действия проникающей радиации, М., 1961; Горячие лаборатории и их оборудование. Материалы VI Американской конференции, пер. с англ., М., 1960; Лоханин Т. Н., Синицын В. И., Штань А. С., Защитное оборудование и приспособления для работы с радиоактивными веществами. [Справочник], М., 1961; Современное оборудование для работы с радиоактивными изотопами. Сб. материалов, М., 1958; Злобинский Б. М., Безопасность работ с радиоактивными веществами, 2 изд., М., 1961; Ключин С. А., Лоханин Г. Н., Середин Ю. В., Вентиляция лабораторий для работы

с радиоактивными веществами, М., 1961 (Передовой научно-техн. и произв. опыт, вып. 20, тема 21, № Р—61—183/20, ИИТЭИН); Реформатский И. А., Лаборатории для работ с радиоактивными веществами, М., 1963; Шихов В. Н., Техника безопасности при работе с радиоактивными веществами, М.— Свердловск, 1962. *М. К. Никитин.*

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА — отсутствие посторонних радиоактивных веществ (радиоактивных загрязнений) в радиоактивном препарате. Полное устранение всяких радиоактивных загрязнений редко достигается на практике. Поэтому обычно препарат считается радиохимически чистым, если радиоактивные загрязнения не мешают измерению активности основных изотопов препарата и не производят радиационного воздействия, мешающего нормальному течению изучаемых процессов. В качестве показателя Р. ч. может быть использовано отношение активностей основных изотопов препарата и радиоактивных загрязнений. Вопрос о том, может ли препарат считаться радиохимически чистым, должен решаться в зависимости от конкретных условий (напр., от соотношения периодов полураспада изотопов препарата и радиоактивных загрязнений, от типа их распада и т. д.). Обычно радиохимически чистыми считаются препараты, в к-рых активность загрязнений не превосходит 10^{-3}—10^{-1} % активности препарата. Р. ч. достигается как путем радиохимич. очистки радиоактивных препаратов, так и путем соответствующей подготовки облучаемого материала (очистка его от возможных активируемых примесей, применение обогащенных изотопов и т. д.).

Понятие «Р. ч.» отличается от понятия «химич. чистота». Препарат, радиохимически чистый, может содержать нерадиоактивные примеси. В то же время химически чистые (с обычной точки зрения) вещества могут содержать невесомые микропримеси радиоактивных веществ, обладающих значительной активностью. *В. И. Барановский.*

РАДИОХИМИЯ — область химии, занимающаяся изучением химич. свойств радиоактивных веществ, разработкой способов их выделения, концентрирования и очистки и изучением их поведения при ядерных превращениях. Наименование «Р.» для обозначения новой области химии было впервые предложено Камероном (1910). В своем развитии Р. прошла ряд этапов, характеризующихся расширением объектов исследования,— от природных радиоактивных элементов до радиоактивных изотопов практически всех известных элементов.

Первый этап развития Р., начавшийся в 1898, когда Пьер и Мария Кюри открыли и выделили из природных материалов первые радиоактивные элементы — полоний, а вслед за ним и радий, носил аналитич. и препаративный характер. Это объяснялось необходимостью разработки методов обнаружения естественных радиоэлементов — их выделения и концентрирования до удобного в использовании вида. Следующий этап характеризовался изучением и установлением закономерностей химич. поведения естественных (короткоживущих) радиоактивных элементов. В связи с этим особое внимание обращалось на те элементы, к-рые могли обнаруживаться только по их радиоактивности и к-рые присутствовали в исследуемых системах в ничтожных количествах. Работами К. Фаянса, Ф. Панета, В. Г. Хлопина, О. Гана и др. были установлены основные законы распределения радиоактивных микрокомпонентов между жидкой и твердой фазами при сокристаллизации, адсорбции, электролизе и т. д. в практически важных для Р. системах. Проведение подобных исследований стимулировало разработку методов выделения природных радиоэлементов. В частности, теоретич. работы Хлопина по распределению радиоактивных изотопов между твердой и жидкой фазами, проведенные в СССР, привели к созданию отечественной радиевой промышленности.

Третий этап развития Р. начался в 1934, когда Ирен и Фредерик Жолио-Кюри впервые получили искусственные радиоактивные изотопы. Это открытие чрезвычайно расширило число элементов, доступных исследованию радиохимич. методами, распространив область их применимости на радиоактивные изотопы практически всех известных химич. элементов. Широкое применение нашел метод радиоактивных индикаторов, предложенный ранее Г. Хевеши и Ф. Панетом (1926). Возникла новая область Р.— изучение продуктов ядерных реакций и химич. последствий радиоактивных превращений. Четвертый этап может быть назван этапом технологии искусственных изотопов. Его начало относится к 1944, когда в промышленном масштабе была осуществлена цепная реакция деления, открытая ранее радиохимиками О. Ганом и Ф. Штрассманом (1939). Радиохимич. методы позволили изучить ядерные реакции, происходящие в реакторе, и разработать методы концентрирования и получения в чистом виде многих продуктов облучения ядерного горючего, в частности трансурановых элементов. В ряде стран — США, СССР, Англии, Франции—были разработаны методы промышленного радиохимич. произ-ва искусственных радиоактивных изотопов, в т. ч. наиболее важного из них — изотопа плутония с массовым числом 239. Путем облучения в реакторах стали получать радиоактивные изотопы многих элементов — тритий, кобальт-60 и пр. Большие перспективы открылись перед хемоядерным синтезом — методом непосредственного химич. воздействия ядерных частиц и осколков деления на вещество.

Наконец, последний период, начавшийся в 50-х гг., характеризуется развитием экспрессных методов анализа и выделения короткоживущих изотопов, получающихся в основном на ускорителях ядерных частиц с целью синтезирования новых атомных ядер. При этом широкое распространение нашли экстракционные, хроматографич. и высокотемпературные методы выделения радиоэлементов без носителя, т. е. без специально вводимых стабильных изотопов этих элементов, а также такие специфич. радиохимич. приемы, как улавливание ядер отдачи и идентификация по радиоактивным дочерним продуктам. Можно ожидать, что в недалеком будущем появятся новые методы изучения химич. свойств крайне нестабильных образований типа тяжелых ядер с периодами полураспада порядка секунд и долей секунд, и даже систем типа мезоатомов, возникающих при захвате мезонов на стабильные боровские орбиты с образованием своего рода мезонной оболочки, аналогичной обычной электронной оболочке атома.

Соответственно этапам развития менялось и содержание понятия «Р.». Если сначала в основу определения Р. обычно ставилась методика (измерение радиоактивности), то в последнее время большинство авторов в основу определения кладет предмет исследования (радиоактивное вещество). Необходимо, однако, отметить, что специалисты-радиохимики до сих пор дают различные и в нек-рой мере противоречивые определения предмета Р.; это указывает на сложность данного понятия и в какой-то мере обусловлено взаимопроникновением Р. и смежных наук. В современной Р. могут быть выделены след. разделы: общая Р.; химия отдельных радиоэлементов; химия процессов, сопровождающих радиоактивные превращения; прикладная Р. К общей Р. относятся разделы: 1) установление форм нахождения радиоактивных элементов и изотопов в различных средах; 2) исследование свойств элементов при малых «радиохимических» концентрациях; 3) изучение процессов распределения

радиоактивных веществ между соприкасающимися фазами. Поскольку специфическим для Р. является определение радиоактивных изотопов элементов по их излучению, то изучение поведения стабильных изотопов этих элементов, как и изучение поведения радиоактивных изотопов методами обычной химии, не относится, собственно говоря, к области Р.

Химия отдельных радиоэлементов также имеет своей особенностью идентификацию изотопов по радиоактивности. Поэтому эта область Р. касается изучения только элементов, не имеющих стабильных и долгоживущих изотопов, во всяком случае, на данном этапе исследования. К элементам, изучавшимся методами Р., относятся, напр., астатин, технеций, полоний, франций, радий, актиний, протактиний, трансурановые элементы. После того, как нек-рые из этих элементов были получены в весовых количествах, стало возможным их изучение и нерадиохимич. методами. Химия процессов, сопровождающих радиоактивные превращения, ставит перед собой след. задачи: 1) изучение продуктов различных ядерных превращений и ядерных реакций; 2) изучение химич. изменений, вызываемых ядерными реакциями и радиоактивными превращениями; 3) определение форм стабилизации изотопов, возникающих при ядерных реакциях и превращениях. Эти задачи являются специфическими для Р. и решаются лишь путем наблюдения за радиоактивностью продуктов превращений.

Прикладная Р. рассматривает след. вопросы: 1) разработка и применение методов выделения, концентрирования и очистки радиоактивных изотопов; 2) получение соединений и препаратов радиоактивных элементов и изотопов; 3) применение радиоактивных изотопов — «меченых атомов» — для изучения химич. процессов и строения химич. соединений. Исключительно важную роль в прикладной Р. играет технология искусственных и естественных радиоактивных изотопов, как, напр., произ-во тория, урана, радия, протактиния из природных руд и урана-233, плутония и осколочных элементов из облученных материалов. Очень важное значение имеет также приготовление мишеней для облучения и физич. измерений, источников излучений и пр.

Радиохимич. методы нашли широкое применение при исследовании закономерностей, изучаемых другими химич. дисциплинами — коллоидной химией, термодинамикой, химич. кинетикой и пр. Методич. особенностью Р. является определение элементов и изотопов по их радиоактивному излучению или по продуктам ядерных превращений. Это позволяет не только простым способом определять количество того или иного изотопа в исследуемом веществе, но часто и выполнять изотопный и элементный анализы смеси, пользуясь различием радиоактивных свойств отдельных изотопов. Поэтому радиометрич. методы играют очень большую роль в Р. Идентификацию и определение изотопов производят измерением активностей всех типов радиоактивных излучений — альфа-, бета-частиц, гамма-квантов, электронов конверсии, осколков деления. Наибольшее распространение получили счетчики радиоактивных излучений, хотя в отдельных случаях используются калориметры, радиометры и прочие приборы интегрального типа, а также специальные ядерные фотоэмульсии, регистрирующие проходящие заряженные частицы (см. *Радиография*).

Идентификация отдельных изотопов в смеси производится путем ядерного спектрального анализа, т. е. изучения распределения по энергиям испускаемых частиц или квантов. При этом для альфа-спектрометрии используются ионизационные камеры и полупроводниковые счетчики, для гамма-спектрометрии — сцинтилляторы различных типов и полупроводниковые детекторы. Методы счета альфа-, бета-частиц и осколков деления и их анализа по энергиям предъявляют высокие требования к качеству слоя изучаемого вещества, содержащего радиоактивный изотоп, для обеспечения 100%-ной эффективности счета и необходимого разрешения. Однако в Р. развиты и приемы жидкостного счета альфа-, бета-частиц из объема или с поверхностного слоя жидкости или твердого вещества, дающие относительные значения активности, а при соответствующей калибровке — позволяющие перейти к абсолютным активностям (см. *Радиоактивности измерения*).

Характерной особенностью Р. является возможность изучения веществ при сверхмалых концентрациях, когда все другие методы уступают радиометрическим по чувствительности, избирательности и простоте. В настоящее время известно более 1500 радиоактивных изотопов, поэтому для подавляющего большинства элементов можно подобрать удобные изотопы, позволяющие обнаруживать их в очень малых количествах. Использование изотопа с периодом полураспада 1 час при уд. активности образца 100 распадов в минуту в 1 *см*^{3}, что обычно даже для массовых стандартных операций позволяет работать при концентрациях элемента порядка 10^{-17} *моль/л* (без учета загрязнений). В случае получения и исследования нек-рых изотопов, напр. менделевия или 102-го элемента, работа велась с единичными атомами или сотнями атомов элемента; тем не менее были изучены не только ядерные, но и нек-рые химич. их свойства.

Использование очень разб. р-ров радиоактивных элементов в большой мере расширяет область применимости радиохимич. методов. Для физико-химич. исследований большое значение имеет то, что термодинамич. идеальность является одним из свойств разб. р-ров. При распределении микроколичеств изотопов между фазами макросостав фаз практически не меняется, именно поэтому радиохимич. методы находят широкое применение в термодинамич. исследованиях. В частности, закон изоморфного соосаждения радиоактивного элемента, сформулированный В. Г. Хлопиным (1924) для распределения микрокомпонента между жидкой и твердой фазами, находящимися в термодинамич. равновесии, является частным случаем более общего закона Нернста о распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами. Сюда же относятся и законы распределения радиоактивных веществ между двумя жидкими или между газовой и конденсированными фазами. Экспериментальные исследования с микроколичествами вещества имеют свою специфику. Исключительно важное значение приобретают процессы адсорбции микрокомпонента на примесях с образованием псевдоколлоидов, изменение окислительно-восстановительных потенциалов, присутствие изотопных примесей и пр.

Радиохимич. методы позволяют изучать физико-химич. свойства элементов и их соединений в широком диапазоне концентраций, от ультрамалых до максимальных, а также проводить концентрирование радиоактивных изотопов в очень высокой степени, переходя (непрерывно) от состояния крайнего разбавления к весовым количествам чистых соединений радиоактивных элементов. Процесс концентрирования представляет большой теоретич. интерес, т. к. позволяет изучить термодинамику распределения при переходе от микро- к макроконцентрациям вещества. На процессах концентрирования и построен ряд радиохимич. производств — получение радия, актиния, протактиния и пр. из руд, произ-во плутония из облученного урана, получение трансплутониевых элементов, получение отдельных осколочных элементов из отходов атомной пром-сти.

Процессы радиохимич. производств включают в себя разнообразные методы соосаждения и осаждения, экстракции, хроматографии, возгонки и поглощения из газовой фазы, электрохимич. выделения. Следует отметить, наконец, возможность радиохимич. изучения очень редких актов химич. и ядерных превращений при радиоактивном распаде или при ядерных реакциях, недоступных наблюдению другими способами. Напр., изменение химич. состояния изотопа, претерпевшего ядерное превращение или взаимодействие, может быть зафиксировано, как правило, лишь методами Р. Большой теоретич. и практич. интерес имеет изучение форм стабилизации радиоактивных изотопов, испытавших радиоактивный распад или ядерное взаимодействие с частицами различных видов.

Развитие и широкое распространение радиохимич. исследований и производств стимулировали создание специфич. методов работы и защитной техники. Такие процессы, как экстракция и ионный обмен, нашли применение, в первую очередь, как средства проведения радиохимич. исследований. Это связано, прежде всего, с высокой избирательностью и отсутствием необходимости образования самостоятельной фазы извлекаемого вещества. Однако не последнюю роль в развитии экстракции и хроматографии сыграла также возможность автоматизации этих процессов, что особенно важно при работах с радиоактивными веществами, излучение к-рых опасно для здоровья человека. Вопросы защитной техники в радиохимич. работах приобрели в настоящее время первостепенное значение. Допускается работа без особых мер предосторожности с радиоактивными изотопами в количестве не более 0,1 *мккюри* для особо опасных изотопов (Sr^{90}, Pu^{239} и пр.) или 100 *мккюри* для наименее опасных (H^3, C^{14}, La^{141}, Pr^{144} и пр.). При радиохимич. работах с веществами в количестве от 0,01 до 10 *мккюри* для особо опасных изотопов работы должны проводиться в специально оборудованных помещениях, а в количестве более 100 *мккюри* — в камерах и боксах с ремонтной зоной. Во всех случаях предельно-допустимое содержание особо опасных изотопов в воздухе радиохимич. лабораторий и цехов не должно превышать $5 \cdot 10^{-15}$ *кюри/л*, а внешнее гамма-облучение человека — не более 100 *мбэр/неделю*. С целью обеспечения безопасности радиохимич. работ создана защитная техника, включающая боксы для защиты от внешнего облучения и камеры для избежания загрязнения воздуха, дистанционный инструмент для уменьшения локального облучения рук и всего тела и индивидуальные средства защиты при работах в загрязненных помещениях и ремонтных зонах.

В прошедшие годы радиохимич. исследования получили особенно широкое распространение. На границах смежных наук выделились в самостоятельные дисциплины такие разделы Р., как ядерная химия, радиационная химия, радиобиология и пр.

Лит.: Хлопин В. Г., Избранные труды, М.—Л., 1957; Никитин Б. А., Избранные труды, М.—Л., 1956; Старик И. Е., Основы радиохимии, М.—Л., 1959; Хан О., Прикладная радиохимия, Л.—М., 1947; Брода Э., Современное состояние радиохимии, М., 1952; Гайсинский М., Ядерная химия и ее приложения, пер. с франц., М., 1961; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], Л., 1960; Вдовенко В. М., Химия урана и трансурановых элементов, М.—Л., 1960; 35 лет Радиевого института им. В. Г. Хлопина АН СССР, Л., 1957; Зайцева Л. Л., Фигуровский Н. А., Исследования явлений радиоактивности в дореволюционной России, М., 1961; Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Введение в радиохимию, пер. с англ., М., 1952; Использование радиоактивности при химических исследованиях, под ред. А. Валя и Н. Боннера, пер. с англ., М., 1954; Радиохимия. Сб. статей, под ред. В. И. Спицына, [М.], 1952; Атомная энергия. Краткая энциклопедия, под ред. В. С. Емельянова, М., 1958; Сборник практических работ по радиохимии [под ред. И. Е. Старика, А. Н. Мурина, А. П. Ратнера], Л., 1956; Семенов Ан. Н. [и др.], Практическое руководство по радиохимии, т. 1—2, М., 1956—61; Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений, М., 1960. *А. Н. Мурин, А. С. Кривохатский.*

РАДОН (Radon) Rn — радиоактивный химич. элемент нулевой группы периодич. системы Менделеева; п. н. 86. Название элементу дано по наиболее долгоживущему изотопу Rn^{222} ($T_{1/2}$ = 3,8229 дня), образующемуся в результате α-распада изотопа радия Ra^{226}. Изотоп Rn^{222} открыт в 1900 Ф. Дорном. В том же году Э. Резерфорд указал на существование другого изотопа радона Rn^{220} ($T_{1/2}$ = 54,5 сек.) — торона (Tn), являющегося членом радиоактивного семейства тория. В настоящее время известно 19 изотопов Р. с массовыми числами 204 и 206—224 (см. цветную вклейку в статье *Изотопы*). Три изотопа Р. (Rn, Tn и актинон An) являются короткоживущими членами трех природных *радиоактивных рядов* и присутствуют в воздухе, воде и почве. В 1 $м^3$ воздуха при нормальных условиях содержится $7 \cdot 10^{-6}$ *г* Р. Содержание Р. в атмосфере оценивается величиной порядка $7 \cdot 10^{-17}$ вес. %. Легкие изотопы Р. (Rn^{208}—Rn^{212}) образуются при бомбардировке ториевой мишени частицами высокой энергии или по реакциям типа Au^{197} (N^{14}, xn), где x—число нейтронов (обычно больше трех). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (*барн/атом*): Rn^{222} 0,72 ± 0,07, Rn^{220} 0,2.

Физические и химические свойства. При комнатной темп-ре Р. — газ, состоящий из одноатомных молекул. Спектр Р. аналогичен спектру ксенона и др. элементов нулевой группы. Строение электронной оболочки атома Р. $6s^2 6p^6$; ковалентный радиус 2,14 Å; энергия ионизации $Rn^0 \rightarrow Rn^+$ 10,746 *эв*. Плотность газа 9,73 *г/л*, жидкого 4,4 *г/см*^{3} (при —62°), твердого 4 *г/см*^{3}. Т. пл. —71°, т. кип. —62°; критич. давление и темп-ра соответственно равны 104,4° и 62,4 *атм*; теплота сублимации 4850 *кал/г-атом*. На холодных поверхностях Р. легко конденсируется в бесцветную фосфоресцирующую жидкость. Твердый Р. светится бриллиантово-голубым светом. В 1 объеме воды при 0° растворяется 0,507 объемов Р., в органич. растворителях растворимость Р. значительно выше. Растворимость Р. в спиртах и жирных к-тах возрастает с увеличением их молекулярных весов.

Химич. свойства Р. определяются его положением в группе инертных газов. По аналогии с ксеноном Р. дает молекулярные соединения определенного состава, в образовании к-рых значительную роль играют силы Ван-дер-Ваальса. Эти соединения отвечают формулам $Rn \cdot 2C_6H_5OH$, $Rn \cdot 2CH_3C_6H_5$, $Rn \cdot 6H_2O$ (получены Б. А. Никитиным). Из них первые два изоморфны аналогичным соединениям сероводорода. Последнее — гексагидрат Р. изоморфно $SO_2 \cdot 6H_2O$. В настоящее время эти вещества относят к группе клатратных соединений или *соединений включения*. На использовании изоморфизма основан метод количественного выделения Р. из смеси с другими благородными газами. Кроме того, исходя из общей устойчивости галогенидов благородных газов, должны быть устойчивыми нек-рые галогениды Р.: RnF_2, RnF_4, RnF_6 и $RnCl_4$. И действительно, при смешении Р. с фтором было идентифицировано малолетучее соединение Р. с фтором (по-видимому, смесь фторидов). Если подвергать фторированию смесь Р. и ксенона, то фториды ксенона сублимируются при 50°, а фториды Р. остаются до 250°. Полученное соединение Р. с фтором восстанавливается водородом при 500°, давая элементарный Р.

Получение и аналитическое определение. Р. получают обычно из солей *радия*. В равновесии с 1 *г* радия при 0° и 760 *мм рт. ст.* находится 0,66 *мм*^{3} Р. Образующаяся при этом газовая смесь (в к-рой Р. составляет 1 : 500000) содержит также гелий, гремучую смесь (продукт действия радиоактивного препарата на воду), пары воды, CO_2 и углеводороды (про-

дукты разложения вакуумной смазки). Техника получения и дальнейшей очистки Р. должна включать строгие меры предосторожности, исключающие утечку газа: несмотря на свою химич. инертность, Р. является одним из наиболее токсичных и опасных ядов, что обусловлено его радиоактивными свойствами. Методы очистки Р. от примесей основаны на его химич. инертности. Кислород и большая часть водорода удаляются из газовой смеси пропусканием ее над медью или окисью меди при повышенной темп-ре. Пары органич. веществ окисляются при прохождении газов над нагретым бихроматом свинца, а пары воды поглощаются фосфорным ангидридом. CO_2 и пары кислот удаляются щелочью, после чего Р. замораживается жидким азотом, а гелий и водород откачиваются. Удобный метод очистки Р. основан на связывании примесей барием. Он заключается в следующем: в откачанный колокол вводится газовая смесь, содержащая Р.; в колоколе между электродами находится 0,5 *г* металлич. бария. После введения Р. в колокол барий нагревают до его испарения. При этом вода, CO_2 и нек-рые др. примеси связываются барием, а Р. вымораживается в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Очищенный Р. собирается либо в капилляре, либо на охлажденных металлич. поверхностях.

Определение изотопов Р., находящихся в естественных *радиоактивных рядах*, производится с большой чувствительностью по α-излучению, испускаемому ими самими и их короткоживущими продуктами радиоактивного распада. Применение специальных камер для определения ионизации, вызываемой измеряемым радиоактивным газом, дает возможность наиболее полно использовать его α-излучение. Ионизационная камера с определяемым Р. для измерения его радиоактивности присоединяется к высокочувствительному электрометру. Радиоактивность короткоживущих изотопов Р. (Tn, An) измеряют при непрерывном продувании воздуха через источник эманации (так часто называют радиоактивные газы, образующиеся при α-распаде изотопов радия в естественных рядах) и ионизационную камеру. Наиболее перспективным методом измерения малых количеств Р. является α-сцинтилляционный метод. Эманационный сцинтилляционный счетчик представляет собой фотоэлектронный умножитель, к к-рому с помощью оптич. ввода присоединена спец. камера для измерения эманации (см. *Радиометрический анализ*).

Применение. Р. находит широкое применение в медицине, напр., для радоновых ванн, т. е. ванн из воды естественных источников, содержащих Р., или воды, искусственно насыщенной Р. Эти ванны используются при лечении ряда заболеваний, связанных с обменом веществ, при заболеваниях суставов и периферич. нервной системы и т. д. Способность Р. адсорбироваться на металлич. поверхностях и не диффундировать вглубь позволяет использовать его для определения поверхности металлич. предметов. В последнее время Р. находит широкое применение при поисках в природе радиоактивных элементов.

Лит.: Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], М., 1960; Никитин Б. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1940, № 1; Бэгнал К., Химия редких радиоактивных элементов, пер. с англ., М., 1960; Ленин С. С., Шашкина Н. Н., Шашкин В. Л., Атомная энергия, 1962, 12, вып. 5; Bartlett N., Amer. Scientist, 1963, № 1, 114. См. также лит. при ст. *Инертные газы*.

М. А. Торопова.

РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО — вещества, применяемые в ракетных двигателях как источник энергии и рабочего тела для создания реактивной силы тяги. Основным показателем Р. т., характеризующим его энергетич. свойства, является теплота сгорания или теплопроизводительность — количество тепла в *ккал*, выделяющегося при сгорании 1 *кг* топлива. Экономичность работы ракетного двигателя на различном топливе оценивается уд. тягой, или уд. импульсом $R_{уд.} \approx 0{,}1\ U_э$ *кГ·сек/кг*, где $U_э$ — эффективная скорость истечения газообразных продуктов сгорания топлива через сопло двигателя. $R_{уд.}$ показывает, какую тягу может развивать ракетный двигатель при сгорании в нем 1 *кг* топлива в 1 *сек*. Чем больше удельная тяга, тем двигатель меньше расходует топлива, тем лучше топливо. По агрегатному состоянию Р. т. делят на твердые (*пороха*) и жидкие. Соответственно и ракетные двигатели подразделяют на пороховые и жидкостные.

В ракетных двигателях твердые топлива применялись значительно раньше жидких. Первым твердым топливом, издавна применявшимся в простейших ракетах (фейерверочных, сигнальных, зажигательных и др.), был черный прессованный порох. В современных пороховых ракетных двигателях применяют гл. обр. пороха на основе *нитроцеллюлозы* (см. *Баллиститы*) и смесевые, или гетерогенные, пороха.

Смесевые твердые топлива представляют собой механич. смесь горючего вещества с окислителем. В качестве горючего обычно применяют смолы, напр. эпоксидные, полиуретановые или полиэфирные, асфальты, синтетич. каучуки, играющие одновременно роль цементатора (связки). В качестве окислителей применяют соединения, содержащие в своем составе большое количество кислорода (перхлорат аммония NH_4ClO_4, перхлорат калия $KClO_4$ и др.). Окислитель смешивают с горючим и добавками (стабилизаторами, катализаторами, порошкообразными металлами с высокой теплотой сгорания и др.) и из смеси готовят шашки или блоки необходимой величины. Напр., топливо американской ракеты «Поларис» состоит из полиуретановой смолы и перхлората аммония с добавкой до 10% алюминиевого порошка. Смесевые пороха как Р. т. лучше баллиститных: из них легче готовить заряды больших размеров, у них больше теплота сгорания и уд. тяга двигателя, скорость горения меньше зависит от темп-ры и давления в камере двигателя. Уд. тяга ракетных двигателей, работающих на твердых топливах, составляет 180—240 *кГ·сек/кг*.

К преимуществам пороха как твердого Р. т. относятся: большая плотность (1,50—1,65 *г/см*^{3}), простота снаряжения двигателя пороховым зарядом (камера сгорания является местом хранения порохового заряда), возможность длительного хранения ракеты в снаряженном состоянии в постоянной готовности к применению. Существенный недостаток твердых Р. т. — малая теплота сгорания (800—1300 *ккал/кг*), неустойчивость горения при малых давлениях в камере. Управлять процессом сгорания топлива и регулировать тягу таких двигателей трудно.

В 1903 К. Э. Циолковский предложил применять в ракетных двигателях жидкие топлива, имеющие значительно большую теплоту сгорания. Это позволило увеличить силу тяги, скорость, высоту и дальность полета летательных аппаратов.

К преимуществам жидких топлив перед твердыми относятся также возможность регулирования процесса сгорания, давления в камере и тяги двигателя посредством изменения расхода топлива, возможность многократных запусков и остановок двигателя.

Известно большое число жидких веществ, пригодных для сжигания в камере ракетного двигателя, однако только сравнительно немногие из них получили практич. применение. Это объясняется высокими требованиями, предъявляемыми к топливам. Важнейшими из этих требований являются: большая теплота сгорания, возможно бо́льшая плотность, низкая темпера замерзания, небольшая вязкость, малая агрессивность по отношению к конструкционным материалам, стабильность при хранении и транспортировке и безопасность в обращении. Кроме того, скорость горе-

ния топлива должна быть достаточно большая, а сам процесс сгорания устойчивым (без пульсаций или детонации). Период задержки воспламенения (промежуток времени от момента поджигания топлива до его воспламенения) должен быть небольшим. Темп-ра воспламенения топлива должна быть возможно более низкой. Так как в современных ракетных двигателях топливо одновременно используется для охлаждения стенок камеры сгорания, то теплоемкость, теплопроводность, скрытая теплота испарения и темп-ра кипения топлива должны быть достаточно большими; кроме того, оно должно быть термически стойким (не образовывать твердых отложений на горячих стенках камеры). Практически выбирают топлива, способные для заданных условий работы дать наилучшие результаты.

Жидкие ракетные топлива делят на однокомпонентные и двухкомпонентные (под компонентами топлива подразумевают каждое из веществ, раздельно подводимых в камеру сгорания).

К однокомпонентным относятся топлива, к-рые при сгорании не нуждаются в подаче окислителя извне. В этот класс топлив входят (см. табл. 1): вещества, молекулы к-рых содержат горючие элементы и необходимый для горения кислород (напр., метилнитрат, этилнитрат, изопропилнитрат, нитрометан, нитроэтан и др.); р-ры горючих и окислителей, не взаимодействующие друг с другом при обычных темп-рах (смеси перекиси водорода, этилового спирта и воды; четырехокиси азота и бензола); соединения, выделяющие при своем распаде большое количество тепла и газообразных продуктов без участия окислителя (перекись водорода, гидразин, окись этилена).

Таблица 1. Физико-химические свойства нек-рых ракетных топлив и их компонентов

Наименование	Плотность при 20°, *г/см³*	Т. кип., °С	Т. пл., °С
Окислители			
Кислород	1,14[а]	—183	—219
Азотная кислота	1,52[б]	86	— 41,6
Четырехокись азота	1,46[б]	21	— 11,3
Перекись водорода	1,44	150	— 2
Фтор	1,51[а]	—188	—220
Озон	1,46[а]	—112	—193 [в]
Тетранитрометан	1,64	125	13,9
Хлорная кислота	1,77	110	—112
Горючие			
Керосин	0,78—0,85	180—320	— 50
Этиловый спирт	0,79	78	—115
Метиловый спирт	0,79	65	— 98
Анилин	1,02	184	— 6
Ксилидин	0,98	216	— 54
Триэтиламин	0,73	90	—115
Диметилгидразин	0,80	63	— 58
Аммиак	0,68[а]	—33	— 78
Водород	0,07[а]	—253	—259
Однокомпонентные топлива			
Метилнитрат	1,21	64	— 83
Изопропилнитрат	1,02	102	— 60
Нитрометан	1,14	101	— 29
Окись этилена	0,88	13	—111

[а] При темп-ре кипения. [б] При 15°. [в] Способен к переохлаждению (см. Озон).

Применение однокомпонентных топлив упрощает конструкцию топливной системы и уменьшает вес двигателя, однако взрывоопасность и сравнительно низкая теплота сгорания (470—1100 *ккал/кг*) этих топлив ограничивают их применение. Наибольшее распространение как однокомпонентное топливо получила перекись водорода. При разложении 1 *кг* 100%-ной H_2O_2 выделяется 690 *ккал* тепла, а продукты распада (вода и кислород) нагреваются до 470°. Для ускорения разложения перекиси водорода применяют катализаторы $NaMnO_4$, MnO_2 и др.

Двухкомпонентные топлива состоят из горючего и окислителя, раздельно подаваемых в камеру сгорания. Они получили широкое применение, т. к. теплота их сгорания значительно выше, чем у однокомпонентных топлив (2000—2500 *ккал/кг*). Такие топлива более безопасны, их легче хранить и транспортировать, сырьевые ресурсы их значительно больше, чем однокомпонентных топлив. По способу воспламенения в двигателе двухкомпонентные топлива делятся на самовоспламеняющиеся и несамовоспламеняющиеся.

Применение самовоспламеняющихся топлив упрощает конструкцию двигателя и повышает надежность его запуска, однако эти топлива опасны в пожарном отношении.

В качестве окислителей наиболее широкое распространение за рубежом получили жидкий кислород, четырехокись азота, конц. азотная к-та и перекись водорода. Из них наиболее эффективным является жидкий кислород; его недостаток — низкая темп-ра кипения (—183°), в связи с чем велики потери его от испарения. Широко применяются как окислители четырехокись азота и конц. азотная к-та, в связи с тем, что эти вещества при обычных темп-рах являются жидкостями и дают с нек-рыми горючими (анилин, гидразин, диметилгидразин и др.) самовоспламеняющиеся смеси. Азотная к-та, четырехокись азота и их смеси весьма агрессивны. Для уменьшения коррозионной активности к ним добавляют различные ингибиторы коррозии, напр. 0,4—0,6% фтористого водорода. Перекись водорода как окислитель используется реже, т.к. она по эффективности несколько уступает азотной к-те. Кроме того, она чувствительна к различным примесям, особенно к окислам и солям железа, свинца и др. тяжелых металлов. Как окислители могут использоваться также жидкий фтор, жидкий озон, тетранитрометан, хлорная к-та и др.

Самым сильным окислителем является жидкий фтор. В паре с жидким водородом, гидразином или аммиаком, как горючими, он дает топлива с наиболее высокими энергетич. показателями (см. табл. 2). Преимущество жидкого фтора перед другими окислителями состоит в сравнительно большой плотности, высокой теплопроизводительности, большой химич. активности в реакциях горения, благоприятном химич. составе продуктов сгорания. Серьезными препятствиями к практич. освоению жидкого фтора ракетной техникой пока являются сильная агрессивность, ядовитость, низкая темп-ра кипения.

В качестве ракетного горючего применяют: углеводороды и их смеси (керосин, бензин); спирты (метиловый, этиловый, фурфуриловый и др.); амины (анилин, триэтиламин, ксилидин и др.); гидразин и его производные (метилгидразин, диметилгидразин), жидкий водород и др.

Углеводородное горючее относительно дешево, отличается высокой теплотой сгорания и темп-рой сгорания, но имеет большой период задержки воспламенения и сравнительно низкую охлаждающую способность; применяется с жидким кислородом или азотной к-той. Спирты обладают меньшей теплотой сгорания, чем углеводороды, но имеют более низкую темп-ру горения, лучшую охлаждающую способность и меньший период задержки воспламенения. Хорошими эксплуатационными качествами как горючие отличаются амины и диметилгидразин. У них сравнительно высокие теплота сгорания, плотность и темп-ра кипения, низкие темп-ры воспламенения и замерзания.

Таблица 2. Расчетные характеристики некоторых жидких ракетных топлив

Окислитель	Горючее	Весовое отношение окислителя к горючему	Плотность топлива, г/см³	Темп-ра продуктов сгорания, °С	Средний мол. вес продуктов сгорания	Уд. тяга двигателя, кГ·сек/кг (при давлениях в камере сгорания 70 кг/см², на срезе сопла 1 кг/см²)
Жидкий кислород	аммиак	1,4	0,84	2790	19,7	285
	спирт этиловый	1,68	0,99	3115	23,9	274
	гидразин	0,80	1,06	3075	18,6	301
	диметилгидразин	1,39	0,96	3170	19,8	295
	водород	3,4	0,26	2415	18,0	368
	керосин	2,48	1,02	3385	23,0	286
Фтор	аммиак	3,85	1,21	4280	19,9	330
	гидразин	1,83	1,29	4220	18,5	334
	водород	5,54	0,33	2535	20,0	398
85% азотной кислоты + 15% четырехокиси азота	гидразин	1,45	1,28	2805	20,7	277
	диметилгидразин	2,46	1,22	2845	22,2	267
	керосин	4,1	1,33	2900	24,6	258
Четырехокись азота	гидразин	1,42	1,23	2990	21,3	292
	диметилгидразин	2,75	1,19	3150	24,0	274
	керосин	3,62	1,24	3105	25,2	263

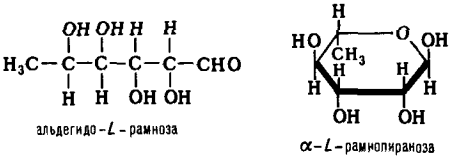
В сочетании с четырехокисью азота и азотной к-той амины и диметилгидразин образуют самовоспламеняющееся устойчиво горящее топливо с малым периодом задержки самовоспламенения. Высокие энергетич. показатели имеет жидкий водород. В смеси с кислородом он легко воспламеняется от постороннего источника, имеет очень высокую теплоту сгорания при сравнительно низкой темп-ре горения. Применение жидкого водорода позволяет значительно повысить уд. тягу двигателя (см. табл. 2). Практическое применение жидкого водорода затрудняют малая плотность и чрезвычайно низкая температура кипения. Большая часть используемых жидких ракетных топлив весьма агрессивна и ядовита. Работа с ними требует соблюдения мер предосторожности.

Стремление повысить скорость и дальность полета летательных аппаратов ведет к поискам новых источников энергии для использования в ракетных двигателях. Интенсивно изучаются свободные радикалы. При рекомбинации радикалов выделяется большое количество тепла. Если тепловой эффект обычных реакций окисления не превышает 3000 *ккал/кг*, то запас энергии радикалов достигает 55000 *ккал/кг* (при рекомбинации атомов водорода). Большие перспективы открывают возможность использования в ракетных двигателях энергии внутриядерных реакций, плазменного, ионного и фотонного топлива.

Лит.: Паушкин Я. М., Химия реактивных топлив, М., 1962; Моторные, реактивные и ракетные топлива, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, 4 изд., М., 1962; Синярев Г. Б., Добровольский М. В., Жидкостные ракетные двигатели, М., 1957. *П. П. Зарудний.*

РАМАНА ЭФФЕКТ — см. *Комбинационное рассеяние света.*

РАМНОЗА (6-дезоксиманноза, маннометилоза, изодульцит) $C_6H_{12}O_5$, мол. в. 164,15— простой углевод, относящийся к дезоксисахарам с дезоксигруппой в концевом положении; существует в виде D-Р. (6-дезокси-D-манноза), L-Р. (6-дезокси-L-манноза) и D, L-Р.



В природе L-Р. встречается в свободном виде в листьях и цветах ядовитого плюща Rhus toxicodendron L., в виде *гликозидов*, составляющих группу *витамина* Р., — рутина, кверцитрина, в виде *гликозидов сердечных* (адонитоксина, конваллатоксина и др.); L-Р. входит в состав многих растительных камедей, специфич. иммунополисахаридов, пневмококков и бактериальных гетерополисахаридов, а также гликолипидов растений.

Все формы Р. — бесцветные вещества, хорошо растворимые в воде и спирте. L-Р. кристаллизуется из воды и спирта в виде стойкого моногидрата α-L-рамнопиранозы, т. пл. 93—94°; $[\alpha]_D = -8{,}6°$ и 8,2—8,9° (равновесная система в воде); безводная α-L-рамнопираноза плавится при 122—126°; при кристаллизации из ацетона образуется β-L-рамнопираноза, т. пл. 123,5—124,5°; $[\alpha]_D = +38{,}4°$ и 8,9° (равновесная система в воде). Для D-Р. $[\alpha]_D = -8{,}25°$ (в воде); D, L-Р., т. пл. 151,5—153°. Р. дает все реакции восстанавливающих сахаров и концевых дезоксисахаров. С барбитуровой или тиобарбитуровой к-тами в уксусной к-те Р. дает желтое окрашивание.

Получают L-Р. гидролизом природных гликозидов, напр. кверцитрина, из коры дуба. D-Р. получена синтетически из 6-дезокси-D-манноновой к-ты и из 6-дезокси-D-глюконовой к-ты; D, L-Р. получают смешиванием D- и L-форм Р.

Лит.: The Carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd 6, B., 1958; Advances Carbohydr. Chem., 1962, 17, 73. *Л. И. Линевич.*

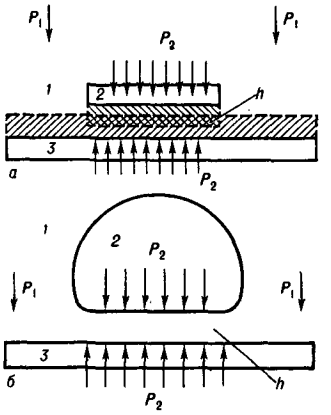
РАПСОВОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ — избыточное давление тонкого слоя жидкости или газа, способное препятствовать дальнейшему утоньшению слоя под действием внешних сил. Впервые Р. д. тонких слоев жидкости между двумя пластинками было обнаружено и изучено Б. В. Дерягиным и Е. В. Обуховым (1934). В состоянии равновесия системы Р. д. П уравновешивается разностью $P_2 - P_1$, где P_2 — давление на тонкий слой со стороны твердых, жидких или газообразных фаз, между к-рыми он находится, и P_1 — давление внутри объема фазы, в результате утоньшения к-рой образован тонкий слой

$$\Pi = P_2 - P_1 \ldots \quad (1)$$

Для устойчивости равновесия нужно, чтобы $\partial\Pi/\partial h < 0$, где h — толщина слоя. При несоблюдении равенства (1) тонкий слой утолщается или утоньшается в зависимости от знака разности $\Pi - (P_2 - P_1)$.

В случае тонкого слоя между двумя твердыми телами разность $P_2 - P_1$ определяется



Зависимость темп-ры расслаивания от состава жидкой смеси.

(см. рис. *а*) силой, приложенной к каждому из них. В случае пленки, ограниченной с одной (см. рис. *б*) или двух сторон газом или жидкостью, $P_2 - P_1$ определяется капиллярным скачком давления по ф-ле Лапласа. П зависит от толщины слоя и от природы фаз *1*, *2* и *3* (рис.), а также темп-ры. Оно определяется действием молекулярно-поверхностных сил в пленке в условиях, когда ее толщина меньше удвоенной толщины тех поверхностных слоев, в к-рых свойства жидкости отличны от свойств объемной фазы. Иными словами, Р. д. возникает при взаимном перекрытии поверхностных слоев на границах раздела фаз *1*, *2* и *1*, *3* (рис. *а*) и меняется при изменении степени перекрытия по мере утоньшения пленки. Как всякая термодинамич. величина, Р. д. может иметь любой знак. Отрицательный знак означает, что под влиянием ван-дер-ваальсовых сил молекулярного притяжения (см. *Межмолекулярное взаимодействие*) пленка стремится утоньшаться, а разделяемые ею фазы, взаимно «притягиваясь», сближаться. Отрицательное Р. д. этого рода, существующее между двумя твердыми телами, разделенными узкой воздушной прослойкой, было впервые измерено в функции ширины зазора Б. В. Дерягиным и И. И. Абрикосовой.

В пленке, содержащей ионы, образующие у ее поверхностей двойные ионные слои, возникает положительная слагающая Р. д. при перекрытии диффузных наружных частей двойных слоев. Этот эффект положен Дерягиным (1937—40) и им же и Л. Д. Ландау (1941) в основу теории устойчивости лиофобных золей и суспензий, получившей строгую экспериментальную проверку.

Рядом опытных исследований обнаружено, что лиофильные поверхности, взаимодействующие с жидкостью, могут менять строение прилегающих граничных слоев последней в толще до 100 и более ангстрем, образуя «сольватные» слои. Утоньшение таких пленок, сопровождающееся перекрытием и частичным разрушением периферии этих «сольватных» слоев, требует затраты энергии, равной энергии их образования и обусловливает появление сольватационной составляющей Р. д. Хотя в состоянии равновесия все слагающие Р. д., а следовательно, и само Р. д. являются функцией только толщины, иногда могут возникать гистерезисные явления вследствие медленности установления равновесия за счет медленности диффузии или течения (реологич. фактор). Играет роль также медленность изменения ориентации молекул.

Р. д. играет основную роль в ряде свойств дисперсных систем, напр. в равновесии и передвижении влаги и испарении в пористых телах, в частности почвах.

Лит.: Дерягин Б. В., Титиевская А. С., Расклинивающее действие свободных жидких пленок и его роль в устойчивости пен, Коллоидн. ж., 1953, 15, № 6; Дерягин Б. В., К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей, там же, 1955, 17, № 3; Исследования в области поверхностных сил. [Сб. докл. на I и II конференциях по поверхностным силам], отв. ред. Б. В. Дерягин, М., 1961—64.

Б. В. Дерягин.

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ — группа химич. элементов, встречающихся в природе гл. обр. в виде примесей в различных минералах и извлекаемых попутно из руд других металлов или полезных ископаемых (углей, солей, фосфоритов и пр.). В природных условиях самостоятельные соединения — минералы Р. э. — встречаются крайне редко и только в исключительных случаях представляют практич. интерес.

Специфическими геохимич. особенностями Р. э. являются: а) низкие средние содержания как в земной коре в целом, так и в отдельных породах; б) наличие у них среди широко распространенных породообразующих или рудообразующих элементов геохимич. аналогов, к к-рым они весьма близки по ряду свойств (близкие значения атомных или ионных радиусов, ионных потенциалов, одинаковый тип химич. связей в соединениях, близкие энергетич. характеристики и др.). Вследствие этой близости геохимич. свойств Р. э. (R) к петрогенным или рудогенным элементам (P) и резкой разницы в их концентрациях, Р. э. входят в кристаллич. решетки широко распространенных элементов и в них рассеиваются. Отношение концентраций R : P определяет явление рассеяния или концентрирования элементов. Если $R : P \geqslant 20—30$, то элемент R рассеивается и обычно не образует своих минералов; при $R : P < 20$ могут создаваться условия для возникновения самостоятельных минералов Р. э.

Т. о., самостоятельные минералы Р. э. могут образоваться только в том случае, когда в силу ряда обстоятельств (разница в растворимости соединений, их летучести, окислительно-восстановительных потенциалах, в способности к комплексообразованию, к сорбции и т. п.) в природных процессах происходит разделение Р. э. и их широко распространенных геохимич. аналогов. Так, напр., к типичным Р. э. относится галлий, по своим свойствам являющийся аналогом алюминия. Поскольку концентрация Ga в природных процессах всегда в сотни и тысячи раз меньше концентрации Al, то весь Ga всегда рассеивается в кристаллич. решетках минералов, содержащих Al. Резко повышенная концентрация Ga, приводящая к образованию его собственных соединений, может иметь место только тогда, когда он отделяется от Al. В природных условиях это разделение происходит благодаря резкой разнице в халькофильных свойствах Ga и Al. Галлий накапливается в гидротермальном сульфидном процессе в тех случаях, когда во вмещающих месторождения породах отсутствует алюминий (карбонатная среда). В этих условиях может происходить образование собственного минерала Ga — галлита $CuGaS_2$. Точно так же, напр., рений, являющийся геохимич. аналогом молибдена, может образовывать свои собственные минералы (джезгазганит) только в условиях отсутствия значительных количеств Mo, что имеет место в медистых песчаниках. Аналогичным же образом кадмий — геохимич. аналог цинка, в эндогенных условиях всегда рассеивается в цинковых минералах, но в зоне окисления вследствие различной растворимости их соединений происходит разделение Cd и Zn, последний выносится водами, а Cd перестает быть Р. э. и накапливается в форме своих собственных минералов (гринокит, кадмоселит, отавит).

В таблице указаны главнейшие Р. э., их геохимич. аналоги и основные источники промышленного получения Р. э. (см. след. стр.).

В рассеянном состоянии могут встречаться и многие другие элементы, в частности литий (в магнезиальных и железистых минералах, в первую очередь в слюдах), цезий (в калиевых минералах, обогащенных рубидием), серебро (в свинецсодержащих минералах), стронций (в кальциевых минералах), иттрий и редкие земли (в кальциевых и урановых минералах), ниобий и тантал (в титановых минералах), уран и торий (в редкоземельных минералах). Однако мировое произ-во этих элементов в основном базируется на собственных их месторождениях, хотя нек-рая часть извлекается попутно из руд других металлов.

Лит.: Вернадский В. И., Очерки геохимии, 4 изд., М., 1934; Гинзбург А. И., Типы месторождений редких элементов, в кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 14, М., 1961; Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1—2, М., 1964.

А. И. Гинзбург.

Рассеянный элемент и его геохимич. аналоги	Условия накопления	Источники промышленного получения
Рубидий Rb^+ Калий K^+	Накапливается в калиевых минералах в поздних стадиях пегматитового процесса, в пневматолито-гидротермальных условиях и при кристаллизации калийных солей.	Попутно извлекается из калийных солей; из литиевых слюд при их переработке на литий.
Таллий Tl^+ Калий K^+ Рубидий Rb^+ Свинец Pb^{2+}	Накапливается в калиевых минералах, обогащенных рубидием; в гидротермальных сульфидных месторождениях, в поздних свинцовых минералах; в низкотемп-рных (эпитермальных) гидротермальных месторождениях, богатых колломорфным пиритом и марказитом; в осадочных марганцовых месторождениях.	Попутно извлекается из колчеданных руд при сернокислотном произ-ве; полиметаллич. месторождений, богатых свинцовыми сульфосолями; литиевых слюд при получении солей рубидия и цезия. Добывается из собственных таллиевых месторождений, содержащих врбаит и лорандит.
Кадмий Cd^{2+} Цинк Zn^{2+}	Накапливается в поздних генерациях сфалеритов и в зоне окисления цинковых месторождений.	Попутно извлекается из полиметаллич. и медноцинковых колчеданных месторождений.
Галлий Ga^{3+} Алюминий Al^{3+} Железо Fe^{3+}	Накапливается в цинковых гидротермальных месторождениях, богатых фтором. Концентрируется совместно с германием в сульфидных рудах, а также в алюминийсодержащих минералах последних стадий развития щелочных пород.	Попутно получается при производстве алюминия из бокситов и нефелинов; при переработке полиметаллич. руд; в производстве германия из германитовых руд.
Индий In^{3+} Цинк Zn^{2+} Олово Sn^{4+} Железо Fe^{2+}	Накапливается в богатых железом сфалеритах (марматитах) и в сульфосолях, содержащих олово.	Попутно извлекается при переработке оловополиметаллич. и полиметаллич. месторождений.
Скандий Sc^{3+} Редкоземельные элементы иттриевой группы и иттрий ΣY^{3+} Магний Mg^{2+} Железо Fe^{2+} Цирконий Zr^{4+}	Накапливается в минералах совместно с иттрием и редкими землями иттриевой группы. Концентрируется в вольфрамитах и касситеритах месторождений грейзенового типа.	Попутно извлекается из высокотемп-рных вольфрамитовых и касситеритовых месторождеиий; при переработке редкоземельных руд, содержащих иттрий; при переработке нек-рых типов урановых руд. Добывается из собственно скандиевых тортвейтитовых месторождений.
Германий Ge^{4+}, Ge^{2+} Кремний Si^{4+} Цинк Zn^{2+} Железо Fe^{2+}	Накапливается в сульфидных рудах, залегающих в известняках и содержащих мало железа; также в осадочно-метаморфич. железных рудах, в углях и лигнитах.	Извлекается из надсмольных вод при коксовании углей; из золы энергетич. углей и лигнитов; шлаков при плавке железных руд, обогащенных германием; попутно при переработке полиметаллич. руд; из собственно германиевых (германитовых) месторождений.
Гафний Hf^{4+} Цирконий Zr^{4+}	Накапливается в циртолитах и малаконах поздних стадий пегматитового процесса, а также в метасоматич. образованиях, связанных с субщелочными и щелочными породами.	Попутно извлекается из цирконов, малаконов и циртолитов при получении металлич. циркония.
Ванадий V^{5+} Титан Ti^{4+} Фосфор P^{5+} Железо Fe^{3+}	Накапливается в титаномагнетитах, осадочных урановых и фосфатных месторождениях и в зоне окисления свинцовых и медных месторождений.	Попутно извлекается из титано-магнетитовых месторождений; ванадийсодержащих фосфоритов; осадочных урановых руд.
Селен Se^{2-} Сера S^{2-}	Накапливается в вулканич. сере, в сульфидных месторождениях средних и низких темп-р, а также в осадочном процессе, где селен отделяется от серы, давая собственные минералы.	Попутно извлекается из серно-колчеданных и медно-колчеданных руд при произ-ве серной к-ты; вулканич. серы при получении серной к-ты; медно-никелевых и медно-молибденовых месторождений; сульфидных никель-кобальтовых месторождений; полиметаллич. месторождений; нек-рых типов осадочных урановых месторождений; собственных селеновых месторождений.
Теллур Te^{2+} Сера S^{2-} Селен Se^{2-}	Накапливается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях совместно с Au в форме теллуридов Au, Bi и Ag, образующих мельчайшие включения в других минералах.	Попутно извлекается из золоторудных месторождений, богатых теллуридами; полиметаллич. руд; медно-никелевых руд; медно-колчеданных и колчеданных руд.
Рений Re^{6+} Молибден Mo^{6+}	Накапливается в наиболее низкотемпературных генерациях молибдена и в форме собственных минералов в медистых песчаниках.	Попутно извлекается из медистых песчаников и сланцев; руд медно-молибденовых и молибденовых месторождений.

РАСТА МЕТОД — разновидность криоскопич. метода определения мол. веса (см. *Криоскопия*), отличающегося простотой выполнения и малым количеством анализируемого вещества (обычно 50 *мг* испытуемого вещества и 500 *мг* растворителя; пользуясь микроаналитич. техникой, можно ограничиться 0,2—0,3 *мг* вещества и 2—5 *мг* растворителя). Обычно в Р. м. растворителем служит камфара, обладающая хорошей растворяющей способностью для многих веществ и высокой криоскопич. постоянной (см. таблицу). Это позволяет измерять депрессию темп-ры плавления р-ра испытуемого вещества в камфаре термометром (лучше укороченным) с ценой деления 0,1° и даже 0,2°. Точность и воспроизводимость определения мол. веса по Р. м. в значительной мере зависят от тщательности приготовления однородного твердого р-ра испытуемого вещества в растворителе, а также от близости р-ра к идеальному, и обычно составляют 1—5%. Темп-ры плавления р-ра и растворителя определяют в капилляре, прикрепленном к шарику термометра, к-рый помещают в обычный прибор, предназначенный для этой цели. Помимо камфары, для определения мол. в. по Р. м. были предложены и другие растворители (см. табл.).

Вещество	Т. пл., С°	Криоскопич. постоянная
Камфара	178,4	40,0
Тетрабромметан	94	42,5
Норкамфара	93	36,6
Изокамфан	65	44,5
Дигидро-α-дициклопентадиенон-(3)	53	92,0
Камфенилон	39	64
Дициклопентадиен	32	46,2
Циклогексанол	24,7	42,5

Зная состав р-ра, депрессию темп-ры плавления и криоскопич. постоянную растворителя, вычисляют мол. вес по обычной ф-ле криоскопии.

Лит.: Черонис Н., Микро- и полумикрометоды органической химии, пер. с англ., М., 1960; Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 7 Aufl., Wien, 1958, S. 328.

М. И. Розенгарт.

РАСТВОРИМОСТИ РЯДЫ (правило рядов) — ряды малорастворимых гидроокисей, сульфидов, оксалатов, хроматов, солей свинца или серебра и др. (в порядке уменьшения растворимости в воде). Такие ряды устанавливают экспериментально, а в нек-рых случаях, исходя из величин произведений растворимости. В случае гидроокисей и др. малорастворимых соединений экспериментально установленные ряды растворимости и найденные на основании сопоставления т. наз. приведенных произведений растворимости не совпадают между собой. В каждый ряд включают малорастворимые соединения иона одного и того же катиона с различными анионами или же малорастворимые соединения одного и того же аниона с различ. катионами. Ниже приведены как пример Р. р. для нек-рых катионов и анионов в воде; в скобках показано значение произведения растворимости.

Ряд гидроокисей:

$$Cd(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \longrightarrow Ni(OH)_2 \longrightarrow Co(OH)_2 \longrightarrow Ag(OH) \longrightarrow Pb(OH)_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2$$

Ряд сульфидов:

$$MnS \longrightarrow FeS \longrightarrow ZnS \longrightarrow NiS \longrightarrow CoS \longrightarrow PbS \longrightarrow CdS \longrightarrow Bi_2S_3 \longrightarrow CuS \longrightarrow Ag_2S \longrightarrow HgS$$

Ряд солей свинца:

$$PbCl_2 \longrightarrow PbF_2 \longrightarrow PbJ_2 \longrightarrow PbSO_4 \longrightarrow PbC_2O_4 \longrightarrow Pb(JO_3)_2 \longrightarrow PbCO_3 \longrightarrow PbCrO_4 \longrightarrow Pb_3(PO_4)_2 \longrightarrow Pb(OH)_2 \longrightarrow PbS.$$

Если взять какое-либо малорастворимое соединение, включенное в ряд, и прибавить к нему растворимую соль, ион к-рой образует малорастворимое соединение, находящееся в ряду правее, то образуется это малорастворимое соединение. Напр., при добавлении растворимой соли меди к гидроокиси магния, к-рая в ряду гидроокисей находится левее гидроокиси меди, происходит образование последней, а ионы магния перейдут в р-р: $Mg(OH)_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu(OH)_2 + Mg^{2+}$. Гидроокись магния осаждает гидроокиси любых ионов металлов, находящиеся в ряду правее $Mg(OH)_2$.

Ряды малорастворимых соединений позволяют предсказывать возможность осуществления большого числа химич. реакций, разрабатывать селективные методы обнаружения, разделения и колич. определения различных ионов, методы выделения примесей из р-ров солей и др. Напр., ионы Cu^{2+} отделяют от ионов Cd^{2+} действием PbS в присутствии H_2SO_4. Пользуясь Р. р., возможно выделение примесей из различных производственных р-ров электролитов, напр. выделение небольших количеств кадмия и меди из р-ров технич. сульфата цинка при помощи ZnS, следов меди и железа из р-ров технич. сульфата никеля при помощи NiS.

Лит.: Тананаев Н. А., Усп. химии, 1941, **10**, вып. 5, с. 621.

А. И. Бусев.

РАСТВОРИМОСТЬ — величина, характеризующая способность вещества образовывать с другим веществом однородную систему. Количественно Р. газа, жидкости или твердого тела в жидком растворителе измеряется концентрацией насыщенного раствора при данной темп-ре. Насыщенным наз. раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества.

Растворимость газов в жидкостях зависит от давления и темп-ры. При постоянной темп-ре и невысоком давлении растворимость газов, не вступающих в химич. взаимодействие с растворителем, подчиняется *Генри закону*

$$C = kP \qquad (1)$$

где C — растворимость газа, P — его парциальное давление в газовой фазе, k — коэфф. Генри, к-рый также является мерой растворимости газа. Таблица иллюстрирует применимость ур-ния (1). Оно остается в силе и для других растворителей и других растворенных веществ, пока раствор можно отнести к бесконечно разбавленным (см. *Растворы*).

Растворимость хлористого метила в воде при 25° С

P, *мм рт. ст.*	C, *моль/л*	$C/P \cdot 10^4$
205,2	0,02872	1,400
302,7	0,04232	1,396
369,2	0,05075	1,397
573,2	0,08013	1,397
670,4	0,09383	1,399
756,1	0,1059	1,401
856,4	0,1198	1,399
935,9	0,1308	1,397

Если процесс растворения газа осложняется диссоциацией или ассоциацией молекул газа или химич. взаимодействием газа с растворителем, то наблюдаемые при этом отклонения от закона Генри исчезают при учете доли газа, подвергшегося превращению. Зависимость растворимости газа от темп-ры выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln C/P}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (2)$$

$$\Delta H = \overline{H}_{газа} - H^{\circ}_{газа} \qquad (3)$$

где $\overline{H}_{газа}$ — парциальная мольная энтальпия растворенного газа, $H^{\circ}_{газа}$ — мольная энтальпия газа. Так как при невысоких давлениях газы в отсутствии упомянутых осложнений растворяются с выделением тепла, то $\overline{H}_{газа} < H^{\circ}_{газа}$, и растворимость убывает с повышением темп-ры. Если растворимость газа определена при двух сравнительно близких темп-рах, то

$$\Delta H = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{C_2}{C_1} \qquad (4)$$

где C_1 и C_2 — растворимость газа при темп-рах T_1 и T_2 соответственно.

Если для выражения Р. газа вместо объемной концентрации C пользоваться мольной долей растворенного газа N_2, то, по теории Гильдебранда, к растворам газов в жидкостях может быть применен закон Рауля

$$N_2 = \frac{P_2}{P^{\circ}_2} \qquad (5)$$

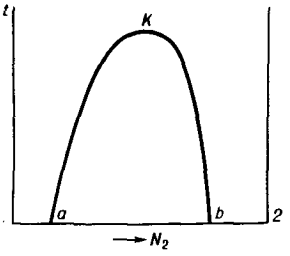
где N_2 — растворимость газа, P_2 — его давление над раствором, P°_2 — давление пара сжиженного газа при темп-ре опыта, если эта темп-ра ниже критической. Если темп-ра выше критической, то, экстраполируя давление пара до необходимой темп-ры, можно получить фиктивное значение P°_2, с помощью к-рого и определяется растворимость N_2. Для экстраполяции используется почти линейная зависимость $\ln P^{\circ}_2$ от $\frac{1}{T}$.

В уравнении (5) все величины относятся только к растворенному газу, так что его Р. не должна зависеть от природы растворителя. Этот вывод подтверждается опытом, если растворители подчиняются закону Рауля ($P_1 = P^{\circ}_1 N_1$).

Из (5) следует, что газ с более высокой критич. темп-рой (и темп-рой кипения) более растворим, чем газ с более низкой критич. темп-рой, т. к. в первом случае P°_2 меньше. Если раствор показывает положительные отклонения от закона Рауля, то при одном и том же давлении Р. газа меньше идеальной; в случае отрицательных отклонений — больше идеальной.

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей наблюдается при значительных положительных отклонениях от закона Рауля. При смешении двух таких жидкостей смесь распадается на два слоя, из к-рых один является насыщенным

раствором второго компонента в первом, а второй — насыщенным раствором первого компонента во втором. Взаимная растворимость компонентов изменяется с темп-рой. На рис. показана зависимость температуры расслаивания от состава жидкой смеси. Область расслаивания ограничена кривой *aKb*. Участок кривой *aK* характеризует возрастание с темп-рой растворимости компонента 2 в компоненте 1; участок *bK* — компонента 1 в компоненте 2.



Выше *K* взаимная растворимость становится неограниченной. Соответствующая точке *K* темп-ра наз. *критической температурой растворения*. Существуют системы, в к-рых с повышением темп-ры Р. одного или обоих компонентов уменьшается. Так как в области расслаивания оба насыщенных раствора находятся в равновесии, то выполняются следующие равенства:

$$\mu_1' = \mu_1'', \quad \mu_2' = \mu_2'' \tag{6}$$

$$P_1' = P_1'', \quad P_2' = P_2'' \tag{7}$$

где μ — *химический потенциал*, P — давление насыщенного пара (нижний значок — номер компонента, верхний — номер фазы). Состав пара один и тот же над обоими растворами.

Растворимость твердых веществ в жидкостях в зависимости от природы растворяемого вещества и растворителя может изменяться в очень широких пределах. Предсказать Р. какого-либо вещества по аналогии с Р. других веществ пока невозможно. Известно лишь, что неполярные вещества лучше растворяются в неполярных растворителях, как и полярные в полярных, чем неполярное вещество в полярном растворителе, или наоборот.

Применяя по Гильдебранду закон Рауля (5) для вычисления Р. твердых веществ в жидкостях, следует давление пара P_2 растворенного вещества в насыщенном р-ре заменить равным ему давлением пара равновесных с раствором кристаллов растворенного вещества P_2^s, а P_2° — давлением пара чистого растворенного вещества в состоянии переохлажденной жидкости. Сочетая *Клаузиуса—Клапейрона уравнение* с законом Рауля, получаем зависимость Р. твердого вещества от температуры. Р. твердых веществ при постоянном давлении зависит от температуры по уравнению

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{8}$$

где N_2 — мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе, т. е. его Р., ΔH — изменение энтальпии при переходе моля растворяемого вещества в насыщенный раствор.

В случае идеальной растворимости ΔH равно мольной теплоте плавления ρ растворяемого вещества, и его Р. при темп-ре T может быть вычислена по уравнению

$$\ln N_2 = -\frac{\rho\,(T_{пл.} - T)}{RT_{пл.}T} \tag{9}$$

где $T_{пл.}$ — темп-ра плавления растворяемого вещества. Так как при плавлении тепло поглощается, то растворимость возрастает с повышением темп-ры.

Из (9) следует также, что твердое вещество с более высокой темп-рой плавления менее растворимо, чем вещество с более низкой темп-рой плавления. Если темп-ры плавления двух растворяемых веществ близки между собой, то более растворимым будет то вещество, теплота плавления к-рого ниже. Если растворение сопровождается взаимодействием растворяемого вещества с растворителем, то ΔH (8) включает и теплоту плавления растворяемого вещества и теплоту смешения компонентов. В этом случае Р. может как возрастать, так и убывать с повышением темп-ры.

Для реальных растворов уравнение (9) можно применять, лишь заменив мольную долю N_2 *активностью* a_2 растворенного вещества в насыщенном растворе, т. е.

$$\ln a_2 = -\frac{\rho\,(T_{пл.} - T)}{RT_{пл.}T} \tag{10}$$

При постоянной темп-ре зависимость Р. от давления для растворов, подчиняющихся закону Рауля, выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \tag{11}$$

где ΔV — разность между парциальным мольным объемом растворенного вещества в растворе и его мольным объемом в твердом состоянии.

Лит. см. при ст. *Растворы*. *К. С. Пономарева.*

РАСТВОРИТЕЛИ — индивидуальные химич. соединения или смеси, способные растворять различные вещества, т. е. образовывать с ними однородные (однофазные) тела переменного состава — растворы, состоящие из двух или большего числа компонентов. В случае растворов «жидкость—газ» или «жидкость—твердое вещество» Р. принято считать жидкий компонент, в случае системы «жидкость—жидкость»— компонент, находящийся в избытке. Механизм взаимодействия Р. с растворяемым веществом см. *Растворы*.

В принципе любое вещество может быть Р. для какого-либо др. вещества. Однако на практике к Р. относят только такие вещества, к-рые отвечают определенным требованиям: Р. должны обладать хорошей, т. наз. активной, растворимостью, быть не агрессивными к растворяемому веществу и аппаратуре, обладать минимальными токсичностью и огнеопасностью; Р., применяемые в пром-сти, должны быть доступными и дешевыми; кроме того, к Р. предъявляются дополнительные требования, вытекающие из специфич. особенностей той или иной отрасли пром-сти. Так, напр., для целей экстракции подбирают Р., обладающие избирательной (селективной) растворимостью; для улучшения взаимной растворимости иногда применяют т. наз. сочетающие Р. и т. д.

Известно несколько методов классификации Р. (по их назначению, физич. свойствам и др.); наиболее употребительной является химич. классификация, в соответствии с к-рой все Р. подразделяются на неорганические и органические.

Неорганические Р. Наибольшее значение из Р. этого класса имеет *вода* — широко распространенный Р. для большого числа неорганич. и органич. соединений. В лабораторной практике часто применяют также: жидкий аммиак — хороший Р. для щелочных металлов, фосфора, серы, солей, аминов и др.; сернистый ангидрид (см. *Серы окислы*) — Р. для многих органич. и неорганич. соединений, растворяет кислоты, спирты, эфиры, хлористый алюминий, треххлористую сурьму, хлористый тионил и др., применяется в пром-сти для очистки нефтепродуктов; фтористый водород — хороший Р. для органич. и неорганич. соединений (растворяет, напр., фтористое серебро, ацетаты, нитраты и др.). К реже применяемым Р. относятся жидкая двуокись углерода, хлорокись фосфора, азотная кислота и др.

Органические Р. Гораздо большее значение в пром-сти и лабораторной практике имеют многочисленные

Некоторые наиболее распространенные органические растворители и их важнейшие свойства

Растворитель	Плотность при 20°, *г/см³*	Т. кип., °С	Т. всп., °С	Взрывоопасные концентрации, об. %	Давление паров при 20°, *мм рт. ст.*	Теплота парообразования при 25°, *ккал/моль*	Растворимость при 20°, %		Предельно допустимая концентрация, *мг/л*
							Р. в воде	вода в Р.	
Углеводороды									
Пропан	0,582 (−42,07°)	−42,07	—	2,1—9,5	8,32 (*ата*)	83,5 (*ккал/кг*)	—	—	—
н-Пентан	0,626	36,07	−49,2	1,35—8,0	420,2	6,31	0,06/16°	0,012/24,8°	0,3
н-Гексан	0,659	68,74	−25,7	1,25—7,40	121,25	7,54	0,014/15°	0,01	0,3
н-Гептан	0,683	98,43	−17	1,10—6,00	35,5	8,73	0,005/15°	0,015/25°	0,3
Циклогексан	0,778	80,74	−17,2	1,30—8,35	76,9	7,89	0,01	0,01	0,3
Бензол	0,879	80,10	−16	1,41—6,75	74,8	8,09	0,18/25°	0,05/26°	0,02
Толуол	0,866	110,62	4,4	1,27—7,75	22,3	9,08	0,06/25°	0,05°	0,05
Тетралин	0,970	207,57	77	—	0,3	10,48[а]	—	—	0,1
Хлорпроизводные углеводородов									
Хлористый метилен	1,326	39,95	—	—	349	6,69[а]	1,32/25°	0,198/25°	0,05
Хлороформ	1,489	61,15	—	—	160	7,02[а]	0,822	0,072/23°	0,01
Четыреххлористый углерод	1,595	76,75	—	—	90,7	7,16[а]	0,077/25°	0,01/24°	0,08
Дихлорэтан	1,253	83,48	21,1	6,20—15,90	61,7	7,65[а]	0,81	0,15	0,01
Тетрахлорэтан	1,600	146,20	—	—	5,0	9,24[а]	—	—	0,001
Тетрахлорэтилен	1,619	121,20	—	—	14,4	8,30[а]	0,015	0,010	0,02
Трихлорэтилен	1,465	87,19	—	—	58	7,52[а]	0,11/25°	0,032/25°	0,05
Хлорбензол	1,107	131,69	29,4	—	8,7	8,73[а]	0,488/30°	—	0,05
Спирты									
Метиловый	0,791	64,51	15,6	6,72—36,50	95,7	9,20[г]	∞	∞	0,05
Этиловый	0,789	78,32	12,2	3,28—18,95	44,0	10,34[г]	∞	∞	1,0
н-Пропиловый	0,809	97,15	15	2,55[в]	14,5	10,82[г]	∞	∞	0,2
Изопропиловый	0,785	82,40	11,7	2,65[в]	32,4	10,56[г]	∞	∞	0,2
н-Бутиловый	0,810	117,73	34	1,70—10,2	4,39	11,08[г]	7,8	20,0	0,2
Изобутиловый	0,803	107,89	27,8	1,68[в]	8,8	10,91[д]	9,5	—	0,2
н-Амиловый	0,814	138,06	37,8	—	—	13,60	2,19	—	0,1
Изоамиловый	0,812	132,00	45,6	1,19[в]	2,2	13,90	2,67	—	0,1
Циклогексанол	0,949/30°	161,10	67,8	—	10	10,87	3,6	—	0,01
Эфиры простые							5,7/11°		
Этиловый	0,713	34,48	−40	1,85—36,5	442,4	6,49	6,59/25°	1,468	0,3
Изопропиловый	0,724	68,47	−22	—	120,2	6,96[а]	0,87	0,6	—
н-Дибутиловый	0,769	141,97	38	—	12,5/25°	8,83[а]	0,3	0,19	—
Диоксан	1,034	101 32	5	1,97—22,5	27	8,55[а]	∞	∞	0,01[б]
Тетрагидрофуран	0,889	65,6	—	—	131,5	—	∞	∞	0,1
Хлорекс	1,219	178,75	55	—	1/23,5°	10,81[а]	—	—	0,0015[б]
Эфиры сложные									
Метилацетат	0,936	56,32	−13	3,15—15,60	170	7,26[а]	24,0	8,0	0,1
Этилацетат	0,901	77,11	−2,2	2,18—11,40	74,0	7,71[а]	7,94	3,01	0,2
Изопропилацетат	0,872	88,2	7	—	60,6/25°	7,90[а]	2,9	1,9	0,2
н-Бутилацетат	0,881	126,11	23	1,7—15,0	18	8,58[а]	1,0	1,37	0,2
н-Амилацетат	0,875	149,2	32	2,2—10,0	16,5	—	0,2	—	0,1
Изоамилацетат	0,872	142,0	26,7	1,1[в]	10/35,2°	8,97[а]	2/25°	—	0,1
Гликоли и их эфиры									
Этиленгликоль	1,109	197,85	111,1	—	<0,5	13,64[а]	∞	∞	—
Диэтиленгликоль	1,118	244,33	123,9	—	1/91,8°	12,50[а]	∞	∞	—
Пропиленгликоль	1,036	188,2	107	—	2,65	12,55[а]	∞	∞	—
Метилцеллозольв	0,965	124,4	42,8	3,0—14,0	8	9,87[а]	∞	∞	0,01[б]
Этилцеллозольв	0,930	134,8	44,4	2,6—15,7	4,5	—	∞	∞	0,2
Бутилцеллозольв	0,902	171,25	74	—	0,9	—	∞	∞	0,24[б]
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля (этилкарбитол, карбитол)	0,990	201,9	94,4	—	1/45,3°	—	∞	∞	0,01
Кетоны									
Ацетон	0,791	56,24	−17,8	2,55—12,80	181,72	7,09[а]	∞	∞	0,2
Метилэтилкетон	0,805	79,57	1,1	1,81—9,50	71,2	7,64	26,8	12	0,2
Метилизобутилкетон	0,801	115,65	15,6	1,34—8,0	20/25°	8,71[а]	1,7/25°	1,9/25°	0,01
Циклогексанон	0,948	155,65	33,9	3,2—9,0	8,5	—	2,4/31°	—	0,001[б]
Нитропроизводные углеводородов									
Нитрометан	1,139	101,2	44,4	—	27,8	8,2[а]	9,5	2,2	0,03
Нитроэтан	1,052	114,0	41	—	15,6	9,94	4,5	0,9	0,03
1-Нитропропан	1,003	131,18	48,9	—	7,5	10,37	1,4	0,5	0,03
2-Нитропропан	0,988	120,3	39,4	—	12,9	9,88	1,7	0,6	0,03

Продолжение

Растворитель	Плотность при 20°, г/см³	Т. кип., °С	Т. всп., °С	Взрывоопасные концентрации, об. %	Давление паров при 20°, мм рт.ст.	Теплота парообразования при 25°, ккал/моль	Растворимость при 20°, %		Предельно допустимая концентрация, мг/л
							Р. в воде	вода в Р.	
Нитробензол	1,208/15°	210,8	92,2	—	1/44,4°	9,74[а]	0,206/30°	—	0,005
Прочие растворители									
Уксусная кислота	1,049	117,72	41,7	4,05[в]	11,8	5,82[а]	∞	∞	0,005
Ацетонитрил	0,777	81,60	—	—	89,0/25°	7,13/80,5°	∞	∞	—
Уксусный ангидрид	1,087/15°	140,0	51,1	—	10/36°	10,76/138°	13	27/15°	—
Диметилформамид	0,944/25°	153,2	67	2,3—15,0	3,7/25°	—	∞	∞	0,01
Диметилсульфоксид	1,100	189,0	—	—	0,37	12,66	∞	∞	—
Сероуглерод	1,263	46,26	—30	1,25—50,0	297,5	6,40[а]	0,294	0,005	0,01
Фурфурол	1,161	161,8	60	4,10[в]	1/18,5°	10,33[а]	8,3	4,8	0,01
Пиридин	0,982	115,58	23,3	1,81—12,40	15,4	8,49[а]	∞	∞	0,005

[а] При т. кип. [б] Принято в США. [в] Нижний предел. [г] При 20°. [д] При 30°.

и разнообразные по своим свойствам органич. Р. (углеводороды, хлорпроизводные углеводородов, спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, нитросоединения и др.) (см. таблицу). Органич. Р. весьма широко применяются в лакокрасочной пром-сти (для приготовления лаков, олиф, красок и политур на основе эфиров целлюлозы, природных и синтетич. смол), в произ-ве синтетич. волокон, полимеров, клеев, бездымного пороха и целлулоида, в резиновой пром-сти, для экстракции растительных жиров, в парфюмерии, для химич. очистки одежды и др. Кроме того, Р. используют для очистки кристаллич. соединений перекристаллизацией; в хроматографии; в аналитич. химии (для *титрования в неводных средах*); при определении мол. весов (криоскопией и эбулиоскопией); для создания реакционной среды и т. д.

Наряду с индивидуальными углеводородами значительное распространение в качестве Р. получили их различные смеси (в первую очередь *бензины*, *петролейный эфир*, *уайт-спирит* и др.), а также скипидар, смеси спиртов, эфиров и т. д.

Роль Р. при проведении многих реакций заключается не только в создании гомогенной среды при растворении реагентов или в снижении их концентрации. Образуя комплексы или сольваты с исходными реагентами и промежуточными активированными комплексами или с конечными продуктами, Р. влияют на скорость и направление реакций. Многие органич. Р. являются летучими горючими жидкостями, легко образующими с воздухом взрывоопасные смеси (см. *Взрывоопасные вещества*, *Вспышки температура*, *Огнеопасные вещества*); к числу трудно воспламеняемых Р. относятся, напр., хлорпроизводные углеводородов. Почти все органич. Р. физиологически активны; нек-рые из них (хлоруглеводороды, ароматич. углеводороды, диоксан и др.) при значительных концентрациях могут вызвать серьезные отравления.

Лит.: Вайсбергер А. [и др.], Органические растворители, пер. с англ., М., 1958; Одрит Л., Клейнберг Я., Неводные растворители, пер. с англ., М., 1955; Шатенштейн А. И., Сжиженные газы как растворители, т. 2, Л.—М., 1939; Химические товары. Справочник, т. 1—2, 2 изд., М., 1959; Технические нормы на нефтепродукты, под ред. Н. Г. Пучкова, 16 изд., М., 1957; Doolittle A. K., The technology of solvents and plasticizers, N. Y.—L., 1954; Durrans Th. H., Solvents, 7 ed., L., 1957; Fritz F., Die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel unter besonderer Berücksichtigung ihrer Kennzahlen, B., 1957; Chemistry in nonaqueous ionizing solvents; organic reactions in liquid ammonia, Braunschweig, 1963; Mellan I., Handbook of solvents, v. 1, N. Y.—L., 1957; Ullmann, 3 Aufl., Bd 12, München—B., 1960, S. 1; Kirk, v. 12, N. Y., 1954, p. 654.

РАСТВОРИТЕЛИ ДРЕВЕСНО-СПИРТОВЫЕ — прозрачные, легкоподвижные, бесцветные или слабоокрашенные жидкости (d 0,84—0,89, 95% перегоняются в пределах 52—65°), получаемые при ректификации метилового (древесного) спирта-сырца на заводах сухой перегонки древесины. Р. д.-с. состоят в основном из CH_3COCH_3, CH_3COOCH_3 и CH_3OH и содержат также в небольших количествах метилформиат и метилпропионат, альдегиды, ацетали (диметилформаль, диметилацеталь) и непредельные соединения. Растворители выпускаются 3 марок, характеризующихся преобладанием кетонов или эфиров: МА (метилацетатный, содержание эфиров не менее 50%), АЭ (ацетоно-эфирный, содержание кетонов не менее 40%) и МАЦ (метилацетон, содержание кетонов не менее 50%). В растворителях всех марок не должно содержаться влаги, кислотное число — не выше 0,25 *мг* КОН, бромное число 3—6 *г* брома. Р. д.-с. применяют при произ-ве обуви, целлулоидных и др. изделий легкой пром-сти.

Лит.: Сумароков В. П., Гидролизная и лесохимическая пром-сть, 1961, № 3. *В. П. Сумароков.*

РАСТВОРИТЕЛЬ ОКСИТЕРПЕНОВЫЙ — желтая с золотистым оттенком жидкость с запахом скипидара: d_4^{20} 0,920, n_D^{20} 1,4840—1,4850; $[\alpha]_D = -5{,}38°$; кислотное число ок. 2, содержит 55—60% терпеновых спиртов (в пересчете на $C_{10}H_{18}O$), влаги ок. 1%. В состав Р. о. входят: 16% d-Δ_3-карена, 17% дипентена с l-лимоненом, 8% терпинолена с α-терпиненом, 23% левовращающих спиртов, 28% правовращающих спиртов, 1,5% фенолов, 1% гидроперекисей и 5% высококипящих составных частей. Р. о. получают как продукт, сопутствующий окситерпеновой смоле, применяют в основном как растворитель в лакокрасочном произ-ве; обладает сильным фунгицидным действием, вследствие чего используется в лаках для защиты древесных изделий, поставляемых в страны с тропич. климатом.

Лит. см. при ст. *Смола окситерпеновая.*

Г. Д. Атаманчуков.

РАСТВОРЫ — однофазные системы переменного состава, образованные не менее чем двумя независимыми компонентами. Состав Р., в отличие от состава химич. соединений, может в известных пределах изменяться непрерывно. В этом отношении Р. сходны с механич. смесями, но отличаются от них своей гомогенностью и наличием возрастания энтропии при смешении компонентов. Р. могут быть газообразными, жидкими и твердыми (см. *Газовые растворы*, *Твердые растворы*). Здесь будут рассмотрены только жидкие Р. неэлектролитов (о Р. электролитов см. *Электролиты*, *Электролитическая диссоциация*).

Свойства Р. определяются характером *межмолекулярного взаимодействия*. В Р. действуют ван-дер-ваальсовы силы как между молекулами одного и того же компонента, так и между молекулами разных компонентов. В нек-рых системах существенное значение

имеют водородные связи. Растворенные вещества могут образовывать устойчивые комплексы с растворителем, так наз. сольваты. Если растворителем является вода, то такие комплексы носят название гидратов (см. *Сольватация*, *Гидратация*). В Р. возможно и химич. взаимодействие компонентов, приводящее к образованию химич. соединений, к-рые могут быть в нек-рых случаях выделены в чистом виде.

В Р. обнаруживается ближний порядок в относительном расположении молекул (см. *Порядок ближний и дальний*), а также местные отступления от средней плотности и средней концентрации, т. е. флуктуации плотности и флуктуации концентрации. Состав Р. можно выражать в весовых или мольных долях, в весовых или мольных процентах, числом молей растворенного вещества в литре Р. (молярность C), числом молей растворенного вещества в 1000 *г* растворителя (моляльность m) (подробнее см. *Концентрация*).

Термодинамика растворов. Свойства Р., как и свойства чистых веществ, делятся на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные величины пропорциональны количеству Р., к ним относятся, напр., объем Р. V, внутренняя энергия U, энтропия S, энтальпия $H = U + PV$, свободная энергия Гиббса $G = U - TS + PV$, свободная энергия Гельмгольца $A = U - TS$. Интенсивные свойства не зависят от количества Р. Таковы, напр., темп-ра, концентрация, давление пара, мольные или удельные свойства. В общем случае величина экстенсивного свойства Р. не равна сумме величин соответствующего свойства компонентов, т. е., напр., объем Р. или его энтропия не равны сумме объемов или соответственно сумме энтропий компонентов.

Любое экстенсивное свойство J раствора является функцией давления P, темп-ры T и чисел молей компонентов n_1, n_2, n_3, ..., образующих Р.

Отсюда следует, что при постоянных P и T

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial n_1}\right)_{n_2, n_3, \ldots} dn_1 + \left(\frac{\partial J}{\partial n_2}\right)_{n_1 n_3, \ldots} dn_2 + \ldots + \left(\frac{\partial J}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2, \ldots} dn_3 + \ldots \quad (1)$$

Частные производные

$$\overline{J}_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (2)$$

называются парциальными мольными величинами свойства J компонента i (иногда они обозначаются просто J_i). Парциальные мольные величины являются интенсивными свойствами Р. Напр., парциальным мольным объемом первого компонента в двухкомпонентном Р. $\overline{V}_1$ будет частная производная от общего объема Р. V по числу молей первого компонента при постоянных давлении, темп-ре и числе молей второго компонента:

$$\overline{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_2}$$

Учитывая, что парциальные мольные величины не зависят от количества Р., а только от его состава, темп-ры и давления, можно сказать, что парциальный мольный объем первого компонента в Р. равен изменению общего объема очень большого количества этого Р., вызванному прибавлением к нему одного моля первого компонента при постоянных давлении, темп-ре и числе молей второго компонента.

Интегрируя уравнение (1) при постоянных P, T и составе Р., находим, что для любого экстенсивного свойства

$$J = \overline{J}_1 n_1 + \overline{J}_2 n_2 + \overline{J}_3 n_3 + \ldots \quad (3)$$

Дифференцирование (3) и сопоставление с (1) дает

$$n_1 d\overline{J}_1 + n_2 d\overline{J}_2 + n_3 d\overline{J}_3 + \ldots = 0 \quad (4)$$

Особую роль в теории Р. играет парциальная мольная свободная энергия Гиббса $\overline{G}_i$, называемая химическим потенциалом и обозначаемая символом μ_i. На основании (3)

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (5)$$

где G — свободная энергия Гиббса всей массы Р. При постоянных P и T, согласно (4),

$$\sum n_i \, d\mu_i = 0 \quad (6)$$

Это уравнение наз. уравнением Гиббса — Дюгема (см. *Гиббса — Дюгема уравнение*). Химич. потенциал можно представить так же, как частную производную свободной энергии Гельмгольца A, энтальпии H или внутренней энергии U по числу молей компонента при постоянных значениях соответствующих параметров:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j (j \neq i)} \quad (7)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_j (j \neq i)} \quad (8)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j (j \neq i)} \quad (9)$$

Все эти частные производные равны между собой и равны частной производной:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (10)$$

Если компонент присутствует в нескольких соприкасающихся фазах α, β, γ, ..., находящихся в равновесии, то его химический потенциал во всех фазах одинаков:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\gamma)} = \ldots \quad (11)$$

Термодинамич. ур-ния, описывающие зависимость между экстенсивными свойствами Р., справедливы и для отдельных компонентов, если в этих уравнениях величины экстенсивных свойств заменить парциальными мольными величинами соответствующих свойств компонентов. Так, напр., из равенства $G = H - TS$ следует, что

$$\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \quad (12)$$

Идеальными растворами наз. Р., для к-рых зависимость химических потенциалов компонентов от состава описывается уравнениями вида

$$\mu = \mu_i^\circ + RT \ln X_i \quad (13)$$

причем эти уравнения соблюдаются в нек-рой области значений P и T (а не только при каком-либо одном значении P и одном значении T). В (13) μ_i° обозначает величину, зависящую только от P и T, но не от состава раствора, X_i — мольную долю компонента i. Если равенство (13) соблюдается при всех значениях X_i, в нем можно положить $X_i = 1$, следовательно, в этом случае μ_i° есть химич. потенциал чистого жидкого компонента i при темп-ре и давлении Р., или, что то же, его мольное значение свободной энергии Гиббса G_i°. Из (13), применяя термодинамич. соотношение

$$\overline{S}_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, T, X} \quad (14)$$

(где индекс X означает постоянство состава), получаем

$$S_i = \overline{S}_i^\circ - R \ln X_i \quad (15)$$

Здесь $S_i^\circ = -\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}\right)_{P,\ T}$. Подобным образом можно получить, что $\overline{H}_i = H_i^\circ$ и $\overline{V}_i = V_i^\circ$, т. е. что эти величины зависят только от P и T. Если в (13) допустимо считать $X_i = 1$, то S_i°, H_i° и V_i° — значения соответствующих величин для 1 моля чистого жидкого компонента i при давлении и темп-ре раствора.

Различают идеальные концентрированные растворы и идеальные разбавленные растворы. Идеальные концентрированные Р. образуют вещества, близкие по физич. и химич. свойствам; таковы, напр., Р. изотопов, изомеров или членов одного гомологич. ряда. В таких Р. ур-ние (13) соблюдается для каждого компонента при всех значениях X_i от 0 до 1. Отсюда следует, что при образовании идеального концентрированного Р. при постоянных P и T из n_1 молей чистого первого компонента, n_2 молей чистого второго компонента и т. д. изменения величин V, H, S даются равенствами

$$\Delta V = 0 \quad (16); \quad \Delta H = 0 \quad (17); \quad \Delta S = -R\sum n_i \ln X_i \quad (18)$$

Согласно (16), (17) и (18), образование идеального концентрированного Р. происходит без изменения объема и без выделения или поглощения тепла, но всегда сопровождается возрастанием энтропии (потому что все $X_i < 0$).

Если газовая фаза, находящаяся в равновесии с Р., является идеальной, то парциальное давление насыщенного пара любого компонента идеального концентрированного Р. подчиняется закону Рауля при всех концентрациях:

$$P_i = P_i^\circ X_i \quad (19)$$

где P_i — парциальное давление насыщенного пара компонента i над Р., P_i^0 — давление насыщенного пара чистого компонента i. Состав пара над идеальным концентрированным Р. отличается от состава Р. (подробнее см. *Рауля закон*). Это различие позволяет достигнуть полного разделения компонентов путем дробной перегонки (см. *Ректификация*).

Реальные жидкие Р. в общем случае не подчиняются законам идеальных концентрированных Р. В частности они показывают отклонения от закона Рауля. Если парциальные давления паров компонентов больше вычисленных по закону Рауля, то отклонения наз. положительными, если меньше, то — отрицательными. В первом случае на кривой зависимости общего давления пара от состава Р. может появиться максимум, во втором — минимум (подробнее см. *Жидкие системы* и *Коновалова законы*). В точке максимума или минимума состав жидкой смеси одинаков с составом равновесного с ней пара. Такая смесь наз. азеотропной (см. *Азеотропные смеси*).

Путем дробной перегонки практически полностью разделяются компоненты Р., не имеющие максимума или минимума на кривой общего давления пара. При наличии экстремума разделение таким путем можно довести лишь до получения одного из компонентов и азеотропной смеси, кипящей без изменения состава. Состав пара, находящегося в равновесии с Р. данного состава, и состав азеотропной смеси зависят от темп-ры. Характер этой зависимости отражают *Вревского законы*. Этими законами указывается путь к смещению экстремума, а следовательно, и к разделению азеотропных смесей.

Идеальные разбавленные Р. возникают, когда мольная доля одного из компонентов, наз. растворителем, близка к 1, а остальных, наз. растворенными веществами, близка к 0. Как бы ни были несходны растворитель и растворенные вещества, Р. будет идеален, если концентрация растворенных веществ достаточно мала. В разбавленном Р. мольная доля растворенного вещества X_i, где $i = 2, 3...$ (индекс 1 обозначает растворитель), пропорциональна его молярности C_i; поэтому для растворенного вещества ур-ние (13) можно заменить следующим

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i \quad (20)$$

Разумеется, численные значения μ_i° в (13) и (20) различны. Если концентрация растворенного вещества выражается каким-либо иным способом, будет справедливо аналогичное уравнение, с соответственно измененной величиной μ_i°. Из равенства химич. потенциалов растворенного вещества в Р. и его пара над Р. вытекает зависимость между парциальным давлением пара растворенного вещества P_i над Р. и его концентрацией C_i в Р. (*Генри закон*):

$$P_i = k_i C_i \quad (21)$$

Из уравнения (6) следует, что если растворенные вещества подчиняются закону Генри, то растворитель подчиняется закону Рауля (19).

С понижением давления пара растворителя, вызванным растворением нелетучего вещества, связано повышение темп-ры кипения Р. Уменьшение химич. потенциала растворителя проявляется также в понижении темп-ры затвердевания Р. Следует отметить, что темп-ра затвердевания Р. может не только понижаться, но и повышаться или не изменяться в тех случаях, когда в виде твердой фазы выделяются не кристаллы чистого растворителя, а твердый Р. Если как жидкий, так и твердый Р. идеальны, то

$$\Delta T_з = K_{кр.} m_ж (1 - m_{тв.}/m_ж) \quad (22)$$

Здесь $\Delta T_з$ — изменение температуры затвердевания, $m_{тв.}$ и $m_ж$ — моляльности твердого и жидкого Р., $K_{кр.}$ — криоскопич. постоянная растворителя. С понижением химич. потенциала растворителя в Р. связано и явление осмоса, т. е. проникновение чистого растворителя в Р. через разделяющую их полупроницаемую перегородку. *Осмотическое давление*, понижение давления пара растворителя, повышение темп-ры кипения и понижение темп-ры затвердевания в бесконечно разбавленных Р. не зависят от природы растворенного вещества, а только от мольной концентрации. Такие свойства наз. коллигативными. Каждым из них можно воспользоваться для определения молекулярного веса, степени диссоциации или показателя ассоциации растворенного вещества (см. *Рауля закон*, *Криоскопия*, *Эбулиоскопия*, *Осмотическое давление*). Одним из следствий ур-ния (20) является закон распределения. Вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной темп-ре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества:

$$C_2'/C_2'' = K \quad (23)$$

где C_2' и C_2'' — концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях, K — коэфф. распределения. Если оба Р. остаются идеальными разбавленными Р. вплоть до насыщения, то насыщение наступает одновременно, и коэфф. распределения, сохраняя свою величину, характеризует отношение растворимостей данного вещества в обоих растворителях. Извлечение растворенного вещества из Р. вторым растворителем, не смешивающимся с первым (экстракция), основано на применении закона распределения.

При диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества в одном из растворителей ур-ние

(23) заменяется следующим:

$$(C_2')^n / C_2'' = K \qquad (24)$$

где n — отношение средних молекулярных весов во втором и первом растворителях, т. е. $n = M_2''/M_2'$. Если химич. реакция

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots$$

протекает в Р. бесконечно разбавленном, как по отношению к исходным веществам A_1, A_2, ..., так и по отношению к продуктам реакции B_1, B_2, ..., то в состоянии равновесия

$$\frac{C_{B_1}^{b_1} C_{B_2}^{b_2} \ldots}{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} \ldots} = K \qquad (25)$$

где K — константа равновесия реакции, зависящая от темп-ры.

Простые закономерности, справедливые для идеальных Р., не отражают свойств реальных Р. Величины химических потенциалов компонентов реальных Р. неудобны для численного выражения свойств реальных Р. Действительно, когда концентрация компонента уменьшается до нуля, его химич. потенциал, как показывают ур-ния (13) или (20), стремится к $-\infty$ (при $X_i \to 0$ эти ур-ния всегда справедливы). В связи с этим Льюисом была введена термодинамич. функция—активность, непосредственно связанная с химич. потенциалом и удобная для описания реальных Р. Она определяется равенством

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad (26)$$

где a_i — активность компонента i, μ_i° — химич. потенциал компонента i в стандартном состоянии, т. е. при $a_i = 1$. Величина μ_i° в (26) фиксируется требованием, чтобы в области составов, в к-рой для данного компонента выполняется ур-ние (13) или (20), a_i равнялась X_i, или C_i, соответственно. Это означает, что для концентрированного неидеального Р., в к-ром нет оснований один из компонентов считать за растворитель, а другие — за растворенные вещества, за стандартное состояние всех компонентов принимается их состояние в виде чистой жидкости при темп-ре и давлении Р. ($X_i = 1$). Для разбавленного неидеального Р. стандартное состояние растворителя определяется так же, как и в предыдущем случае, а за стандартное состояние растворенного вещества принимается воображаемое состояние, в к-ром растворенное вещество ведет себя как в идеальном разбавленном Р. с $C_i = 1$ (см. *Стандартное состояние*).

Наряду с активностью вводится коэффициент активности γ_i с помощью определений

$$\gamma_i = a_i/X_i \qquad (27)$$

$$\gamma_i = a_i/C_i \qquad (28)$$

из к-рых первое применяется в тех случаях, когда в стандартном состоянии $X_i = 1$, а второе — когда в стандартном состоянии $C_i = 1$. Следовательно, в стандартном состоянии всегда $\gamma_i = 1$.

Заменяя концентрации активностями в уравнениях, описывающих равновесие, т. е. в (19), (21), (23), (24) и (25), мы можем применять их для реальных Р. (подробнее см. *Активность*).

Если пар над Р. нельзя считать идеальным газом, то его давление должно быть заменено летучестью f_i, которая вводится в ур-ние химич. потенциала компонента газовой смеси вместо давления так же, как активность вводится вместо концентрации

$$(\mu_i)_{\text{газ}} = (\mu_i^\circ)_{\text{газ}} + RT \ln f_i \qquad (29)$$

Для идеального газа $f_i = P_i$. В стандартном состоянии газа $f_i = 1$. За летучесть компонента жидкого Р. принимается летучесть этого компонента в паровой фазе, находящейся в равновесии с Р. Т. обр., если Р. и пар не идеальны, то, вместо закона Рауля в форме (19) и закона Генри в форме (21), имеем

$$f_i = f_i^\circ a_i \qquad (30)$$

где f_i° — значение f_i при $a_i = 1$, т. е. в стандартном состоянии.

Последнее выражение может рассматриваться как определение активности, равноценное ур-нию (26): $a_i = f_i/f_i^\circ$.

Статистический метод определения термодинамических функций Р. основан на вычислении интеграла состояний

$$Z = \frac{1}{h^f \prod_i N_i!} \int \ldots \int e^{-\frac{E(q,\,p)}{kT}} dq dp \qquad (31)$$

Здесь $E(q, p)$ — полная энергия Р., представленная как функция всех координат и всех импульсов молекул, образующих Р., f — число степеней свободы всех молекул, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана; N_i — число молекул компонента i. Свободная энергия Гельмгольца

$$A = -kT \ln Z \qquad (32)$$

(см. *Статистическая термодинамика*). Зная A, можно вычислить и другие термодинамич. функции Р. Нахождение функции $E(q, p)$ связано с большими трудностями, т. к. молекулярная структура Р. и межмолекулярные взаимодействия, от к-рых зависят свойства Р., недостаточно изучены. Обычно выбирается та или иная модель Р. Для этой модели вычисляется $E(q, p)$ и результаты последующих расчетов сравниваются с данными опыта.

В ряде случаев при элементарной трактовке Р. расчет энтропии и энергии Р. производится раздельно. Энтропию Р. можно вычислять, пользуясь ур-нием Больцмана $S = k \ln W$, где W — термодинамич. вероятность или число возможных микросостояний системы при данных энергии, объеме и числе молекул. При образовании идеального Р изменение внутренней энергии $\Delta U = 0$, а $\Delta S = k \ln(W/W_0)$, где W и W_0 — термодинамич. вероятности Р. и компонентов до смешения.

Если перестановки разнородных молекул не ведут к изменению энергии, то для двухкомпонентного Р.

$$\frac{W}{W_0} = \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!} \qquad (33)$$

и

$$\Delta S = k \ln \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!} \qquad (34)$$

где N_1 и N_2 — числа молекул первого и второго компонентов.

Применяя формулу Стирлинга ($N! = N \ln N - N$), получаем

$$\Delta S = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1+N_2} \right) \qquad (35)$$

или

$$\Delta S = -R\,[n_1 \ln X_1 + n_2 X_2] \qquad (36)$$

где R — газовая постоянная, n_1 и n_2 — числа молей первого и второго компонентов, X_1 и X_2 — мольные доли компонентов. Из $\Delta U = 0$ и $\Delta V = 0$ следует, что $\Delta H = 0$. Впрочем если P невелико, то для жидких Р. можно пренебречь величиной $P\Delta V$, даже если $\Delta V \neq 0$.

Отсюда вытекают все остальные термодинамич. зависимости для идеальных концентрированных Р. (см. выше).

Для реальных Р. могут не выполняться оба соотношения или одно из них. Обозначим величину ΔS,

отвечающую ур-нию (36) через $\Delta S_{ид.}$ Р., для к-рых $\Delta H \neq 0$, а $\Delta S = \Delta S_{ид.}$, наз. регулярными.

Общее изменение энергии при образовании Р. можно считать равным изменению потенциальной энергии, т. к. кинетич. энергия не изменяется, если движение молекул в Р. и чистых жидкостях одинаково. Допустим, что молекулы компонентов близки по размерам и любая молекула взаимодействует с ν ближайшими соседями любого сорта и не взаимодействует с более отдаленными молекулами. Изменение потенциальной энергии при образовании двух пар молекул смешанного типа из двух пар однородных молекул равно $2\mathscr{E}_{12}-\mathscr{E}_{11}-\mathscr{E}_{22}$, где $\mathscr{E}_{12}$ — энергия взаимодействия разнородных молекул, $\mathscr{E}_{11}$ и $\mathscr{E}_{22}$ — энергия взаимодействия однородных молекул. Тогда при образовании ν смешанных пар из $\nu/2$ пар каждого типа изменение потенциальной энергии (называемое энергией взаимообмена)

$$\Delta\mathscr{E} = \nu\,(\mathscr{E}_{12} - {}^1/_2\mathscr{E}_{11} - {}^1/_2\mathscr{E}_{22}) \qquad (37)$$

Для двухкомпонентного Р., состоящего из N_1 молекул первого компонента и N_2 молекул второго, потенциальная энергия

$$E = N_1\overline{\mathscr{E}}_1^{\circ} + N_2\overline{\mathscr{E}}_2^{\circ} + \frac{N_1N_2}{N_1+N_2}\Delta\mathscr{E} \qquad (38)$$

где $\overline{\mathscr{E}}_1^{\circ}$ и $\overline{\mathscr{E}}_2^{\circ}$ — средняя потенциальная энергия молекулы в чистых первом и втором компонентах.

Тогда

$$\Delta E = \Delta H = \frac{N_1N_2}{N_1+N_2}\Delta\mathscr{E} \qquad (39)$$

Если $N_1+N_2=N_A$, где N_A — число Авогадро, то

$$\Delta H = N_A\Delta\mathscr{E}X_1X_2 \qquad (40)$$

Это ур-ние дает величину теплового эффекта при образовании 1 моля Р. Очевидно, что образование Р. не сопровождается тепловым эффектом, если $\Delta\mathscr{E} = 0$. Если $\Delta\mathscr{E}$ больше или меньше нуля, то минимум или максимум теплоты смешения соответствует Р., в к-ром $X_1 = X_2 = 0{,}5$.

Химич. потенциалы и парциальные давления паров компонентов бинарного регулярного Р. выражаются симметричными формулами. Приведем их для первого компонента:

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT\ \ln X_1 + N_A\Delta\mathscr{E}X_2^2 \qquad (41)$$

$$P_1 = P_1^{\circ}X_1\ \exp\left(bX_2^2\right) \qquad (42)$$

где $b = \frac{N_A\Delta\mathscr{E}}{RT}$. Если $\Delta\mathscr{E}>0$, то Р. показывает положительные отклонения от закона Рауля. При $\Delta\mathscr{E}<0$ — отклонения отрицательны. Если $b>2$, то Р. распадается на две фазы. При повышении темп-ры b убывает и при критич. темп-ре растворения $b = 2$. Энергия взаимообмена $\Delta\mathscr{E}$ может быть определена как из теплот смешения, так и из данных по давлению пара.

Если при образовании Р. $\Delta H = 0$, но $\Delta S \neq \Delta S_{ид.}$, то Р. называется **атермическим**. Вполне беспорядочное расположение молекул, принятое для регулярных Р., возможно лишь в том случае, когда размеры молекул близки между собой. Тогда $\overline{S}_i = \overline{S}_{iид.}$. Значительное различие в молярных объемах компонентов приводит к большему изменению энтропии при образовании Р., чем это свойственно идеальным Р., т. е. $\overline{S}_i > \overline{S}_{iид}$. Химич. потенциал компонента атермич. Р.

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ \ln X_i - T\,(\overline{S}_i - \overline{S}_{iид.}) \qquad (43)$$

Атермич. Р. показывают отрицательные отклонения от закона Рауля и коэфф. активности компонента в таком Р. связан с избыточной энтропией ур-нием

$$\ln\gamma_i = -\frac{\overline{S}_i - \overline{S}_{iид.}}{R} \qquad (44)$$

К атермическим Р. близки Р. полимеров в обычных растворителях; для них теплоты смешения малы и в нек-рых случаях близки к нулю. Молекулы полимеров представляют собой цепи, отдельными звеньями к-рых являются простые молекулы (мономеры). Степень полимеризации, т. е. число звеньев в цепи, может быть очень велика. В связи с этим молекулярные веса полимеров достигают величин порядка 10^4—10^5. Средний молекулярный вес полимера определяется по осмотич. давлению, т. к. остальные коллигативные свойства разбавленных Р. полимеров трудно измерять из-за их малых величин. Для определения молекулярных весов полимеров используются также измерения вязкости Р., коэфф. диффузии и др. методы.

Растворение аморфных полимеров при неограниченной взаимной растворимости полимера и растворителя протекает необычно. Полимер набухает до полного использования растворителя, молекулы к-рого проникают в объем полимера, раздвигая полимерные цепи. При ограниченной взаимной растворимости образуются две фазы: разбавленный Р. полимера в растворителе и набухший полимер.

При построении статистич. теории атермич. Р. вводится представление о Р. как о нек-рой кристаллич. решетке. Молекулы в зависимости от их размера могут занимать один или несколько узлов решетки. Большие молекулы можно разделить на несколько элементов, каждый из к-рых занимает один узел. В случае полимеров такими элементами являются звенья цепей. Определяется термодинамическая вероятность такой решетки для Р., в к-рой размещаются N_1 молекул растворителя и pN_2 звеньев полимера (p — число звеньев в молекуле).

Лит.: Герасимов Я. И. [и др.], Курс физической химии, М., 1963; Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., Физическая химия, М., 1963; Киреев В. А., Курс физической химии, 2 изд., М., 1956; Шахпаронов М. И., Введение в молекулярную теорию растворов, М., 1956; Семенченко В. К., Физическая теория растворов, М.—Л., 1941; Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, пер. с англ., М., 1962; Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Термодинамика растворов, М.—Л., 1956; Вагнер К., Термодинамика сплавов, М., 1957; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1963; Гликман С. А., Введение в физическую химию высокополимеров, Саратов, 1959.

К. С. Пономарева.

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. Линейные полимеры в зависимости от наличия или отсутствия сродства к низкомолекулярной жидкости могут образовать при смешении с ней истинный р-р или коллоидную систему (латекс). Истинный р-р высокомолекулярного соединения — термодинамически устойчивая гомогенная равновесная система, образующаяся самопроизвольно при контакте полимера с низкомолекулярной жидкостью при наличии сродства между ними. Растворению полимера всегда предшествует *набухание*. Надмолекулярные структуры полимеров (пачки, кристаллы, и др.) при взаимодействии с растворителем постепенно распадаются. В очень разб. р-рах содержатся отдельные изолированные, не взаимодействующие друг с другом *макромолекулы*, непрерывно изменяющие свою форму вследствие способности сгибаться от теплового движения. Средние размеры таких скрученных макромолекул (клубков) зависят от природы полимера и растворителя. Чем жестче цепь полимера, тем более вытянутая форма клубка; чем сильнее взаимодействие полимера с растворителем, тем больше клубок разбухает.

При увеличении концентрации полимера в р-ре клубки развертываются, и более или менее распрям-

ленные макромолекулы взаимодействуют друг с другом с образованием неупорядоченных ассоциатов. В очень конц. р-рах образуются более упорядоченные структурные образования, сохраняющиеся в полимерах. Наряду с ассоциацией в Р. в. с. наблюдается сольватация, т. е. взаимодействие между молекулами полимера и растворителя. Одна полярная группа цепи полимера прочно связывает одну (в случае сильно полярных групп — 2—3) полярную молекулу растворителя, в результате чего образуются мономолекулярные сольватные слои. Вся остальная часть растворителя удерживается полимером менее прочно.

Истинные Р.в.с. подчиняются правилу фаз Гиббса. Для многих двух- и трехкомпонентных систем, содержащих полимер, получены диаграммы состояния, свидетельствующие о равновесии в этих системах. Диаграммы состояния по методу треугольника Гиббса получены для систем полимер — жидкость I — жидкость II и полимер I — полимер II — жидкость.

Растворение полимеров и достижение равновесия в Р. в. с. вследствие большого размера молекул полимеров происходят чрезвычайно медленно. Поэтому, напр., при изменении темп-ры структурное равновесие устанавливается очень длительное время, в течение к-рого изменяются все свойства р-ра.

Над Р. в. с. находятся пары только низкомолекулярной жидкости (растворителя), т. к. при обычных условиях полимеры в парообразную фазу перейти не могут. Относительное давление пара p_1/p_1° (p_1 и p_1° — давление пара соответственно над р-ром и над чистым растворителем) во всей области концентраций значительно меньше мольной доли растворителя в растворе, т. е. в Р. в. с. наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. Кривые зависимости относительного давления пара от весовой или объемной доли растворителя позволяют рассчитать разность химич. потенциала растворителя в растворе μ_1 и чистого растворителя μ_1° по ур-нию:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^\circ = 2{,}303\, RT \lg\left(p_1/p_1^\circ\right) \qquad (1)$$

где T — абсолютная темп-ра, R — универсальная газовая постоянная.

Величина $\Delta\mu_1$, являющаяся мерой термодинамич. сродства полимера к растворителю, при самопроизвольном процессе отрицательна ($\Delta\mu_1<0$). Чем больше $\Delta\mu_1$ по абс. величине, тем больше сродство между компонентами. Растворители, имеющие большое сродство к полимеру, наз. хорошими, имеющие малое сродство — плохими. Термодинамич. сродство растворителя к полимеру можно оценить, измеряя осмотич. давление π разб. р-ров, связанное с величиной $\Delta\mu_1$ ур-нием:

$$\Delta\mu_1 = -\pi\bar{V}_1 \qquad (2)$$

где $\bar{V}_1$ — парциальный молярный объем растворителя. Чем больше осмотич. давление π, тем больше $\Delta\mu_1$ и тем больше сродство.

Зависимость осмотич. давления р-ра от концентрации полимера в растворе выражается степенным рядом

$$\pi/c = A_1 + A_2c + A_3c^2 + \ldots \qquad (3)$$

где A_1, A_2, A_3 и т. д. — вириальные коэффициенты.

Согласно ур-нию (3), зависимость приведенного осмотич. давления π/c от концентрации на графике выражается кривой линией, что в ряде случаев подтверждается опытными данными. Однако для большого числа р-ров зависимость $\pi/c=f(c)$ выражается прямой, отсекающей на оси ординат отрезок $A_1=RT/M_2$, где M_2 — мол. вес полимера. Второй вириальный коэфф. A_2 характеризует наклон прямой. Очевидно, чем больше сродство растворителя к полимеру, тем больше величина π, тем круче прямая, тем больше A_2. Следовательно, хорошие растворители характеризуются большим значением второго вириального коэффициента; плохие — малым значением.

Термодинамич. сродство компонентов в р-ре зависит от парциальных энтальпии ($\Delta\bar{H}_1$) и энтропии ($\Delta\bar{S}_1$) смешения:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 \qquad (4)$$

Энтальпия смешения отражает энергетич. изменения при растворении; энтропия смешения — изменения во взаимном расположении молекул и конформаций полимерных цепей. Самопроизвольное растворение полимера, сопровождающееся уменьшением химич. потенциалов компонентов, может происходить только в том случае, если $|\Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1|<0$. При растворении полимеров с гибкими цепями (обычно это полимеры, находящиеся в высокоэластич. состоянии) $\Delta\bar{H}_1\approx0$, а $\Delta\bar{S}_1\gg0$. Следовательно, их самопроизвольное растворение является следствием резкого возрастания энтропии системы. Растворение полимеров с жесткими цепями, как правило, сопровождается выделением тепла ($\Delta\bar{H}_1<0$), при этом $\Delta\bar{S}_1\leqslant0$, т. е. энтропия системы уменьшается.

Т. о., способность полимеров растворяться в той или иной низкомолекулярной жидкости зависит от соотношения их полярностей, фазового состояния полимера, гибкости макромолекул и плотности их упаковки. Неполярные полимеры, макромолекулы к-рых гибки, неограниченно растворяются в неполярных жидкостях (напр., каучуки в углеводородах). Сильно полярные полимеры с жесткими цепями (*целлюлоза* и др.) с неполярными жидкостями вообще не взаимодействуют, а в жидкостях, близких к ним по полярности, только ограниченно набухают. Они растворяются только в очень активных растворителях. Аморфные полимеры растворяются значительно легче кристаллических. Плотная упаковка макромолекул, обусловливающая большое межмолекулярное взаимодействие, затрудняет растворение; рыхло упакованные полимеры (атактич. *полистирол* и др.) хорошо растворяются в растворителях, близких к ним по полярности.

Растворимость полимеров зависит от темп-ры. В большинстве случаев растворимость возрастает с увеличением темп-ры. Однако в системах сильно полярных полимеров и растворителей, взаимодействующих друг с другом с большими тепловыми эффектами, в согласии с общими соображениями термодинамики, растворимость улучшается с понижением темп-ры и наблюдается нижняя критич. темп-ра смешения.

Одной из особенностей Р. в. с. является их высокая вязкость. Даже р-ры концентрации ~1% имеют вязкость, в 18—20 раз превышающую вязкость растворителя, а во всем диапазоне вязкость раствора изменяется на 13—15 порядков по сравнению с вязкостью чистых растворителей (от $\sim10^{-2}$ до 10^{12}—10^{13} *пуаз*). Вязкость разб. р-ров связана с гидродинамич. свойствами изогнутых макромолекул в р-ре. Такие молекулярные клубки двигаются поступательно и вращаются в потоке. При этом происходит трение *сегментов макромолекул* о молекулы растворителя, что макроскопически проявляется в увеличении вязкости р-ра по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Вязкость, вызванная движением отдельных макромолекул, оценивается характерич. вязкостью [η], т. е. приведенной вязкостью, экстраполированной к нулевой концентрации.

Механизм течения конц. р-ров близок механизму течения самих полимеров и заключается в последовательном перемещении отрезков цепей (сегментов) и

сложных надмолекулярных структур. При этом одновременно с необратимой деформацией течения развивается обратимая высокоэластич. деформация. Коэфф. вязкости рассчитывают по деформации течения.

Коэфф. вязкости Р. в. с. зависит от величины приложенного напряжения сдвига, или градиента скорости, т. е. растворы полимеров ведут себя как неньютоновы жидкости. Поэтому для получения ньютоновой вязкости кривые зависимости η от указанных величин экстраполируют на нулевую скорость сдвига. Коэфф. вязкости Р. в. с. зависит от мол. веса M полимера, природы растворителя и темп-ры. Для разб. р-ров зависимость характеристич. вязкости от M выражается ур-нием

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (5)$$

где K и α — постоянные, определяемые для каждой системы полимер — растворитель. Для конц. р-ров в области достаточно высоких мол. весов полимера справедливо ур-ние

$$\lg \eta = 3{,}4 \lg M + C \quad (6)$$

где C — постоянная, зависящая от природы полимера и темп-ры.

Характеристич. вязкость больше для хороших, чем для плохих растворителей, так как в первых макромолекулярные клубки имеют в среднем бóльшие размеры. Вязкость конц. р-ров зависит от вязкости растворителя и от энергии взаимодействия полимера с растворителем, определяющей гибкость цепей и размеры надмолекулярных структур. Вязкость р-ров полимера в разных растворителях может отличаться более чем в 1000 раз. С повышением темп-ры вязкость Р. в. с. уменьшается.

Исходя из квазикристаллич. модели р-ра, была развита теория Р. в. с., к-рая приводит к следующим выражениям для парциальной энтропии смешения и разности химич. потенциалов компонентов:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \ln (1-\varphi_2) - R(1-1/x)\varphi_2 \quad (7)$$

$$\Delta \bar{S}_2 = -R \ln (1-\varphi_1) + R(x-1)\varphi_2 \quad (8)$$

$$\Delta \mu_1 = RT\left[\ln (1-\varphi_2) + (1-1/x)\varphi_2 + \chi_1 x \varphi_2^2\right] \quad (9)$$

$$\Delta \mu_2 = RT\left[\ln (1-\varphi_1) - (x-1)\varphi_1 + \chi_2 x \varphi_1^2\right] \quad (10)$$

где x — число сегментов в цепи, φ_2 и φ_1 — объемные доли полимеров и растворителя в растворе и χ_1 и χ_2 — постоянные, учитывающие энергию взаимодействия полимера с растворителем.

Эти ур-ния хорошо оправдываются только для р-ров с гибкими полимерными цепями, близких к атермич. системам.

Для очень разб. р-ров ур-ния (7—10) упрощаются

$$\Delta \bar{S}_1 = R\psi_1 \varphi_2^2 \quad (11)$$

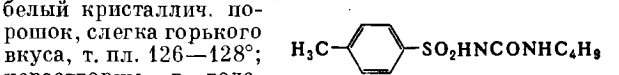
$$\Delta \mu_1 = RT(k_1 - \psi_1)\varphi_2^2 \quad (12)$$

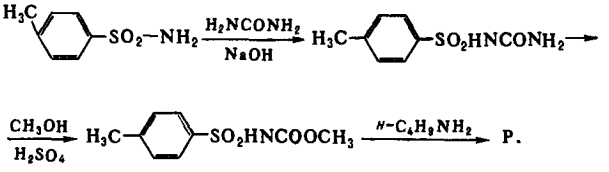
где ψ_1 и k_1 — постоянные, учитывающие влияние природы растворителя соответственно на энтропию и энтальпию смешения. Ур-ние (12) принято записывать в следующем виде

$$\Delta \mu_1 = -RT\psi_1 (1-\theta/T)\varphi_2^2 \quad (13)$$

где $\theta = k_1 T/\psi_1$, θ — темп-ра, при к-рой разб. р-р полимера ведет себя как идеальный, т. е. $\Delta\mu_1 = 0$ (т е м п-р а Ф л о р и). При этом второй вириальный коэфф. равен нулю. Можно показать, что θ — это критич. темп-ра смешения полимера бесконечно большого мол. веса. Из теории следует, что при этой темп-ре внутримолекулярное дальнодействующее взаимодействие звеньев цепи и взаимодействие молекулярного клубка с растворителем компенсируют друг друга и поэтому не влияют на его размеры — клубок находится в «невозмущенном» состоянии. Поэтому все определения размеров молекулярных клубков производят при θ-темп-ре, к-рую для каждой системы полимер — растворитель определяют экспериментально, из температурного коэфф. осмотич. давления или из графич. зависимости $T_{крит.} = f(1/\sqrt{M})$ путем экстраполяции $1/\sqrt{M} \to 0$ или $\sqrt{M} \to \infty$. *А. А. Тагер.*

РАСТИНОН (бутамид, N^1-4-метилбензолсульфонил-N^2-*н*-бутилмочевина) $C_{12}H_{18}O_3N_2S$, мол. в. 270,86 — белый кристаллич. порошок, слегка горького вкуса, т. пл. 126—128°; нерастворим в воде, растворим в спирте, трудно — в эфире. Для качественного определения Р. смешивают с разб. H_2SO_4, кипятят и прибавляют NaOH до щелочной реакции—появляется запах $C_4H_9NH_2$. Для количественного определения навеску Р. растворяют в спирте и титруют NaOH по тимолфталеину до синего окрашивания. Р. получают по схеме:





Р. применяют для лечения сахарного диабета, гл. обр. у лиц пожилого возраста.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Засосов В. А., Акифьева Т. Н., Веселитская Т. А., Мед. пром-сть СССР, 1960, № 1, 7; Machova, J., Farmàcia (Českosl.), 1957, 26, № 8, 235.

В. А. Засосов.

РАСШИРЕНИЕ ГАЗОВ — увеличение уд. объема газа, достигаемое обычно снижением его давления. Р. г. производится в дроссельных приборах и в расширительных машинах. Последние предназначаются либо только для получения механич. энергии (турбины, пневмодвигатели), либо для одновременного получения энергии и холода (д е т а н д е р ы). Р. г. в детандерах является наиболее эффективным способом их охлаждения. Максимальное охлаждение газа при его расширении от начального состояния (давление $P_н$ и темп-ра $T_н$) до конечного давления $P_к$ возможно при адиабатном (изоэнтропийном) процессе ($Q_{внешн.} = 0$; $S = const$). При этом конечная темп-ра газа (идеального)

$$T_{к_t} = T_н (p_к/p_н)^{(k-1)/k}$$

где $k = C_p/C_v$ — показатель адиабаты (для двухатомных газов $k = 1{,}4$; для гелия $k = 1{,}67$). Для реальных газов $T_{к_t}$ определяется по диаграммам $T—S$ или $I—S$. Энергия Р. г. в детандере передается обычно генератору электрич. тока. Уд. количество холода (на 1 *кг* газа), получаемого в детандере, равно разности энтальпии газа до и после расширения $h = I_н - I_к$ *ккал/кг*. Максимальное значение h_t при заданных $p_н$, $T_н$ и $p_к$ соответствует изоэнтропийному расширению газа. Последнее, однако, неосуществимо в реальных машинах из-за неизбежных потерь холода, обусловленных необратимостью рабочего процесса. Поэтому в действительном процессе расширения уд. количество холода $h < h_t$ и газ охлаждается до темп-ры $T_к$, к-рая выше $T_{к_t}$. Разность $h_t - h = \Delta h$ наз. уд. потерей холода. Отношение $h/h_t = \eta_{ад.}$ наз. а д и а б а т и ч е с к и м к п д и характеризует эффективность работы детандера.

По принципу действия детандеры делятся на поршневые и турбодетандеры; известны также шестерен-

чатые, ротационные, винтовые и др. типы детандеров, к-рые, однако, не получили широкого распространения. Турбодетандеры имеют след. преимущества перед поршневыми: компактность, надежность в работе, отсутствие смазки рабочих органов (что предотвращает загрязнение газа), высокая термодинамич. эффективность. Области применения промышленных воздушных поршневых детандеров и турбодетандеров характеризуются след. параметрами:

Детандеры	Рабочее давление, *ат*	Расход газа, *кг/час*	Степень расширения $p_к = p_к/p_н$
Поршневые	6—220	50—4000	0,1—0,04
Турбодетандеры	6—30	800—60000	0,25—0,05

Поршневые детандеры выполняются обычно в виде машин простого действия, вертикального или горизонтального расположения. Детандеры высокого давления (150—200 *ат*) работают обычно на воздухе с начальной темп-рой 240—300°К. Детандеры среднего (28—60 *ат*) и низкого (5—7 *ат*) давлений используются в небольших установках для расширения предварительно охлажденного газа (начальная темп-ра при работе на воздухе 120—200°К, а при работе на гелии или водороде 25—60°К). Наибольшее распространение получили поршневые детандеры (рис. 1) для работы в установках для разделения воздуха.

Поршневые детандеры — тихоходные машины (n = =100—400 *об/мин*); при использовании разгруженных клапанов удается довести число оборотов небольших машин до 1200 *об/мин*; поршневые детандеры снабжаются устройствами для регулирования холодопроизводительности, чаще всего методом изменения угла отсечки впуска, а иногда изменением числа оборотов. Наименее эффективным способом является дросселирование газа перед детандером. Поршневое уплотнение осуществляется металлич. поршневыми кольцами со смазкой маслами, имеющими низкую темп-ру застывания. В конструкциях уплотнений без смазки применяют графит, армированный фторопласт с различными присадками, кожу и др. В гелиевых детандерах применяют бесконтактные щелевые или лабиринтные уплотнения. Основные данные, характеризующие промышленные воздушные поршневые детандеры, приведены в табл. 1.

Турбодетандеры используются обычно для охлаждения относительно больших количеств газа при небольших отношениях давления $p_н/p_к$. Наибольшее распространение получили воздушные турбодетандеры, предназначенные для работы в крупных

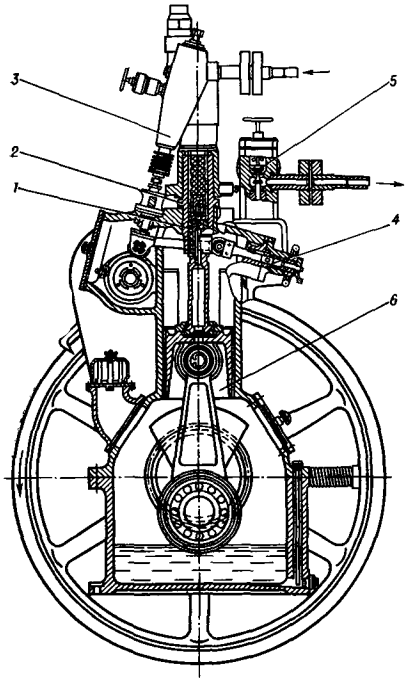


Рис 1.

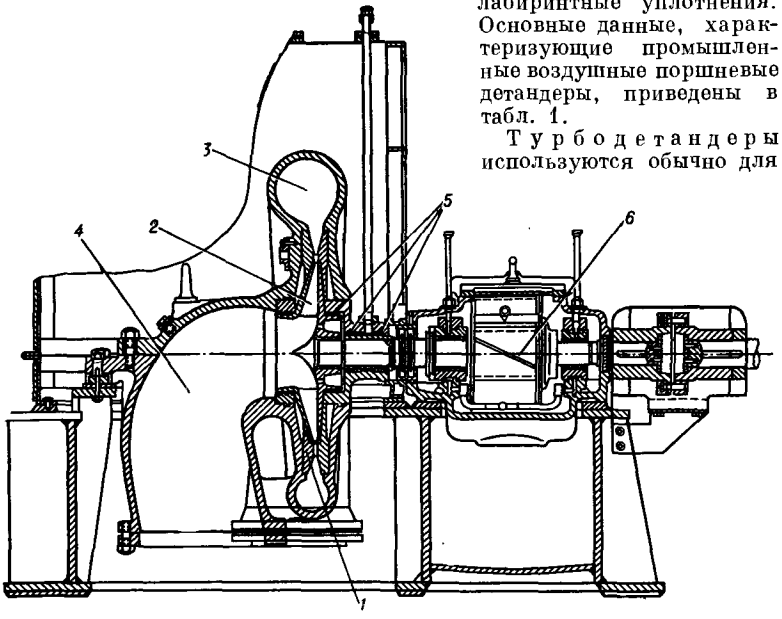


Рис. 2.

Рис. 1. Поршневой детандер: *1* — поршень; *2* — цилиндр; *3* — впускной клапан; *4* — регулятор производительности; *5* — клапан автоматич. выключения; *6* — механизм движения.

Рис. 2. Турбодетандер: *1* — направляющий (сопловой) аппарат; *2* — рабочее колесо; *3* — входная улитка; *4* — выходной патрубок; *5* — лабиринтные уплотнения; *6* — редуктор.

Таблица 1

Марка детандера	ДВД-11	ДВД-9	ДВД-13	ДСД-70/180	ДВД-70/180	ДВД-80/180	ДВД-12	ДВД-10	ДВД-6
Расход газа, *нм³/час*	60	120	250	190	340	635	800	2500	3000
Начальное давление, *ата*	200	200	200	70—55	200	200	200	190	170
Число оборотов, *об/мин* . .	320	325	300	180	200	200	300	350	145
Диаметр цилиндра, *мм* . .	28	36	50	70	70	80	80	85 *	155
Ход поршня, *мм*	130	130	160	180	180	180	180	190	290
Мощность генератора, *квт*	2,8	4,5	14	14	14	40	55	125	130
Вес агрегата, *т*	0,48	0,65	0,86	3,3	3,3	3,3	2,7	5,4	10

Примечания: Темп-ра газа на входе в детандеры 283—303° К (для ДСД-70/180 223° К); давление газа на выходе из детандеров 6 *ат*.

* Число цилиндров равно 2.

установках разделения воздуха низкого давления. Турбодетандеры выполняются в виде радиальных машин с направлением движения газа к центру (рис. 2). Р. г. происходит как в соплах неподвижного направляющего аппарата, так и во вращающемся рабочем колесе. Турбодетандеры такого типа наз. реактивными. Активные турбодетандеры, в к-рых для расширения газа используются только сопла, применяются редко (КТ-3600, см. табл. 2). Принцип действия турбодетандеров заключается в следующем. Газ под давлением $p_н$ с малой скоростью направляется в сопла направляющего аппарата, в к-рых происходит преобразование потенциальной энергии давления в кинетическую, сопровождающееся понижением энтальпии газа. Частично охлажденный газ со скоростью, близкой к скорости звука (при рабочих темп-рах), входит в межлопаточные каналы рабочего колеса. Лопатки колеса профилируются таким образом, что кинетич. энергия газа при его движении по колесу уменьшается.

Основными рабочими характеристиками турбодетандеров являются: степень реактивности ρ, определяемая отношением изоэнтропийного перепада энтальпии в колесе к изоэнтропийному перепаду энтальпии h_t; приведенная окружная скорость колеса $\bar{u}_1=u_1/C_0$, где C_0 — условная скорость, соответствующая перепаду энтальпии h_t; относительная ширина на входе в колесо $\bar{b}_1=b_1/d_1$, где d_1 — наружный диаметр колеса; приведенный диаметр на выходе из колеса $\bar{d}_2=d_2/d_1$ и адиабатич. кпд, к-рый у промышленных турбодетандеров находится в пределах 80—84% и достигается при следующих значениях основных рабочих параметров:

$\rho=0,45-0,5$ $\bar{u}_1=0,65-0,7$

$\bar{b}_1=0,025-0,03$ $\bar{d}_2=0,38-0,5$*

* Для колес с покрывными дисками; для колес без покрывных дисков $\bar{d}_2=0,25-0,35$.

В реактивных турбодетандерах применяются б. ч. простые суживающиеся сопла, устанавливаемые под углом 14—20° к касательной. В косом срезе скорость газа может превышать звуковую. Расход газа через турбодетандер можно определить с помощью газодинамич. функций:

$$G=f_1\frac{mp_н}{\sqrt{zRT_н}}\varkappa_1,$$

где f_1 — сумма узких сечений сопел; $m=\sqrt{kg[2/(k+1)]^{(k+1)/(k-1)}}$ (для воздуха $m=2,15$); $\varkappa_1=\bar{p}(\lambda_{1t})y(\varphi\lambda_{1t})$, где λ_{1t} — коэфф. изоэнтропийной скорости истечения из направляющего аппарата, равный $c_{1t}/a_{кр.}$; c_{1t} — изоэнтропийная скорость истечения; $a_{кр.}=\sqrt{[2k/(k+1)]gzRT_н}$ — критич. скорость; φ — скоростной коэфф. сопел, равный 0,94—0,96 и характеризующий отношение действительной скорости истечения к изоэнтропийной; z — коэфф. сжимаемости;

$$y(\varphi\lambda_{1t})=\left(\frac{k+1}{2}\right)^{1/k-1}\frac{\varphi\lambda_{1t}}{1-\frac{k-1}{k+1}(\varphi\lambda_{1t})^2}$$

Для воздушных турбодетандеров, работающих при скоростях истечения, близких к критическим ($\lambda_{1t}\approx1$)

$$G=0,385f_1p_н/\sqrt{T_н}\ кг/сек$$

где f — в *см*², $p_н$ в *ата*, $T_н$ в °К. Для уменьшения холодопроизводительности турбодетандера прибегают к дросселированию газа или отключают отдельные группы сопел. В табл. 2 приведены основные характеристики промышленных воздушных турбодетандеров.

Таблица 2

Марка турбодетандера	КТ-3600	ТДР-15	ТДР-19	ТДР-14А	ТДР-19-6	ТДР-42-5	ТДР-50-5
Рабочая среда	азот	воздух	воздух	воздух	воздух	воздух	воздух
Расход газа, тысяч *кг/час*	2,8—9	10	16	19,5	24	41,5—50,5	51—60
Начальное давление, *ата*	5,5	5,7	5,9	5,8	5,8	5,2	5,2
Степень расширения ($p_н/p_к$)	0,22	0,25	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25
Начальная температура, °К	138	118	125	117	117	115	115
Изоэнтропийный теплоперепад, *ккал/кг*	12,4	8,9	9,35	8,9	8,9	8,6	8,6
Число оборотов, *об/мин*	7200	11900	6900	6900	6900	5670	5150
Приведенная окружная скорость, соответствующая максимальному адиабатич. кпд	0,36	0,66	0,60	0,67	0,67	0,69	0,69
Приведенный диаметр колеса	0,94	0,42	0,4	0,4	0,4	0,446	0,44
Наружный диаметр колеса, *мм*	312	290	440	500	500	600	660
Ширина направляющего аппарата, *мм*	6,6	7,6	8,7	8,6	10,1	18,7	20
Мощность, *квт*	55	100	170	170	200	630	630

Р. г. в детандерах является наиболее эффективным способом охлаждения газов и широко применяется в технике, в особенности при проведении процессов при низких темп-рах (разделение воздуха, получение сжиженных газов и др.).

Р. г. может быть достигнуто также его дросселированием при протекании газа через суженное сечение без энергообмена с окружающей средой. Процесс дросселирования является изоэнтальпийным, т. е. $I_1=I_2$. При дросселировании идеального газа $\Delta I=C_p\Delta T=0$, и, следовательно, темп-ра остается неизменной. При дросселировании реальных газов происходит изменение их темп-ры, наз. эффектом Джоуля Томсона, или дроссель-эффектом. В процессе дросселирования темп-ра газа в зависимости от его начального состояния может понижаться (положительный дроссель-эффект), повышаться (отрицательный дроссель-эффект) или оставаться неизменной. Различают дифференциальный (I) и интегральный (II) дроссель-эффект:

$$\text{I. } \alpha_I=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I;\quad \text{II. } T_2-T_1=\int_{p_1}^{p_2}\alpha_I\,dp$$

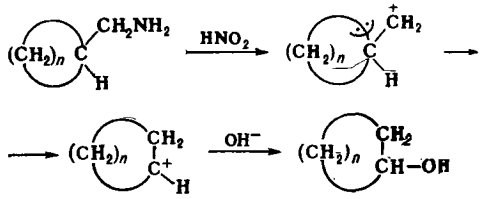
В расчетах в качестве дифференциального дроссель-эффекта принимают изменение темп-ры при понижении давления на 1 *ат*. Для воздуха в области нормальных темп-р $\alpha_I={}^1/_4$ *град/ат*. Интегральное значение дроссель-эффекта удобно находить по диаграммам состояния. Изотермич. эффект дросселирования определяется разностью энтальпий сжатого и расширенного газа, взятой при постоянной темп-ре начала процесса дросселирования $\Delta I_T=C_p\alpha_I\Delta p$. Дроссель-эффект используется в установках разделения газов методом глубокого охлаждения и в ожижителях (гелия, водорода и др.). На использовании процесса дросселирования основаны дроссельные измерительные устройства расхода жидкостей и газов (см. *Дозаторы*, рис. 6).

Лит.: Малков М. П. [и др.], Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения, М.—Л., 1963; Епифанова В. И., Низкотемпературные радиальные турбодетандеры, М., 1961; Зайдель Р. Р., Турбодетандеры кислородных установок, М., 1960; Разделение воздуха методом глубокого охлаждения, т. 2, Промышленные установки, машинное и вспомогательное оборудование, под ред. В. И. Епифановой и Л. С. Аксельрода, М., 1964. *В. И. Епифанова.*

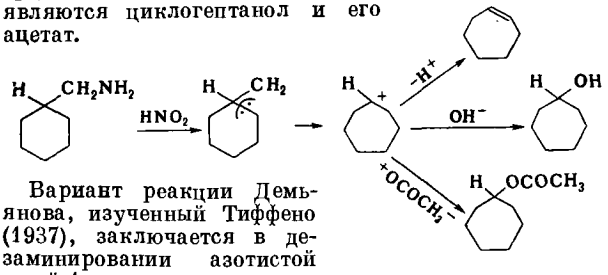
РАСШИРЕНИЕ И СУЖЕНИЕ ЦИКЛА — реакции циклич. систем, гл. обр. алициклических, приводящие к увеличению (расширение) или к уменьшению (сужение) числа атомов углерода в цикле. Расширение цикла (Р. ц.) происходит за счет перехода одного из атомов углерода боковой цепи в цикл. Сужение цикла (С. ц.) вызывается переходом одного из атомов углерода цикла в боковую цепь. Р. ц. может происходить при внедрении *карбенов* в связи С—С и С—О циклич. систем. Известны случаи С. ц. с отщеплением карбена от циклич. системы. При обоих типах реакций цикл всегда изменяется только на один атом углерода.

Р. и с. ц. могут происходить как по гетеролитич., так и по гомолитич. механизмам. При гетеролитич. механизме изменение углеродного скелета вызвано изомеризацией образующегося промежуточно *карбония иона.* Если карбониевый центр возникает в боковой цепи, то происходит Р. ц. Возникновение карбониевого центра при одном из атомов углерода цикла приводит к С. ц.:

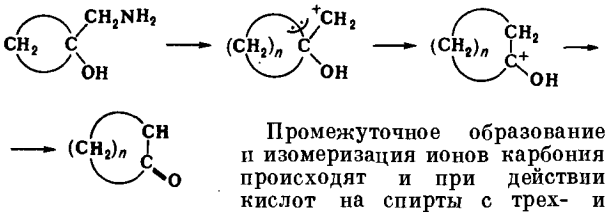
Среди гетеролитич. Р. и с. ц. наиболее изучена *Демьянова перегруппировка*, к-рая происходит при дезаминировании циклич. аминов азотистой к-той и приводит к циклоалканолам. Реакция сопровождается Р. ц. или С. ц. в зависимости от положения,



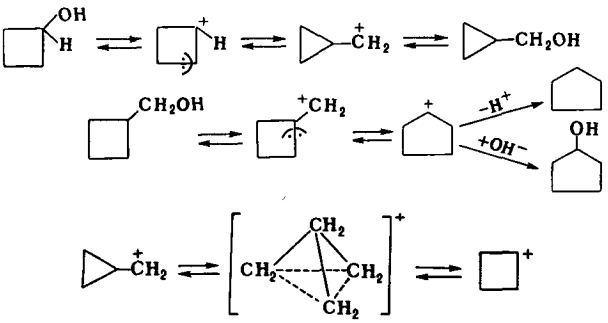
в к-ром возникает карбониевый центр (вне или внутри цикла). В реакцию Демьянова вступают циклы, содержащие от 3 до 8 атомов углерода. Изомеризация иона карбония с изменением углеродного скелета, приводящая к изменению величины цикла, является лишь одним из возможных путей его стабилизации. Поэтому наряду с основными всегда получают ряд побочных продуктов (олефины и др.). При реакции циклогексилметиламина с HNO_2 в среде водной уксусной к-ты основными продуктами являются циклогептанол и его ацетат.



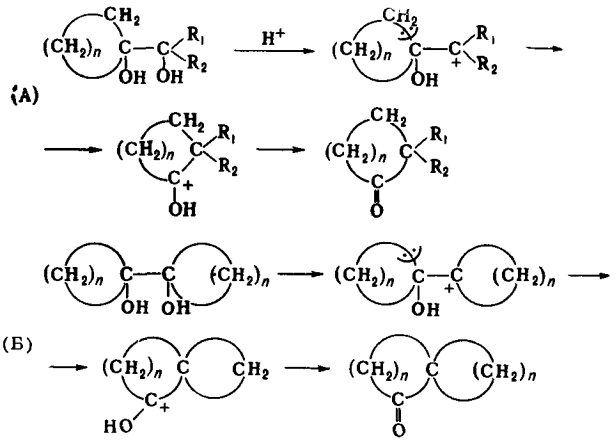
Вариант реакции Демьянова, изученный Тиффено (1937), заключается в дезаминировании азотистой к-той 1-аминометилциклоалканолов, что приводит к образованию циклоалканонов с расширением кольца. Изомеризованный ион карбония, получающийся при реакции Тиффено, содержит рядом с карбониевым центром группу — OH, что обусловливает его меньшую энергию и большую стабильность по сравнению с ионом карбония, получающимся при реакции Демьянова (рядом с карбониевым центром атом водорода). Поэтому данный вариант реакции приводит, как правило, к лучшим выходам, чем реакция Демьянова. Рассмотренные реакции представляют собой удобный препаративный метод Р. ц. циклич. спиртов и кетонов. Они широко применяются при изучении полициклич. систем и стероидов.

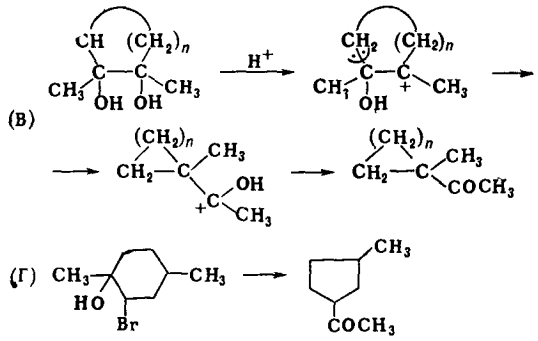


Промежуточное образование и изомеризация ионов карбония происходят и при действии кислот на спирты с трех- и четырехчленными циклами, что имеет следствием С. ц. и Р. ц. (см. *Кижнера реакция*). Такие реакции приводят к равновесной смеси независимо от того, исходят ли из соединения с низшим или высшим циклом. Предложен механизм реакции, основанный на промежуточном образовании неклассич. иона карбония, к-рый легко изомеризуется с изменением величины цикла в любом из двух направлений. Распределение «метки» в цикле при изучении меченых радиоактивным углеродом соединений подтверждает этот механизм.

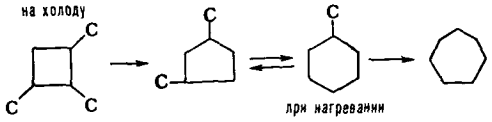


Пинаколиновые перегруппировки алициклич. пинаконов аналогичны перегруппировкам алифатических пинаконов. Превращение пинаконов типов (А) и (Б) в соответствующие пинаколины сопровождается Р. ц. Пинаколиновая перегруппировка пинакона (В), а также отщепление галогеноводородов от галогенгидринов циклич. гликолей (Г) приводят к С.ц.:



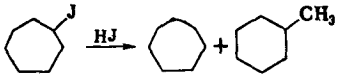


Следует отметить, что при перегруппировках пинаконов (А) и (Б) карбониевый центр по отношению к изменяющему размер кольцу находится в боковой цепи, а в случае пинакона (В) он находится в цикле, чем и объясняется разное направление этих перегруппировок. Дегидратация циклоалкилкарбинолов с пяти-, шести- и семичленными циклами под действием щавелевой к-ты или хлористого цинка часто сопровождается Р. ц. Действие безводного хлористого алюминия на алициклич. углеводороды вызывает Р. ц. или С. ц. в зависимости от условий реакции (среда, темп-ра) и исходного углеводорода. Эти превращения могут быть переданы схемой:

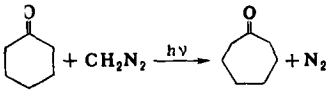


Циклобутаны изомеризуются только с Р. ц., углеводороды ряда циклогептана — только с С. ц. При всех реакциях этого типа образуются смеси, равновесный состав к-рых зависит от темп-ры.

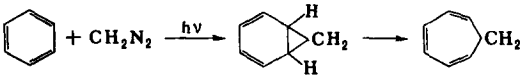
Примером гомолитич. Р. и с. ц. является восстановление циклоалкилиодидов иодистым водородом в газовой фазе при 250—280°. Наряду с нормальным восстановлением в значительной мере происходит С. ц.

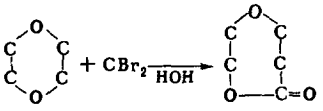


Многие важные в препаративном отношении реакции Р. ц. состоят во внедрении карбенов в связи С—С и С—О. Одним из лучших методов синтеза циклогептанона является Р. ц. циклогексанона свободным метиленом.

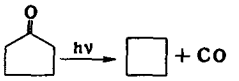


При действии метилена на бензол идет присоединение с последующим расширением кольца и образованием циклогептатриена (с малым выходом). Дибромкарбен способен внедряться в связь С—О в диоксане с Р. ц. и образованием (после гидролиза) γ-окса-2-лактона.



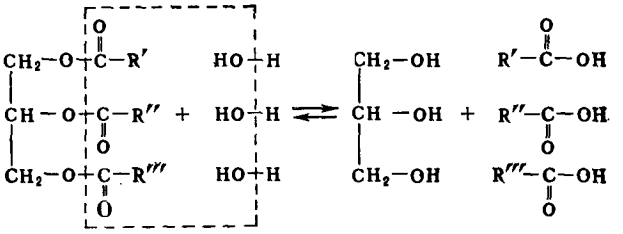


Примером процесса, обратного описанным выше, является фотохимич. распад циклоалканонов с пятью и шестью атомами углерода в цикле. При этих реакциях происходит С. ц., вызванное отщеплением карбена.



Лит.: Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, 2 изд., М., 1964; Organic reactions, v. 11, N. Y.—L., 1960, p. 157—88; Кузнецов В. И., Возникновение химии алициклических соединений, М., 1961. *А. Г. Гинзбург.*

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЖИРОВ — разложение жиров на жирные к-ты и глицерин. Сущность процесса заключается в омылении (гидролизе) триглицеридов, являющихся основным компонентом всех жиров и масел, водой:



Гидролиз триглицеридов протекает ступенчато с образованием промежуточных неустойчивых соединений — ди- и моноглицеридов, в результате последовательного омыления к-рых образуются жирные к-ты и глицерин. Скорость гидролиза увеличивается в присутствии катализаторов при повышении темп-ры и давления.

На омыление 100 вес. ч. жира идет 6—6,5 вес. ч. воды (для кокосового масла 8,1—8,3). В результате реакции получается ок. 95,5 вес. ч. жирных к-т и ок. 10,5 вес. ч. глицерина (для кокосового масла ок. 14). При технич. проведении этого процесса берется значительный избыток воды, с целью получения раствора, содержащего не свыше 15—20% глицерина, что позволяет вести процесс без достаточного приближения к равновесному состоянию системы; глубина расщепления практически достигает 92—97%. В технике расщеплению подвергают растительные масла (сырые и гидрогенизированные), животные и рыбьи жиры (преим. не пищевых сортов), а также жиры морских зверей, используемые для мыловарения или получения технич. жирных кислот. Для Р. ж. на мыловаренных заводах применяют в основном два способа:

Контактный способ ведется при 100°, в открытых баках, с участием катализаторов — серной к-ты и нефтяных сульфокислот (контакта Петрова). Процесс ведут в три периода со сменой глицериновой воды после каждого периода на свежую; общая продолжительность процесса 24 часа. Получаемые жирные к-ты имеют темный цвет, а в глицерине содержится до 3—4% загрязнений.

Безреактивный способ Р. ж., являющийся наиболее экономичным и перспективным, ведется в присутствии воды при 200—225° в металлич. автоклавах (из кислотоупорной стали) под давлением 20—25 *ат*, без добавки катализаторов. Процесс ведется в 2 периода, общей продолжительностью 8 часов. Получаемые жирные к-ты по цвету мало отличаются от исходных жиров, что позволяет использовать их для произ-ва туалетного мыла без дополнительной дистилляции; глицерин содержит всего 0,6—0,8% загрязнений. Безреактивный способ Р. ж. можно проводить непрерывно путем объединения нескольких автоклавов в одну батарею или

в колонне, высотой ок. 20 *м*, изготовленной из кислотоупорной стали. В колонне поддерживается темп-ра до 250°, при давлении до 50 *ат*. Жир подается насосом-дозатором снизу, а вода — другим насосом-дозатором — сверху. Вследствие разных плотностей воды и масла в колонне создается встречный поток жидкостей, в результате чего процесс протекает непрерывно. В этом случае эффективным является объединение двух процессов: расщепления жиров и дистилляции получаемых жирных к-т и глицерина.

Лит.: Технология переработки жиров, под общ. ред. Б. Н. Тютюнникова, 3 изд., М., 1963; Иродов М. В., Науменко П. В., Гидролиз жиров при высоких температурах, М., 1952; Иродов М. В., Непрерывное безреактивное расщепление жиров, М., 1961; Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров, т. 3, Л., 1961.

М. В. Иродов.

РАУЛЯ ЗАКОН — зависимость, связывающая давление насыщенного пара растворителя над раствором с составом раствора. Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем давление пара чистого растворителя, что объясняется понижением эффективной концентрации растворителя из-за присутствия молекул растворенного вещества. Закон экспериментально установлен Ф. Раулем (1882—88) для разб. растворов малолетучих растворенных веществ и сформулирован им следующим образом: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором равно мольной доле растворенного вещества, т. е.

$$(P_1^\circ - P_1)/P_1^\circ = N_2 \qquad (1)$$

где P_1° — давление насыщенного пара чистого растворителя, P_1 — давление насыщенного пара растворителя над раствором, N_2 — мольная доля растворенного вещества.

Из (1) следует

$$P_1 = P_1^\circ N_1 \qquad (2)$$

где N_1 — мольная доля растворителя в растворе.

При любой темп-ре $P_1 < P_1^\circ$; следовательно, температурная кривая зависимости давления пара растворителя над раствором на всем своем протяжении расположится ниже кривой давления пара чистого растворителя (см. рис. 1). Если растворенное вещество нелетуче, т. е. пары его отсутствуют в газовой фазе, то P_1 совпадает с давлением пара раствора. Из относительного расположения кривых очевидно, что при любом внешнем давлении темп-ра кипения раствора, содержащего нелетучие растворенные вещества, выше темп-ры кипения растворителя. Для достаточно разб. р-ров можно принять, что повышение темп-ры кипения (ΔT_k) пропорционально моляльности раствора (m) (см. *Концентрация*)

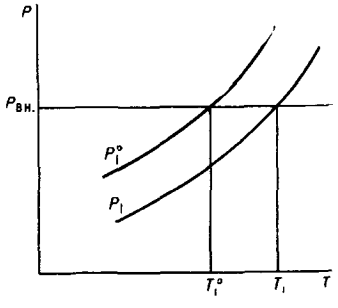


Рис. 1. Повышение темп-ры кипения раствора.

$$\Delta T_k = K_э m \qquad (3)$$

Здесь $K_э$ — эбуллиоскопич. постоянная растворителя

$$K_э = RT^2/1000l \qquad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — нормальная темп-ра кипения чистого растворителя в °К, l — уд. теплота испарения растворителя.

Если при затвердевании разб. р-ра нелетучего растворенного вещества выделяются кристаллы растворителя, то при темп-ре начала кристаллизации линия давления пара раствора должна пересечь линию давления пара твердого растворителя (см. рис. 2). Из рис. видно, что темп-ра начала кристаллизации раствора лежит ниже темп-ры затвердевания растворителя. Для достаточно разб. р-ров можно принять, что понижение темп-ры затвердевания ($\Delta T_з$) пропорционально моляльности раствора (m)

$$\Delta T_з = K_k m \qquad (5)$$

K_k — криоскопич. постоянная растворителя

$$K_k = RT^2/1000r \qquad (6)$$

где T — темп-ра затвердевания чистого растворителя, r — уд. теплота плавления растворителя. Законы, выражаемые ур-ниями (3) и (5) часто также называют законами Рауля.

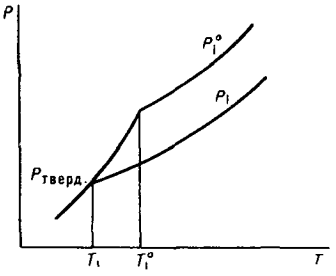


Рис. 2. Понижение темп-ры затвердевания раствора.

По повышению темп-ры кипения и понижению темп-ры затвердевания разб. р-ров нелетучих растворенных веществ можно определять мол. вес растворенного вещества (см. *Криоскопия* и *Эбуллиоскопия*). В идеальных р-рах Р. з. применим к любому компоненту при всех концентрациях (см. *Растворы*), т. е.

$$P_i = P_i^\circ N_i \qquad (7)$$

Для двухкомпонентного идеального раствора

$$\begin{aligned} P_1 &= P_1^\circ N_1 \\ P_2 &= P_2^\circ N_2 \end{aligned} \qquad (8)$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления паров компонентов.

Полное давление пара идеального раствора

$$P = P_1^\circ + (P_2^\circ - P_1^\circ) N_2 \qquad (9)$$

Ур-ния (8) и (9) показывают, что парциальные и полное давления паров линейно зависят от состава (см. рис. 3). Пар, находящийся в равновесии с раствором, обогащен более летучим компонентом. Зависимость полного давления пара от состава пара выражается ур-нием

$$P = P_1^\circ P_2^\circ / (P_2^\circ N_1' + P_1^\circ N_2') \qquad (10)$$

где N_1' и N_2' — мольные доли первого и второго компонента в паровой фазе. Соответствующая кривая $P = \varphi(N_2')$ располагается ниже прямой $P = f(N_2)$ (см. рис. 3).

Если раствор не является идеальным или бесконечно разбавленным, то в уравнениях (2), (7) и (8) мольные доли компонентов должны быть заменены их *активностями* a_1, a_2, a_i, напр.

$$P_i = P_i^\circ a_i \qquad (11)$$

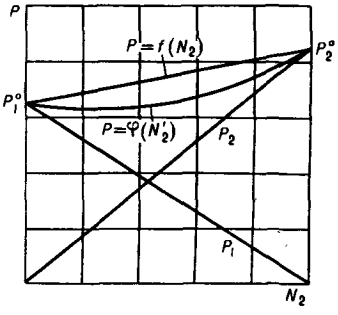


Рис. 3. Зависимость давления паров от состава идеального раствора.

Если пар не является идеальным газом, то давления паров должны быть заменены летучестями компонентов f_1, f_2, f_i, f_i^0. Тогда Р. з. примет вид:

$$f_i = f_i^\circ a_i \qquad (12)$$

Лит. см. к ст. *Растворы*.

К. С. Пономарева.

РАФИНИРОВАНИЕ МАСЕЛ (рафинация масел) — комплекс химич., физич. и физико-химич. процессов, проводимых с целью освобождения масел (жиров) от свободных жирных к-т и сопутствующих им нежировых примесей, содержание и состав к-рых в маслах колеблется в широких пределах. Полный технологич. комплекс Р. м. обычно включает след. последовательно проводимые операции:

1) Первичную очистку, осуществляемую в основном на маслодобывающих заводах отстаиванием, горячим (60—80°) и холодным (20—30°) фильтрованием, центрифугированием.

2) Гидратацию — выведение гидрофильных примесей (фосфатидов и др.) обработкой водой, слабыми р-рами солей органич. (лимонной, уксусной) или неорганич. (преим. фосфорной) к-т, таннина и др. Гидратация включает след. последовательно протекающие стадии: сольватацию, набухание, коагуляцию и отделение осадка. Оптимальная темп-ра на этих стадиях 55—56° Фосфатидный осадок может быть отделен отстаиванием или центрифугированием.

3) Удаление свободных жирных к-т; может быть произведено химич. путем (напр., связыванием их щелочами), в результате чего образуются нерастворимые в маслах соли жирных к-т (мыла), или физическим — дистилляцией свободных жирных к-т при высокой темп-ре (210—260°) и глубоком вакууме (1—3 *мм рт. ст.*), проводимой в коррозионностойкой аппаратуре. Основным промышленным способом удаления свободных жирных к-т является их нейтрализация р-рами каустич. или кальцинированной соды, с образованием мыла (соапстока), к-рая может проводиться периодически или непрерывно. Для успешного проведения процесса берется избыток щелочи (от 10 до 150—200% к теоретич.). После нейтрализации к-т р-ром щелочи следы образовавшегося мыла удаляют многократной промывкой масел горячей водой или слабым р-ром NaCl, а также разложением мыла органич. к-тами (лимонной, уксусной и др.). Небольшие количества мыла можно удалить адсорбцией их на порошкообразных адсорбентах.

4) Удаление остатков влаги (0,5—0,8%) после промывки; сушку проводят под вакуумом (30—40 *мм рт. ст.*) при 80—90° периодически или непрерывно.

5) Удаление красящих веществ — отбелку масел в промышленных условиях производят природными или активированными глинами (гумбрин, асканит и др. бентонитовые глины), а также активным древесным углем, вводимым в количестве 0,5—2%. Процесс ведется в вакуумаппаратах периодически или непрерывно. Отделение адсорбентов производится на периодических или непрерывно действующих фильтрпрессах. Для масел, используемых для технич. нужд, может быть применена химич. отбелка — окислением красящих веществ H_2O_2, перекисью бензоила и др. (если по условиям произ-ва образующиеся при этом продукты не противопоказаны). При гидрогенизации масел происходит восстановительная отбелка в результате насыщения непредельных связей красящих веществ (каротина и каротиноидов).

6) Удаление одорирующих веществ путем их отгонки в токе водяного пара под глубоким вакуумом (2—4 *мм рт. ст.*) при 165—195° (периодич. дезодорация) или 210—260° (непрерывная). Дезодорация основана на различии давления паров одорирующих веществ и глицеридов. Окончание отгонки контролируется органолептически. Хотя содержание одорирующих веществ в маслах и незначительно, однако их удаление требует значительных энергетич. затрат и времени.

Лит.: Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров, под ред. А. Г. Сергеева, т. 2, Л., 1960; т. 4, вып. 1, Л., 1962 (Тр. ВНИИЖ); Шмидт А. А., Теоретические основы рафинации растительных масел, М., 1960; Тютюнников Б. Н. [и др.], Технология переработки жиров, 3 изд., М., 1963; Товбин И. М., Файнберг Е. Е., Технологическое проектирование жироперерабатывающих предприятий, М., 1959; Голдовский А. М., Теоретические основы производства растительных масел, М., 1958; Lüde R., Die Raffination von Fetten und fetten Ölen, 2 Aufl., Dresden—Lpz., 1962; Andersen A. Y. C., Refining of oils and fats for edible purposes, 2 ed., Oxf., 1962. *А. А. Шмидт.*

РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ — очистка металлов от вредных примесей. Чистота обычных промышленных металлов оценивается по содержанию основного вещества; если последнее превышает 99,99%, то металл относят к группе металлов повышенной чистоты. В большинстве случаев в металлах определяют не все примеси, а только наиболее вредные. Если же учитывать и другие, неопределяемые примеси, порядок чистоты металла существенно снижается. Более точна оценка чистоты металла по содержанию каждой определенной примеси, выраженной в весовых процентах. В особо чистых металлах, применяемых, напр., в полупроводниковой технике, часто ограничивают общее содержание примесей, выражая их в частях на миллион или миллиард частей основного вещества (в весовых или атомных долях) или же числом атомов примесей, содержащихся в 1 *см*³ основного вещества.

Современные способы Р. м. разделяются на три основных класса — химические, электролитические и физические.

Химические способы рафинирования. Эти способы основаны на химич. взаимодействии примесей или самого рафинируемого металла с вводимым реагентом. При взаимодействии рафинирующего реагента с примесями образуются химич. соединения, нерастворимые в металле (ошлаковываемые или удаляемые механич. путем) или улетучивающиеся при темп-ре рафинирования. Способы этой группы обычно не дают глубокой очистки металлов. При взаимодействии реагента с основным металлом образуются химич. соединения, к-рые при повышении или понижении темп-ры разлагаются с выделением рафинируемого металла, обычно с весьма малым содержанием примесей.

Окислительное рафинирование основано на более высоком, чем у очищаемого металла, сродстве к кислороду растворенных в металле примесей. Окислы примесей переходят в шлак, а газообразные продукты окисления, образующиеся, напр., при обезуглероживании металла, улетучиваются. При продувке жидкого металла воздухом (кислородом) или при обработке его кислородсодержащим реагентом, легко отдающим кислород, в первую очередь окисляется основной металл (Me), поскольку концентрация в нем примесей обычно относительно мала и их непосредственное взаимодействие с кислородом менее вероятно. Затем окисел основного металла восстанавливается примесями (Me′): $MeO+Me'=Me+Me'O$.

Передача кислорода от MeO к примесям связана с диффузией кислорода и примесей в ванне металла. В нек-рых случаях переносчиком кислорода служит рафинировочный шлак. Окислительное рафинирование с продувкой расплавленного металла воздухом или кислородом применяют при очистке черновой меди от примесей Fe, Ni, Co, Zn, As, Sb, Pb и Sn и при переделе чугуна на сталь с удалением из металла примесей C, Si, Mn, P, S и др.; при окислительном рафинировании свинца для удаления примесей As, Sb и Sn применяют селитру.

Рафинирование раскислением заключается в снижении содержания растворенного в жидком металле кислорода. В металлургич. практике применяют несколько способов раскисления. При осаждающем раскислении реа-

гент-раскислитель, растворимый в металле и обладающий бо́льшим сродством к кислороду, связывает кислород, растворенный в металле. Реакция осаждающего раскисления: $MeO+R=Me+RO$ относится к тому же типу, что и реакция окислительного рафинирования. Сталь раскисляют при помощи Mn, Si, Ti, Zr, Al, Ca, Ce. Применяют также комплексные раскислители — сплавы Si — Ca, Al — Mn — Si и др., при действии к-рых образуются сравнительно легкоплавкие и быстро всплывающие продукты раскисления. Медь обычно раскисляют фосфором (вводимым в ванну металла в виде лигатуры Cu—P) или при помощи Mn, Mg, Ca и др. металлов Диффузионное раскисление основано на законе равновесного распределения кислорода между металлом (напр., сталью) и шлаком. При раскислении шлака коксом, древесным углем, ферросилицием или алюминием уменьшается концентрация связанного кислорода (напр., в составе FeO) в шлаке и кислород диффундирует из металла в шлак до равновесного распределения между обеими фазами. Эффективное раскисление стали и нек-рых тугоплавких металлов (Mo, Ta, Nb) достигается при вакуумной плавке в индукционных и дуговых печах. Снижение парциального давления CO над металлом за счет непрерывной откачки газов и создания в печи глубокого вакуума благоприятствует взаимодействию между растворенными в жидком металле C и O по реакции: $C+O \rightleftarrows CO$.

Рафинирование сульфидированием и хлорированием основано на бо́льшем сродстве соответственно к сере и хлору удаляемых примесей по сравнению с рафинируемым металлом. При очистке свинца и олова от меди, а также олова от железа расплавленные металлы обрабатывают (при 330—350° для свинца и 250—280° для олова) элементарной серой. В первую очередь (подобно окислительному рафинированию) образуются PbS и SnS, к-рые затем взаимодействуют с удаляемыми примесями с образованием Cu_2S и FeS, всплывающих на поверхность ванны металла. Продувкой газообразным хлором свинец очищают от примеси Zn, висмут — от примесей Pb и Zn, алюминий — от примесей Na, Ca и Mg. Олово очищают от примеси свинца обработкой хлористым оловом по обменной реакции: $Pb+SnCl_2=PbCl_2+Sn$.

Рафинирование через субгалогениды основано на образовании при высоких и диспропорционировании при низких темп-рах низших галогенидов нек-рых металлов. При рафинировании алюминия его обрабатывают при темп-рах 1000—1050° в вакууме 0,1—0,5 *мм рт. ст.* газообразным хлоридом или фторидом алюминия, причем образуются газообразные галогениды одновалентного алюминия:

$$2Al\ (ж)+AlCl_3\ (г) \rightleftarrows 3AlCl\ (г)$$
$$2Al\ (ж)+AlF_3\ (г) \rightleftarrows 3AlF\ (г)$$

При охлаждении продуктов реакций до 700—800° равновесие этих реакций смещается влево и в результате диспропорционирования в газовой фазе субхлорида или субфторида осаждается Al чистотой до 99,99999%. Приведенные выше реакции принято наз. транспортными, т. к. в процессе рафинирования имеет место перенос очищаемого металла через газообразный субгалогенид в холодную зону реактора, где происходит диспропорционирование его с образованием свободного металла и галогенида высшей валентности.

При рафинировании индия его плавят под слоем расплава $NH_4Cl+ZnCl_2$, причем In переходит в расплав в виде InCl. При обработке застывшего продукта реакции водой InCl диспропорционирует с выделением чистого In и $InCl_3$.

Иодидное рафинирование, к-рое также основано на транспортной реакции, заключается во взаимодействии паров иода с рафинируемым металлом при 100—500° и вакууме 10^{-3}—10^{-5} *мм рт.ст.* с образованием летучего иодида:

$$Me+nJ_2 \underset{1300-1500^\circ}{\overset{100-150^\circ}{\rightleftarrows}} MeJ_{2n}$$

Пары последнего разлагаются на поверхности (проволока или лента), нагретой до 1300—1500°, с осаждением на ней чистого металла. Иодидное рафинирование применяют для очистки технически чистых Ti, Zr, Nb, V, Cr, Ta, Si, Th и U с получением из них металлов высокой чистоты. Образующийся при 100—200° в случае рафинирования Ti газообразный TiJ_4 распадается на поверхности титановой нити накаливания, нагретой до 1300—1400° с образованием чистого Ti и паров иода. Освобождающийся J_2 реагирует с избытком очищаемого металла, не взаимодействуя с примесями в нем, напр. с окислами и нитридами. Процесс ведется до наращивания на нити стержня Ti определенной толщины.

Электролитическое рафинирование основано на анодном растворении очищаемых металлов и их осаждении на катоде. Из растворимого анода в электролит преим. переходят ионы наиболее электроотрицательных металлов, а на катоде преим. разряжаются наиболее электроположительные из присутствующих в электролите катионов металлов. Т. обр., примеси более электроположительные, чем основной (очищаемый) металл, накапливаются в анодных остатках или, при электролизе водных р-ров, выпадают в шлам. Примеси, более электроотрицательные, чем основной металл, накапливаются в электролите.

Суммарное содержание примесей в катодном металле при электролитич. Р. м. не удается снизить ниже $1-5\cdot10^{-4}$%. Если потенциалы разряда основного металла и примесей близки, то возможно их совместное осаждение на катоде. Для того, чтобы предотвратить это явление, как, напр., при электролитич. рафинировании Cu, часть электролита выводят из цикла и заменяют свежим, снижая этим концентрацию примесей. В нек-рых случаях, когда необходимо предотвратить проникновение к катоду взвесей шлама, могущих загрязнить катодный металл, или поддерживать разный состав электролита у анода и у катода, анодное и катодное пространства разделяют пористыми или полупроницаемыми диафрагмами, не затрудняющими переноса ионов, но не допускающими смешения р-ров. Иногда, как, напр., при рафинировании Ni, применяют проточную диафрагму, через поры к-рой электролит непрерывно протекает из катодного пространства в анодное, а ионы более электроположительной меди к катоду не пропускаются.

При электролитич. рафинировании Cu и Ni электролитами служат водные р-ры их сульфатов и H_2SO_4; при Р. Sn — р-ры оловянных солей крезолфенолсульфоновой и фенолсульфоновой кислот и H_2SO_4 или щелочные электролиты из р-ров Na_2S и Na_4SnS_4, при рафинировании Pb—растворы $PbSiF_6$, $Pb(BF_4)_2$ и свинцовой соли сульфаминовой кислоты $Pb(SO_3NH_2)_2$. Золото подвергают очистке в р-ре $HAuCl_4$ и HCl. Электролитич. рафинирование алюминия ведут по т. н. трехслойному способу ок. 800°. Нижним слоем в ванне является анодный сплав из алюминия с 30% меди. Над ним располагается слой электролита, состоящего из AlF_3, NaF и $BaCl_2$. Верхний слой представляет собой катодный алюминий чистотой 99,999%. Анодный сплав, в к-ром накапливаются примеси, более электроположительные, чем алюминий, периодически обновляют. При электролитич.

рафинировании титана электролитами служат расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов и низших хлоридов титана.

Физические способы рафинирования. Эти способы включают фильтрацию, ликвационное Р. м., отгонку в вакууме, ректификацию и фракционную кристаллизацию. Рафинирование фильтрацией металлов через слой кусковых керамич. материалов или керамич. плит применяется для их очистки от взвешенных в жидких металлах неметаллич. включений.

Ликвационное рафинирование основано на уменьшении растворимости примесей в жидких металлах при понижении темп-ры или введении специальных добавок, образующих с примесями относительно тугоплавкие интерметаллич. соединения. Разделение фаз происходит самопроизвольно за счет разницы в плотностях или же путем фильтрации или центрифугирования. При грубой очистке Pb от Cu и при очистке Zn от Fe темп-ру металла понижают почти до эвтектической (практически совпадающей с темп-рой плавления чистых Pb и Zn). При этом в первом случае на поверхность свинца всплывают первично выделяющиеся кристаллы твердого р-ра свинца в меди. Во втором случае из расплава осаждаются более тяжелые, чем цинк, кристаллы интерметаллич. соединения $FeZn_7$. Олово очищают от железа при плавлении слитков, отделяя чистый жидкий металл от твердых железистых остатков. Явлением расслаивания в системах двух жидкостей с ограниченной растворимостью пользуются для очистки Zn от примесей Pb. Если интерметаллич. соединение между примесью в металле и вводимой добавкой имеет темп-ру плавления выше рабочей темп-ры рафинирования, то это соединение кристаллизуется из расплава и может быть от него отделено. Так, напр., Pb очищают от Bi добавлением при 370—380° кальция и магния, образующих тройное интерметаллич. соединение Bi_2CaMg_2, причем на поверхность ванны всплывает легкая висмутистая пена. Pb очищают от примесей Au и Ag, присаживая к нему при 450—500° Zn, образующий с примесями соединения Ag_2Zn_3 (т. пл. 665°), Ag_2Zn_5 (т. пл. 636°), AuZn (т. пл. 725°) и др. Из чернового олова удаляют примеси As и Sb, связывая их алюминием в соединения AlAs (т. пл. >1600°) и AlSb (т. пл. 1650°).

Рафинирование отгонкой применяют для разделения металлов, у к-рых давления паров существенно различаются. Отгонка в вакууме порядка 10^{-1}—10^{-3} *мм рт. ст.* облегчает удаление паров от поверхности испарения, существенно снижает темп-ры, при к-рых испарение металлов протекает с приемлемой для практики скоростью, и сводит к минимуму, или даже исключает, взаимодействие паров металлов с газами воздуха. Отгонку основного металла применяют в тех случаях, когда он более летуч, чем примеси, напр. при рафинировании Mg, Ca, Be, Zn, Cd и Hg промышленной чистоты. При отгонке электролитич. Ca, содержащего ок. 2% примесей Fe, Al, Si и др. металлов, а также включений $CaCl_2$, при 800—900° в вакууме 10^{-3} *мм рт. ст.* получают металл чистотой до 99,99%. Чистоту Be повышают этим способом с 99,5—99,6% до 99,99%. Вакуумной отгонкой цинка чистотой 99,98—99,99% с фракционной конденсацией паров был получен металл чистотой 99,99995%. Отгонку примесей применяют в тех случаях, когда они более летучи, чем основной металл. Напр., в олове отгонкой при 1000° и вакууме 0,1—0,3 *мм рт.ст.* можно снизить содержание примесей Pb и Bi до следов. В обессеребренном свинце отгонкой при 600° и вакууме 0,1—0,5 *мм рт. ст.* содержание Zn снижают с 0,5—0,6% до 0,01—0,05%. Кроме того, этот метод применяют для глубокой очистки Al, Zn, Cu, Mo, W, Nb, Ta, Re и других металлов. При высоких темп-рах и глубоком вакууме (10^{-4}—10^{-5} *мм рт. ст.*) нек-рые тугоплавкие металлы, напр. Zr, Ti, Nb, Ta, очищают от окислов за счет диссоциации последних и отгонки относительно летучих низших окислов. Для этой цели особенно эффективна электроннолучевая плавка металлов.

Рафинирование ректификацией применяют для разделения относительно летучих металлов, обладающих различным давлением паров, напр. для очистки Zn от примесей Pb и Cd. Ректификацию обычно ведут в тарельчатых колонках. В первой колонке, нагреваемой до 1100—1200°, отделяют Zn и Cd. В кубовом остатке задерживаются высококипящие примеси — Pb, Cu и Fe. Пары Zn и Cd конденсируют и конденсат направляют во вторую колонку, темп-ру в к-рой поддерживают на 200° ниже, чем в первой. Из нижней части колонки выпускают Zn чистотой до 99,999%, а из верхней — пары, обогащенные более летучим кадмием.

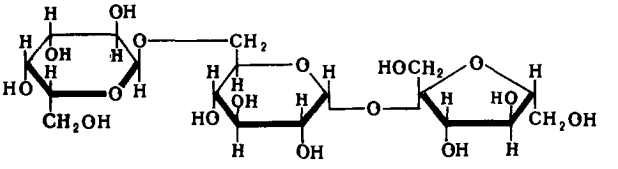
Иногда ректификацию летучих металлов, напр. для отделения лития от калия, натрия и кальция, проводят в вакууме.

Рафинирование фракционной кристаллизацией применяют в произ-ве полупроводниковых материалов, гл. обр. для глубокой очистки Ge, Si, Sb, Sn, Bi, In, Ga (этот способ применяют также для глубокой очистки Al, Zn, Cu, Mo, W, Nb, Ta, Re и др. металлов). Эффективность очистки металла от к.-л. примеси определяется коэфф. распределения, т. е. соотношением концентраций примеси в твердом и жидком металле в условиях равновесия. Она тем выше, чем больше отличается этот коэфф. от единицы. В пром-сти применяют два метода очистки — *зонную плавку* и вытягивание *монокристалла* из расплава. При фракционной кристаллизации металлов содержание отдельных примесей может быть снижено до 10^{-7}—10^{-8}%.

Лит.: Основы металлургии, под ред. Н. С. Грейвера [и др.], т. 1—3, М., 1961—63; Вольский А. Н., Теория металлургических процессов, ч. 1, М.—Л., 1935; Баймаков Ю. В., Журин А. И., Электролиз в гидрометаллургии, М., 1963; Van Arkel A. E. [сост.], Reine Metalle, B., 1939; Беляев А. И. [и др.], Электрометаллургия алюминия, М., 1953; Методы получения чистых металлов. Сборник статей, под ред. В. С. Емельянова и А. И. Евстюхина, М., 1957; Чистые металлы и полупроводники. Труды Первой межвузовской конференции по чистым металлам, металлическим соединениям и полупроводниковым материалам, 15—18 окт. 1957 г., М., 1959; Пазухин В. А., Фишер А. Я., Вакуум в металлургии, М., 1956; Пфанн В. Дж., Зонная плавка, пер. с англ., 1960.

А. Я. Фишер.

РАФИНОЗА (госсипоза, мелитроза) $C_{18}H_{32}O_{16}$, мол. в. 504,45 — невосстанавливающий трисахарид, по-



строенный из остатков D-галактозы, D-глюкозы и D-фруктозы, самый распространенный после сахарозы олигосахарид растений.

Р. — бесцветное вещество, растворимое в воде, спирте и уксусной к-те; из воды кристаллизуется в виде пентагидрата с т. пл. 78°; $[\alpha]_D = +105{,}2°$ (в воде); безводная Р. имеет т. пл. 118—120°; $[\alpha]_D = +123{,}1°$ (в воде). Р. дает плохо растворимые в воде соединения с гидроокисями кальция и бария. Фелинга реактив и $AgNO_3$ в аммиачном р-ре Р. не восстанавливает. Р. устойчива к щелочам, гидролизуется к-тами и некоторы-

ми ферментами. При полном кислотном гидролизе из Р. образуются глюкоза, фруктоза и галактоза; при мягком кислотном гидролизе — фруктоза и мелибиоза. Получают Р. из отходов произ-ва свекловичного сахара, из хлопчатника и др. растений. Р. встречается в растениях в свободном виде и в виде высших олигосахаридов, к-рые рассматривают как галактозные полимергомологи сахарозы, объединяя их в группу рафинозных олигосахаридов. Р. и олигосахариды группы Р. играют в растениях роль запасных углеводов.

Лит.: Courtois J. E., в кн.: Biochimie des Glucides, P., 1961, № 100, p. 123; Advances in carbohydrate chemistry, 1954, 9, 149; 1962, 17, 157; Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd 6, B. [u. a.], 1958; Comprehensive biochemistry, ed. M. Florkin, E. H. Stotz, v. 5, Amst.—L.—N. Y., 1963, p. 165; The carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957. *Л. И. Линевич.*

РАЦЕМАЗЫ — ферменты, катализирующие рацемизацию соединений с одним асимметрич. атомом углерода; входят в класс *изомераз.* Известны два типа Р. К первому относятся Р., действующие на аминокислоты и их производные. Важнейшими из них являются: аланинрацемаза (шифр 5.1.1.1.— см. *Номенклатура и классификация ферментов*), катализирующая взаимопревращение: L-аланин ⇄ D-аланин; метионинрацемаза (шифр 5.1.1.2), катализирующая превращение L-метионин ⇄ D-метионин; известны и др. ферменты, катализирующие рацемизацию глутаминовой к-ты, пролина, лизина, треонина и нек-рых других аминокислот. Все эти ферменты бактериального происхождения. Коферментом Р., действующих на аминокислоты, являются *пиридоксаль-5-фосфат* и ион Mg^{2+}. Механизм рацемизации состоит в обратимом промежуточном образовании азометинового соединения между аминокислотой и альдегидной группой пиридоксальфосфата (см. *Пиридоксалевые ферменты*), что связано с временной утратой асимметрич. центра и рацемизацией молекулы аминокислоты. Аланинрацемаза, выделенная из Streptococcus faecalis, обладает оптимумом активности при pH 8,5; *Михаэлиса константа* для аланина составляет $5{,}8\cdot10^{-3}$—$5{,}9\cdot10^{-2}$ *М*, для пиридоксаль-5-фосфата $4{,}4\cdot10^{-7}$—$2\cdot10^{-6}$ *М*. Фермент одинаково активен как с L-, так и с D-аланином, превращая каждый из них в рацемич. D, L-аланин. Метионинрацемаза, выделенная из Pseudomonas, обладает оптимальной активностью при pH 8—9; константа Михаэлиса для пиридоксаль-5-фосфата $8\cdot10^{-3}$ *М*.

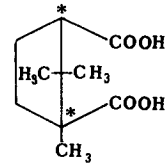
Ко второму типу относятся Р., действующие на оксикислоты и их производные, в частности лактатрацемаза (шифр 5. 1. 2. 1), катализирующая превращение L-лактат ⇄ D-лактат, и рацемаза миндальной к-ты (шифр 5.1.2.2), обнаруженная у бактерий.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Biochemists' Handbook, N. Y.—L., 1961, p. 431, 440; The Enzymes. Ed. P. D. Boyer, H. Lardy, K. Myrbäck, 2 ed., v. 2, N. Y.— L., 1960, p. 113. *Б. В. Спиричев.*

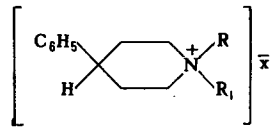
РАЦЕМИЗАЦИЯ — превращение оптически активных соединений в неактивные, рацемич. соединения. При Р. один антипод превращается в другой до образования эквимолекулярной равновесной смеси. Скорость Р. сильно зависит от строения оптически активных соединений и условий (температуры, растворителей, катализаторов и т. д.). К числу легко рацемизируемых относятся, напр., следующие соединения:

$CH_3\overset{*}{C}H(OH)COOH$ — Молочная кислота; $CH_3\overset{*}{C}H(NH_2)COOH$ — Аланин; $C_6H_5\overset{*}{C}HClCOOH$ — Фенилхлоруксусная кислота

Нек-рые оптически деятельные соединения, как-то: насыщенные углеводороды, кониин, камфара и др., вовсе не рацемизируются. Р. протекает легко, когда асимметрич. атом углерода связан с водородом и электрофильной, напр. карбоксильной, группой. Так, в отличие от легко рацемизируемой миндальной к-ты $C_6\overset{*}{H}_5CHOH—COOH$ ее С-метильное производное $C_6H_5\overset{*}{C}(CH_3)(OH)—COOH$ неспособно рацемизироваться. При наличии нескольких неодинаковых асимметрич. центров Р. обычно является избирательной. Так, в случае камфарной к-ты (I) наблюдается частичная



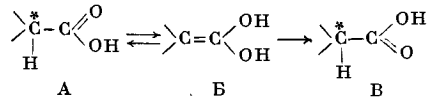
I



III

Р. за счет асимметрич. атома углерода, связанного с водородом. Тщательно очищенные эфиры галогенянтарной к-ты ROOC—CHX—CH_2—COOR (II) не рацемизируются; при наличии же незначительных количеств ионов галогена Р. протекает легко. На этом же примере можно проследить влияние растворителя: для одинаковой скорости Р. (II) в ацетоне требуется в 5000 раз меньше Br^-, чем в метаноле. Природная *d*-винная к-та легко рацемизируется при кипячении со щелочами. Для Р. оптически активных первичных и вторичных спиртов с атомом H в α-положении требуется их нагревание с алкоголятами при 140—200°.

При Р. формально происходит обмен местами каких-либо двух атомов или радикалов, связанных с асимметрич. центром. Однако на самом деле Р. является не самопроизвольным процессом, а следствием химич. реакции. Это вытекает из данных о механизме Р. Так, константы скорости Р. $C_6H_5\overset{*}{C}HBr\ CH_3$ в присутствии ионов галогена и скорости замещения атома Br радиоактивным изотопом одинаковы; следовательно, Р. является результатом замещения при асимметрич. атоме. Спирты в отсутствие кислорода воздуха или окислителей не рацемизируются; если к спирту добавить немного альдегида или кетона, то и в отсутствие окислителя спирты рацемизируются при нагревании с алкоголятом. Эти данные, в сочетании с неспособностью третичных спиртов к Р., указывают на промежуточное образование легко рацемизируемых альдегидов или кетонов. Четвертичные аммониевые соли с 4 различными заместителями у азота, напр. соль (III), в растворе легко рацемизируется; под влиянием растворителя она распадается на третич. амин и RX. Соединение продуктов распада дает неактивный рацемат, т. к. шансы образования обоих стереоизомеров равноценны. Р. соединений типа молочной кислоты (А) протекает через промежуточную стадию енолизации (Б) с временным исчезновением асимметрич. центра;



А Б В

при возвращении атома H к атому C шансы образования как исходной конфигурации (А), так и противоположной (В) одинаковы, что и ведет к Р.

Р. имеет большое практич. значение в производстве оптически деятельных соединений полезного фармакологич. действия. При синтезе всегда получают рацемич. соединения, так как условия одинаково благоприятны для образования каждой из оптически деятельных форм. Поэтому, напр., синтетич. адреналин расщепляют на активные формы; *l*-адреналин, соответствующий природному продукту, применяется как лекарство; мало активную *d*-форму подвергают Р., рацемат снова расщепляют и, т. о., весь синтетич. адреналин превращают в требуемую *l*-форму.

Лит.: Терентьев А. П., Потапов В. М., Основы стереохимии, М.—Л., 1964; Хюккель В., Теоретические основы органической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1955.

Я. Ф. Комиссаров.

РАЦЕМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (рацематы) — оптически неактивные соединения эквимолекулярных количеств антиподов, обычно обозначаемые как *dl*-формы. Оптические антиподы соединены в Р. с. непрочной химич. связью. Так, при смешении равных количеств *d*- и *l*-винных к-т выделяется тепло и образуется рацемич. виноградная кислота, к-рая в отличие от активных форм кристаллизуется в виде гидрата. Р. с. отличается физич. свойствами (темп-ра плавления, плотность, растворимость, теплопроводность и т. д.) от обоих оптич. антиподов.

Физические свойства изомерных винных кислот

Свойство	*d*-форма	*l*-форма	*dl*-форма (виноградная кислота)
Темп-ра плавления	170°	170°	205°
Растворимость, *г*/100 *г* воды (20°)	139,4	139,4	20,6
Теплота сгорания, *ккал/моль*	261,75	261,75	279,5

Синтез соединений с асимметрич. атомами С приводит, как правило, к получению Р. с. ввиду того, что шансы образования обоих антиподов одинаковы. Поэтому для выделения оптически деятельных форм (напр., в произ-ве физиологических активных веществ таких, как *l*-адреналина, левомицетина) необходимо расщепление синтетич. Р. с. на антиподы. Эта задача была решена еще Л. Пастером, открывшим несколько способов разделения Р. с.

Нек-рые микроорганизмы обладают способностью ассимилировать предпочтительно один из оптич. антиподов, обычно природную форму. Так, при размножении чернильной плесени Penicillum glaucum на разб. р-рах виноградной к-ты или ее солях постепенно возрастает содержание *l*-формы, к-рую можно выделить в достаточно чистом виде. Виноградную к-ту (и немногие другие Р. с.) можно разделить в виде нек-рых солей. Так, при кристаллизации одной из сегнетовых солей *dl*-винной кислоты $C_6H_4O_6Na(NH_4)\cdot 4H_2O$ ниже 28° кристаллизуется не соль рацемич. кислоты, а смесь *d*- и *l*-форм в виде энантиоморфных кристаллов, к-рые могут быть разделены механически. Гораздо большее значение имеет общий метод расщепления Р. с., основанный на различной растворимости солей рацемич. кислот с оптически деятельным основанием или же солей рацемич. оснований с оптически активными к-тами. Так, в 100 *г* воды при 21,6° растворяется 1,08 *г* соли *d*-миндальной кислоты с *d*-цинхонином и 2,05 *г* соли *l*-кислоты с тем же основанием. Рацемич. виноградная, молочная к-та брожения, яблочная кислота и др. можно разделить на антиподы в виде солей со стрихнином, бруцином, морфином, цинхонидином, *l*-ментиламином и др.

Рацемич. соли бензилфенилаллилметиламмония можно расщепить в виде солей с *d*-камфорсульфокислотой, *d*-винной, *l*-яблочной, *l*-хинной и с другими активными к-тами. Этот же прием в непрямой форме может быть применен и к другим Р. с. Так, рацемический октанол-2 можно реакцией с фталевым ангидридом превратить в кислый эфир $HOOCC_6H_4COO\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$, получить затем соли с бруцином, разделить их кристаллизацией, обработать расщепленные соли соляной к-той с регенерацией бруцина и из *d*- и *l*-кислых фталатов выделить *d*- и *l*-октанол-2. Иногда разделение Р. с. может быть достигнуто внесением в пересыщенный раствор «затравки» в виде одного из антиподов или другого изоморфного кристалла.

В отличие от Р. с., мезосоединения лишены оптич. активности вследствие внутренней компенсации. Поэтому мезо-формы не могут быть расщеплены на антиподы.

Среди комплексных соединений кобальта, хрома и др. элементов также известны Р. с., к-рые можно разделить на оптически деятельные формы.

Лит. см. при ст. *Рацемизация.* *Я. Ф. Комиссаров.*

РЕАКТИВНЫЕ И ГАЗОТУРБИННЫЕ ТОПЛИВА — топлива для авиационных воздушно-реактивных двигателей (турбореактивных, турбовинтовых и прямоточных), а также для газотурбинных установок (стационарных и транспортных — железнодорожных и судовых).

Реактивные топлива. Наиболее распространенными топливами для реактивных двигателей являются керосиновые фракции нефти (150—280°). Для расширения ресурсов топлив в их состав включают также бензиновые фракции. К топливам типа авиакеросинов относятся отечественные топлива ТС-1, Т-1 и Т-5 и зарубежные топлива JP-1, JP-5 и JP-6 (см. таблицу), а к топливам расширенного фракционного состава — отечественное топливо Т-2 и зарубежное JP-4. Топлива Т-1 и Т-5 вырабатываются из малосернистых нефтей, а топлива ТС-1 и Т-2 — из сернистых. Реактивные топлива получают преим. методом прямой перегонки нефти; для повышения эксплуатационных свойств топлива (термическая стабильность, содержание серы и др.) все большее применение находит *гидроочистка.*

Показатели	Топлива СССР				Топлива США		
	Т-1	ТС-1	Т-2	Т-5	JP-4	JP-5	JP-6
Плотность при 20°, *г/см*³ (не ниже)	0,800	0,775	0,755	0,845	0,746—0,802	0,783—0,840	0,775—0,835
Фракционный состав:							
10% перегоняется при темп-ре, °С (не выше)	175	165	145	225	—	204	177
98% перегоняется при темп-ре, °С (не выше)	280	280	250	315	243[а]	283	260[а]
Вязкость кинематическая, *сст*:							
при 20° (не менее)	1,50	1,25	1,05	не более 5	—	—	—
при — 40° (не более)	16	8	6	60	—	—	16,5[б]
Теплота сгорания низшая, *ккал/кг* (не менее)	10250	10250	10300	10250	10220	10170	10220
Темп-ра начала кристаллизации, °С (не выше)	—60	—60	—60	—60	—60	—48	—54
Общее содержание серы, % (не более)	0,1	0,25	0,25	0,1	0,4	0,4	0,4
Содержание меркаптановой серы, % (не более)	—	0,005	0,005	—	0,001	0,001	0,001

[а] Темп-ра выкипания 90%. [б] При темп-ре —34,4°.

Важнейшими характеристиками реактивных топлив являются теплота сгорания и плотность. Чем выше теплота сгорания и плотность топлива, тем при заданном объеме топливных баков больше дальность полета самолета. Нек-рые свойства реактивных топлив приведены в таблице (см. стр. 543—544).

Реактивные топлива, не подвергавшиеся гидроочистке, состоят на 98—99% из углеводородов и могут содержать до 1—2% сернистых, азотистых и кислородных соединений и следы др. соединений. В гидроочищенных топливах содержание неуглеводородных соединений и непредельных углеводородов значительно меньше. Содержание в топливах ароматич. углеводородов, имеющих повышенную склонность к нагарообразованию, не должно превышать 20—25%, а непредельных, наименее устойчивых против окисления, 2—5%. Для повышения стабильности реактивных топлив при хранении к ним добавляют *ингибиторы* окисления (не более 24 *мг/л*) и дезактиваторы металлов (не более 6 *мг/л*). Особенно большое внимание обращается на ограничение содержания в топливах коррозионно-агрессивной меркаптановой и элементарной серы; содержание меркаптановой серы в отечественных топливах не должно превышать 0,005%, а для большинства зарубежных 0,001%. Присутствие элементарной серы в реактивных топливах не допускается. Топлива должны обладать хорошими низкотемпературными свойствами (низкая темп-ра начала кристаллизации, удовлетворительные вязкостно-температурные характеристики и др.), обеспечивающими надежную эксплуатацию самолетов на больших высотах и в зимнее время.

При низких темп-рах может происходить выделение части растворенной в топливе воды, что в нек-рых случаях приводит к обмерзанию топливной системы и фильтров самолетов и нарушает подачу топлива к двигателю. Наиболее эффективным способом, предотвращающим обледенение топливной системы самолетов и обеспечивающим безопасность полетов, является добавление к топливу *присадок* 0,1—0,3% этилцеллозольва $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ или метилцеллозольва $CH_3OCH_2CH_2OH$ (присадка PF-A-55MB, применяемая в США).

В связи с развитием сверхзвуковой авиации особое значение приобрела термич. стабильность топлива (высокотемп-рные свойства). За счет аэродинамич. нагрева на сверхзвуковых самолетах темп-ра топлива в баках самолетов может повышаться до 100—200°. При сильном нагреве в топливах образуются осадки, способные вызвать закупорку топливных фильтров и зазоров трущихся пар насосов. Термич. стабильность реактивных топлив можно повысить путем гидрогенизационной или сернокислотной очистки за счет удаления из топлива неуглеводородных соединений и непредельных углеводородов. Другим способом повышения термич. стабильности топлив является добавление *присадок* (0,05—0,1%), обладающих диспергирующими и антиокислительными свойствами — алифатич. аминов и «полярных полимеров» (поверхностно-активные полимеры, содержащие азотистые основания).

В топливных агрегатах топливо одновременно является смазочным материалом. Поэтому износы и ресурс работы топливной аппаратуры воздушно-реактивных двигателей зависят от противоизносных свойств применяемого топлива. Среди топлив прямой перегонки, не содержащих присадок и прошедших одинаковую очистку, топлива типа керосина (Т-1, ТС-1) характеризуются более высокими противоизносными свойствами, по сравнению с топливом расширенного фракционного состава (Т-2). Противоизносные свойства топлив могут быть повышены введением в них поверхностно-активных присадок (0,005—0,05%) — фенолов, аминофенолов, алифатич. аминов, «полярных полимеров», серусодержащих органич. соединений, однако практич. применения эти присадки пока не нашли.

Вязкость и поверхностное натяжение топлива оказывают влияние на износ топливной аппаратуры и качество распыления топлива в камерах сгорания воздушно-реактивных двигателей. Давление насыщенных паров топлива влияет на «высотность» самолетов. Чем выше давление паров, тем на меньшей высоте полета возможно возникновение кипения топлива и кавитация. Поэтому эти константы строго регламентируются технич. условиями на реактивное топливо.

В связи с широким применением автоматики в топливной аппаратуре и в агрегатах самолетов повышаются требования к чистоте топлив. Считается, что в реактивных топливах не должно быть более 1 *мг/л* микрозагрязнений.

Газотурбинные топлива. В газотурбинных установках (ГТУ) можно сжигать любое жидкое горючее — от дизельного топлива до тяжелых мазутов включительно. В стационарных газотурбинных энергетич. установках используют жидкое, газообразное и твердое горючее. Наиболее важным требованием, предъявляемым к топливам для ГТУ, является ограниченное содержание ванадия (не более 0,001%). Применение топлив с более высоким содержанием ванадия может вызвать отложение золы и коррозию камер сгорания и лопаток турбины.

Основным топливом для большинства ГТУ является обычное *дизельное топливо*. Перспективные топлива для ГТУ — дистиллятные продукты контактного и замедленного коксования нефтяных остатков, к-рые содержат очень малые количества ванадия (см. *Моторное топливо*). Практически не содержат ванадия также дистилляты гидрогенизации углей и смол, коксования сланцевых смол, продукты синтеза из окиси углерода и водорода. На ГТУ может применяться *мазут* из малосернистых нефтей, содержащий не более 0,001% ванадия. Перспективным направлением является использование *присадок*, реагирующих с пятиокисью ванадия и окислами железа с образованием высокоплавких соединений, не дающих отложений в проточной части турбины.

Лит.: Моторные, реактивные и ракетные топлива, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, 4 изд., М., 1962; Рагозин Н. А., Реактивные топлива, 2 изд., М., 1963; Лосиков Б. В., Химия и технология топлив и масел, 1958, № 4; Кожевников А. В., Тяжелое жидкое топливо для газовых турбин, Л., 1958; Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин Е. И., Топлива для реактивных двигателей, Л., 1964. *И. В. Рожков.*

РЕАКТИВЫ ХИМИЧЕСКИЕ (реагенты химические) — химич. препараты высокой или относительно высокой чистоты, предназначенные для анализа, научно-исследовательских или иных лабораторных работ. Термины «реактив» и «реагент» обычно считают синонимами. Реактивами наз. также р-ры иногда довольно сложного состава, предназначаемые для какой-либо специальной цели. Напр., «реактив Грисса — Илосвая» (для определения нитритов), «реактив Несслера» (для определения аммиака), «сульфофеноловый реагент» (для определения нитратов) и др.

Основным содержанием понятия «реактив» является представление о препарате хорошей чистоты. Существует даже широко применяемое выражение «реактивная чистота» (Reagents grade). Выражение «технич. продукт» употребляется как синоним «неочищенный». Однако в ряде случаев такое представление о технич. продуктах устарело. Многие в-ва, используемые в ядерной технологии, в радиоэлектронике и в др. областях, являются чрезвычайно чистыми (препараты «особой» или «сверхвысокой чистоты»). Эти в-ва содержат иногда только 10^{-5}—10^{-7}% примесей,

по своей чистоте они намного превосходят обычные Р. х. Многие т. наз. «технич. препараты» также являются достаточно чистыми.

По степени чистоты и назначению выделяют след. категории реактивов: 1) особой чистоты (сверхвысокой очистки); 2) химически чистые («х. ч.»); 3) чистые для анализа («ч. д. а.»); 4) чистые («ч.»); 5) очищенные («очищ.»); 6) технич. продукты, расфасованные в мелкую тару («техн.»). Реагенты особой чистоты готовят для специальных целей; их чистота может быть чрезвычайно высокой. К категории «х.ч.» относят реагенты предельной чистоты, к-рой можно достичь при обычной (не специальной) технике работы и больших масштабах произ-ва. Чистота реактивов различных категорий регламентируется ГОСТами и технич. условиями, номера к-рых должны обозначаться на этикетках. Иногда на этих же этикетках указывается содержание основных загрязнений.

Реактивы разделяют также на группы в зависимости от их состава и назначения: неорганич. и органич. реактивы, реактивы, меченные радиоактивными изотопами, и др. По назначению выделяют, напр., органич. аналитич. реагенты, комплексоны, фиксаналы, pH-индикаторы, первичные стандарты, растворители для спектроскопии и ряд др. Назначение реактивов часто отражено на этикетках, где иногда также указывают ряд сведений, относящихся к реактивам как к индивидуальным химич. соединениям, особенно в случае органич. в-в. Указывается полное рациональное название, название на неск. языках, ф-ла, мол. вес, темп-ра плавления или другая характеристика, а также номер партии и дата выпуска. Но встречаются еще и реактивы с указанием на этикетке только одного тривиального названия, а в случае неорганич. солей даже без указания числа молекул кристаллизационной воды.

Неорганич. реактивы обычно наз. правильными рациональными названиями. Названия же органич. часто сокращают или прибегают к коротким тривиальным названиям. Последние в основном строятся по трем признакам: а) названия, отдаленно напоминающие рациональные, напр. бензол-2-АРСОНовая кислота-(1-АЗО-7)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота наз. *арсеназо*; этилендиаминтетраацетат натрия — «ЭДТА»; б) названия, отражающие назначение реагента. Напр., «феррон» — для определения железа, «купроин» — для меди, «цинкон» — для цинка, «альберон» — для алюминия и бериллия. Такие названия, к сожалению, не всегда бывают удачными, нек-рые реагенты применяются не для тех целей, на к-рые указывают их названия; в) иногда реактивы наз. по имени открывших их ученых: «реагент Чугаева» (деметилглиоксим), «реагент Банковского» (8-меркаптохинолин), «реагент Фентона» (диоксималеиновая к-та). Различные, но родственные реагенты иногда наз. одним и тем же тривиальным названием с добавлением цифры: арсеназо, арсеназо II, арсеназо III, комплексон II, III, IV, магнезон I, II и др. Широко используемые реагенты иногда имеют неск. названий, под к-рыми их выпускают различные фирмы. Так, этилендиаминтетраацетат натрия известен под названиями: ЭДТА (EDTA), этилендинитрило-тетраацетат, трилон B, комплексон III, Titriplex III, Chelaton III, Versene, Sequestrene, Daveersen.

Выпускается много органич. и неорганич. препаратов, содержащих изотопы: H^2, C^{14}, N^{15}, O^{17}, O^{18} и др. Выпускаются радиоактивные препараты многих элементов.

Упаковка реактивов должна обеспечивать удобное пользование препаратом и предохранять его от загрязнения и порчи. Удобству пользования реактивами придается большое значение. Трудно измельчаемые препараты выпускаются в виде гранул, щелочи KOH и NaOH — в виде «чешуек». Нек-рые смешанные реактивы, напр. буферные смеси, выпускают в форме таблеток. Жидкости фасуют в склянки-капельницы, металлич. натрий или амид натрия — в виде очень удобных для применения паст в вазелине.

При использовании и хранении нек-рых реактивов необходимо соблюдать специальные правила. Обращение с радиоактивными препаратами требует применения специальных приемов работы и специального помещения (см. *Радиоактивных веществ хранение*, *Радиохимическая лаборатория*). Многие препараты являются ядовитыми, при работе с ними надлежит соблюдать специальные меры предосторожности. Особенно опасны легко распыляющиеся ядовитые реактивы (напр., As_2O_3) и дающие ядовитые пары. Горючие жидкости, кипящие ниже 150—180°, считаются огнеопасными, а кипящие ниже 100° очень огнеопасными. Особенно огнеопасны сероуглерод, диэтиловый и петролейный эфиры. Препараты, содержащие две и более нитрогрупп в молекуле и ряд др. неустойчивых соединений, м. б. взрывоопасными. Такие препараты применяют и хранят в миним. количествах при соблюдении соответствующих правил работы и уничтожения остатков. Нек-рые чувствительные к воздуху препараты сохраняют в запаянных ампулах, наполненных водородом или инертным газом.

Лит.: Химические реактивы и препараты. [Справочник], под общ. ред. В. И. Кузнецова, М.—Л., 1953; Реактивы неорганические. Сб. стандартов, М., 1949; Реактивы неорганические. Сб. технических условий, [М.], 1951; Реактивы органические. Сб. стандартов, М., 1951; Реактивы органические. Сб. технических условий, [М.], 1951; Welcher F., Organic analytical reagents, v. 1—4, N. Y., 1947—48; его же, Chemical solutions. Reagents useful to the chemist, biologist and bacteriolgist, 3 ed., N. Y., [1945]; Кузнецов В. И., Завод. лабор., 1956, 22, № 3, 369.

В. И. Кузнецов.

РЕАКТОРЫ с герметичным приводом перемешивающего устройства — аппараты непрерывного действия для осуществления химич. или физико-химич. процессов при перемешивании реагентов с полной изоляцией их от окружающей среды. Интенсивное перемешивание реагирующих компонентов является средством ускорения ряда процессов, улучшения их селективности, обеспечения постоянства темп-р и концентраций, а также усиленного подвода или отвода тепла из рабочего объема.

Высокая интенсивность перемешивания равнофазных (жидкость — жидкость) и разнофазных (жидкость—газ, жидкость—твердые частицы) систем достигается в реакторах с размещенными внутри них (почти по всей высоте) циркуляционными трубами. В таких реакторах с отношением высоты (H) к диаметру (D), равным 5 и выше, создается циркуляционный контур, легко поддающийся гидравлич. расчету. Перемешивающее устройство (винт, центробежное колесо и др.) размещается в верхней

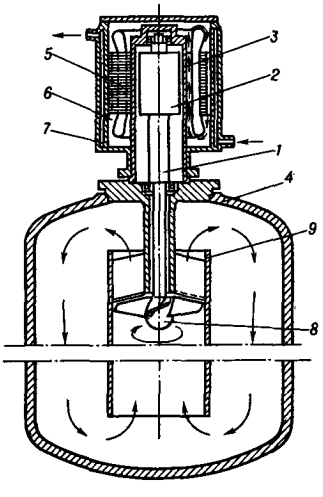
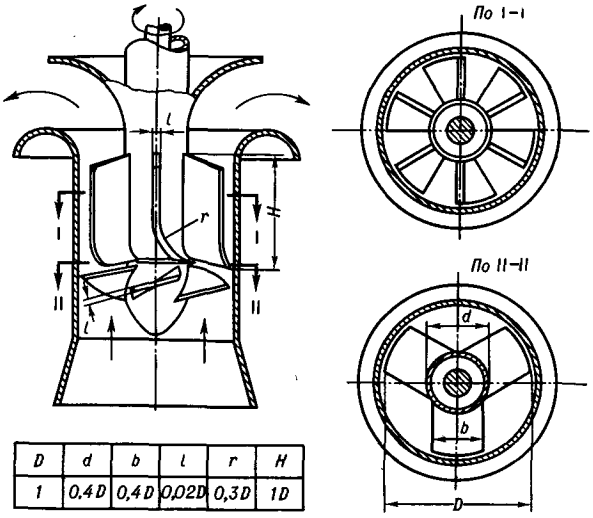


Рис. 1. Реактор с электромагнитным герметичным приводом: *1* — вал привода; *2* — ротор; *3* — экранирующая гильза; *4* — корпус реактора; *5* — статор; *6* — масляная ванна; *7* — водяная рубашка; *8* — винтовой насос; *9* — циркуляционная труба.

части циркуляционной трубы. Реактор работает с коэфф. наполнения 0,9 и выше. При моделировании таких реакторов не требуется соблюдения геометрич. подобия, т. е. равенства отношений H/D реактора и его модели; необходимо лишь соблюдение равенства гидравлич. режимов. Благоприятный для перемешивания подвижных жидкостей и газов гидравлич. режим $Re=40000$

обычно достигается при скорости циркуляции среды $v>0{,}5$ *м/сек*. При меньшей скорости возможна сепарация газовых пузырьков и нарушение однородности



D	d	b	l	r	H
1	0,4D	0,4D	0,02D	0,3D	1D

Рис. 2. Винтовое перемешивающее устройство.

системы. При наличии в реагирующей среде крупных (>0,1 *мм*) твердых частиц (напр., суспендированного катализатора) скорость циркуляции доводится до 1,0 *м/сек*. В этих условиях коэфф. теплоотдачи, напр. от углеводородов с вязкостью $\nu=0{,}5$ *сст* к теплообменным поверхностям, составляет 400 — 600 *ккал/м²·град·час*. В случае вязких жидкостей ($\nu=50$—100 *сст*) при скорости циркуляции ок. 4 *м/сек* коэфф. теплоотдачи находится на уровне 50 *ккал/м²·град·час*.

Высокая интенсивность перемешивания ($Re>40000$) в промышленных реакторах требует большой скорости

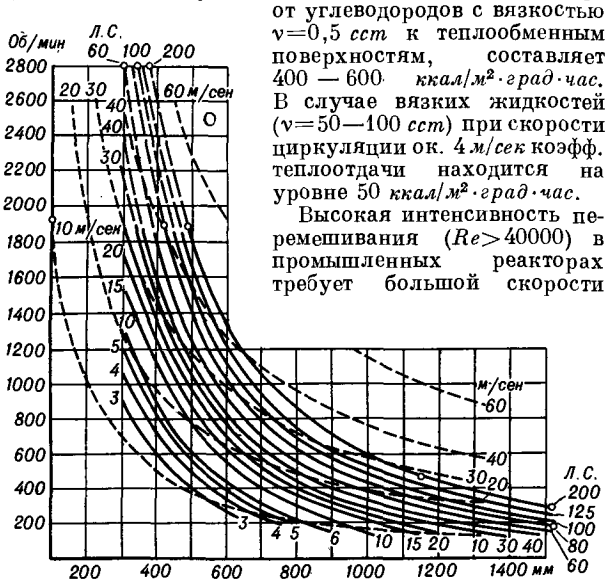


Рис. 3. Зависимость мощности привода от диаметра винта и скорости его вращения при работе в воде (пунктиром показана окружная скорость лопасти винта).

вращения винта (порядка 1500 *об/мин*). Обычный сальниковый ввод вала при таких скоростях вращения оказывается неприменимым в случае рабочих давлений, измеряемых десятками и сотнями атмосфер. Высокое давление требует сильной затяжки сальника, что приводит к быстрому его износу и к потере герметичности. Полное исключение утечек реагирующих веществ достигается применением герметичного привода, напр. электромагнитного, показанного на рис. 1. Вращающийся магнитный поток статора проникает сквозь неподвижную экранирующую гильзу и приводит во вращение ротор, а с ним и вал перемешивающего устройства. Электромагнитный привод (и весь реактор в целом) является герметичным и взрывозащищенным, так как не имеет выведенных наружу вращающихся частей и сальника, а его электрообмотки находятся в трансформаторном масле и также герметизированы. Электромагнитный привод имеет кпд 0,6—0,7. Для повышения кпд перемешивающего устройства винт должен работать в сочетании с направляющим аппаратом, состоящим из вертикальных ребер, отогнутых навстречу вращению винта (рис. 2). На практике применяют винты с шаговым отношением $p=0{,}2$—2,0 при диаметре 50—600 *мм*.

Мощность, затрачиваемая на перемешивание, определяется физич. свойствами среды, скоростью ее циркуляции и размерами циркуляционного контура. Мощность, расходуемая на вращение винта, почти не зависит от вязкости среды, с изменением к-рой, однако, сильно изменяется скорость ее циркуляции, т. е. интенсивность перемешивания.

Предварительную оценку мощности на валу привода при шаго-

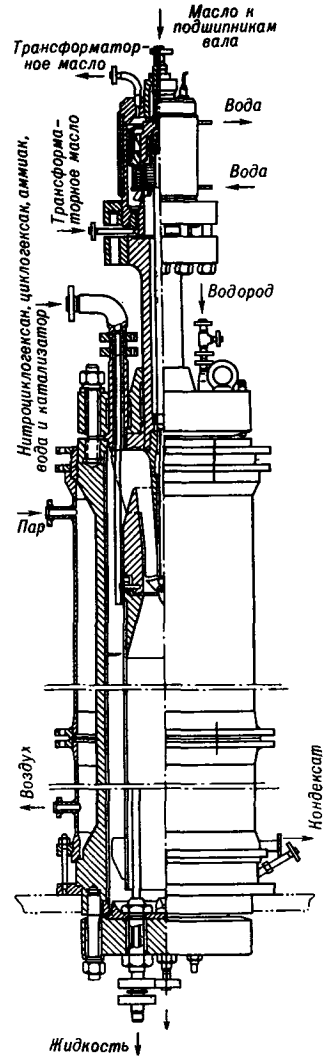


Рис. 4. Реактор с электромагнитным герметичным приводом для гидрирования и восстановления (емкость 2000 *л*; давление 200 *ат*; темп-ра 200°; уд. поверхность охлаждения 7 *м²/м³*; диаметр винта 260 *мм*; скорость вращения 1400 *об/мин*; мощность привода 7 *квт*; интенсивность перемешивания $Re>40000$).

вом отношении винта $p=1$ можно сделать по рис. 3 (без учета сопротивления контура). На лабораторных

Основные показатели винтов (в скобках приведена внутренняя циркуляция при использовании дублирующих винтов)

Шаговое отношение	Коэфф. скорости (условный кпд)	Диаметр винта, *мм*, и скорость его вращения					
		50	75	150	300	450	600
		2800 *об/мин*		1400 *об/мин*			
		внутренняя циркуляция *л/сек*					
0,2	1,0	—	—	—	97	(280)	660
0,3	1,0	—	—	15	145	430	1000
0,4	1,0	—	(5)	21	190	(560)	1350
0,6	0,9	2	7	28	260	(760)	—
1,0	0,8	3	10	40	(390)	—	—
2,0	0,6	4,5	(16)	62	—	—	—

реакторах объемом до 10 *л* устанавливается обычно привод мощностью 0,6 *квт*. Реакторы объемом 100 *л* требуют привода мощностью ок. 2 *квт*; 1000 *л* — 7 *квт*; 10000 *л* — 40 *квт*. При заданном объеме реактора его сечение подбирается с таким расчетом, чтобы внутренняя циркуляция (см. таблицу) обеспечила бы необходимую скорость жидкости и необходимую интенсивность перемешивания. Этим условиям удовлетворяет, напр., реактор с отношением $H/D=12$ (рис. 4).

Лит.: Вишневский Н. Е., Глуханов Н. П., Ковалев П. С., Аппаратура высокого давления с герметическим приводом, М., 1960; Корндорф Б. А., Техника высоких давлений в химии, Л.—М., 1952; Toth Tivadar, Electrotechnika, 1956, № 3, 73; № 4, 115; Zalmanovici Basia, Rev. chim., 1961, 12, № 9, 560; Picmaus E., Elektrotechnik und Maschinenbau, 1961, H. 3, 153; Штербачек З., Тауск П., Перемешивание в химической пром-сти, пер. с чеш., Л., 1963; Каталитические реакции в жидкой фазе, под ред. Д. В. Сокольского [и др.], Алма-Ата, 1963.

Н. Е. Вишневский.

РЕАКТОРЫ ХИМИЧЕСКИЕ (реакторные устройства) — аппараты для проведения химич. реакций; в пром-сти Р. х. носят самые различные названия (колонны, камеры, башни, автоклавы, контактные аппараты, полимеризаторы, конверторы и др.). Эффективность работы Р. х. определяет глубину, избирательность химич. превращений и экономичность промышленного производства. Р. х. должны удовлетворять различным сочетаниям след. требований: иметь необходимый объем; обеспечивать достаточный теплообмен; создавать определенную поверхность контактирования гетерогенных фаз; поддерживать достаточный уровень активности катализатора; обеспечивать определенный гидродинамич. режим. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к Р. х., могут существовать след. технологич. типы аппаратов: объемный; с управляемой концентрацией; с управляемым температурным режимом; с развитой поверхностью контактирования гетерогенных фаз; с управляемой активностью катализатора; реакторы для высокотемпературных процессов.

Глубина и избирательность химич. реакций, достигаемые в Р. х., зависят от физико-химич. характеристик реагирующей системы (кинетич. сложности и порядка реакции, теплового эффекта, энергии активации, стабильности свойств катализатора, количества и агрегатного состояния контактирующихся фаз, агрессивности компонентов и др.), с одной стороны, и от способа ведения реакции, зависящего от технологич. типа реактора — с другой. Наибольшие трудности возникают при создании Р. х. для процессов с большим количеством взаимодействующих фаз, с высокими тепловым эффектом и энергией активации, сложной кинетич. природой и быстро падающей активностью катализатора.

Различают след. способы ведения химич. реакций в Р. х.: а) оперирования во времени; б) управления рабочими концентрациями; в) управления температурными режимами; г) развития поверхностей контактирования гетерогенных фаз; д) поддержания активности катализатора.

а) Оперирование во времени. По этому методу реакторные устройства разделяют на периодически действующие (статические); полупериодические; сменноциклические; непрерывно действующие (проточные). В периодически действующих реакторах, применяемых гл. обр. на установках небольшой производительности, все реагенты, катализаторы и прочие вещества загружаются одновременно, периодически; концентрация, темп-ра и др. условия непрерывно изменяются во времени. В полупериодич. реакторах одни реагенты загружаются одновременно, а другие добавляются постепенно, непрерывно. Изменяя скорость подачи последних, обычно более реакционноспособных, можно регулировать скорость реакции; применяются для осуществления нек-рых высокоэкзотермич. процессов (хлорирования, сульфирования и др.) в относительно малотоннажных произ-вах. В сменноциклич. реакторах протекают, по крайней мере, две реакции с относительно небольшим временем реагирования и, чаще всего, с противоположными по знаку тепловыми эффектами (генераторы водяного газа, реакторы каталитич. крекинга и дегидрирования углеводородов с неподвижным катализатором и др.). Переключением нескольких параллельно установленных аппаратов с одного цикла на другой обычно управляют с помощью программных регуляторов. В непрерывно действующих реакторах загрузка всех реагентов и выгрузка продуктов реакции ведутся непрерывно и равномерно. Концентрации и темп-ра в каждой точке реактора постоянны во времени и изменяются лишь по пути реагирующего потока. Непрерывно действующие Р. х. высоко производительны, мало трудоемки, легко поддаются контролю, автоматизации и механизации и обеспечивают постоянное качество продуктов. В таких реакторах осуществляется большинство современных крупнотоннажных произ-в (аммиак, серная к-та, мочевина, крекинг, риформинг, пиролиз углеводородов и др.).

б) Управление рабочими концентрациями. В общем случае такие реакции могут осуществляться при след. режимах: идеального вытеснения; идеального смешения; частичного смешения. Под режимом идеального вытеснения понимаются такие условия, когда время пребывания всех элементов реагирующего потока в Р. х. одинаково, т. е. когда диффузия в продольном и поперечном направлениях, а также конвективное и турбулентное смешение исходных и конечных веществ отсутствуют. Этот режим характеризуется наибольшей разностью концентраций реагентов в начале и в конце реактора. Приближение к такому режиму легче всего достигается в реакторах малого диаметра и большой длины при достаточно высокой скорости движения реагирующего потока. Режим идеального смешения характеризуется постоянством концентрации реагентов и продуктов во всем объеме реактора; осуществляется в различных аппаратах, оборудованных интенсивными перемешивающими устройствами (рис. 1). Значительная часть промышленных реакторов работает по промежуточной схеме, т. е. с частичным смешением. Наиболее распространенными способами управления ходом реакции путем изменения рабочих концентраций являются: рециркуляция непревращенного сырья, одного из реагентов или продуктов реакции; многоточечный подвод компонентов; секционирование зоны реакции; различные сочетания этих методов. Рециркуляция непревращенного сырья (возврат на переработку после отделения от продуктов) (рис. 2) позволяет полностью использовать компоненты реакций и, как правило, сокращает время реакции. Рециркуляция одного из реагентов (обычно менее реакционноспособного) обеспечивает высокую избирательность

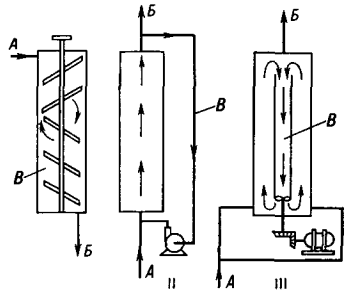


Рис. 1. Схемы реакторов с перемешивающими устройствами: I — с механич. мешалкой; II—III — с циркуляционными насосами; *А* — реагенты; *Б* — продукты реакции; *В* — рециркулирующий продуктовый поток.

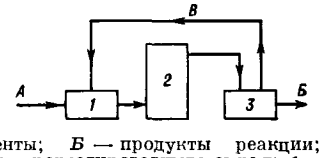


Рис. 2. Схема установки с рециркуляцией непревращенного сырья: *А* — реагенты; *Б* — продукты реакции; *В* — возврат на переработку непрореагировавшего сырья; *1* — блок подготовки сырья; *2* — реактор; *3* — блок отделения продуктов реакции от непрореагировавшей части сырья.

реакции и большую глубину превращения компонента, способного реагировать как в целевом направлении (рециркуляция бензола и изобутана при алкилировании их алкенами; рециркуляция метана при его хлорировании), так и в нежелательном. Рециркуляция продуктов реакции используется как средство торможения очень быстрых процессов, гл. обр. высокоэкзотермич. и с высокой энергией активации (полимеризация этилена и нитрование гексаметилентетрамина в реакторах смесительного типа). Многоточечный подвод реагента (рис. 3), способного к взаимодействию как в целевом, так и нежелательном направлениях, в поток менее реакционноспособного компонента повышает избирательность превращения и позволяет регулировать скорость и тепловыделения реакции (подвод этилена при алкилировании им изобутана, кислорода-инициатора при полимеризации этилена в однотрубном реакторе, HNO_3— при нитровании парафинов). В промышленных реакторах большого диаметра часто осуществляется секционирование зоны реакции для параллельного (рис. 4, I) или последовательного (рис. 4, II) прохождения реагирующего

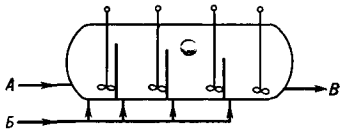


Рис. 3. Схема каскадного реактора с многоточечным подводом одного из реагентов: *А*—менее реакционноспособный компонент; *Б* — компонент, способный превращаться в нескольких направлениях; *В*—продукты реакции.

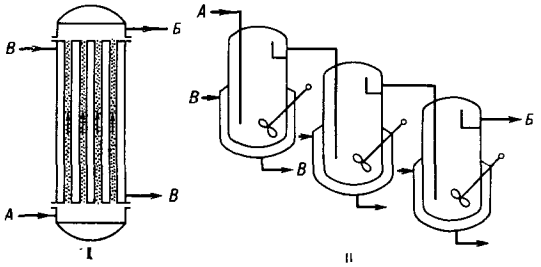


Рис. 4. Схемы секционированных реакторов: I — для параллельного прохождения реагирующего потока; II — для последовательного прохождения реагирующего потока; *А* — реагенты; *Б* — продукты реакции; *В* — тепло- или хладоагент.

потока через отдельные секции с целью ослабления влияния внутриреакторного смешения и предотвращения изменения скорости и направленности реакций, что повышает выход промежуточных продуктов последовательных превращений и облегчает осуществление обратимых процессов. В случае гетерогенных сред с большой разностью плотностей скорость реагирования и степень использования реагентов могут быть изменены, используя принцип противотока.

в) Управление температурными режимами. В проточных Р. х. возможны след. тепловые режимы: изотермический, адиабатический, политропический (в различных вариантах), а также сочетания этих основных режимов. Изотермич. режим достигается в случаях, когда теплота реакции на отдельных участках зоны реагирования полностью компенсируется (отводится или подводится). На практике он осуществим только в реакторах идеального смешения; в аппаратах идеального вытеснения обычно достигается лишь грубое приближение к нему (при условии сочетания теплообмена смешением с теплообменом через стенку — с кипящим внешним теплоагентом). При адиабатич. режиме вся теплота реакции аккумулируется реагирующим потоком, а теплообмен с внешней средой отсутствует; в этих условиях имеет место наибольший перепад темп-ры. Последняя изменяется соответственно кинетич. природе реакции, тепловому эффекту, энергии активации и теплоемкости реакционной смеси. Политропич. режимы наблюдаются в большинстве реакторов идеального вытеснения и в аппаратах с малой интенсивностью внутриреакторного смешения. Темп-рные кривые в политропич. Р. х. имеют самый разнообразный вид,

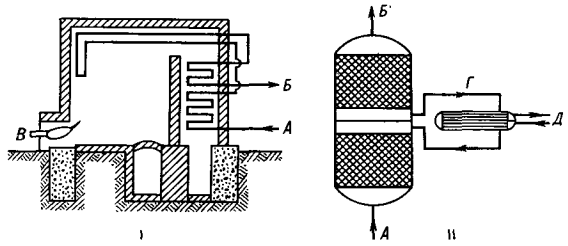


Рис. 5. Схемы теплообменных реакторов: I — с непрерывным теплообменом через стенку (огневая нагревательно-реакционная печь); II — со ступенчатым теплообменом через стенку: *А* — сырье, *Б* — продукты реакции, *В* — форсунка, *Г* — выносной теплообменник, *Д* — тепло-хладоагент.

зависящий не только от свойств реагирующей системы, но и от теплотехнич. и конструктивных особенностей реакторов. В пром-сти часто применяют реакторные устройства с комбинированными темп-рными режимами, напр. изотермич. или политропич. в начальной стадии и адиабатич. в конце. Для большинства реакций (необратимых, обратимых эндотермич. и неглубоких форм экзотермич.) оптимален изотермич. режим при наивысшей допустимой темп-ре, а для глубоких форм обратимых экзотермич. — падение темп-ры по мере приближения к равновесным степеням превращения. Оптимальное изменение темп-ры по мере углубления сложных реакций определяется тем, какая из ступеней или какое из направлений является желательным.

Темп-рным режимом в реакторе можно управлять с помощью различных способов теплообмена. В Р. х. теплообмен может иметь место на протяжении всего пути реагирующего потока (непрерывно) или же только на отдельных участках его (ступенчато) и осуществляться либо через стенку, либо с помощью теплоагентов смешения, к-рыми могут быть посторонние, инертные вещества или компоненты реакционной смеси и движущиеся гетерогенные катализаторы. При непрерывном теплообмене через стенку поверхности теплообмена размещаются непосредственно в зоне реакции (рис. 5, I), а при ступенчатом — внутри или вне ее (рис. 5, II). Более проста, гибка и перспективна для создания промышленных установок большой мощности система теплообмена смешением — непрерывного или ступенчатого (рис. 6). В пром-сти нередко применяют комбинированные системы, сочетающие как непрерывный, так и ступенчатый теплообмен смешением или через стенку.

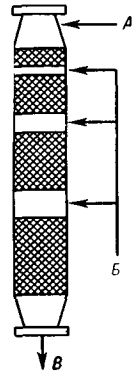


Рис. 6. Схема реактора со ступенчатым теплообменом смешением: *А* — реагенты; *Б*—теплоагент смешения; *В*—смесь продуктов реакции и теплоагента смешения.

Сложность управления Р. х. является следствием того, что количество выделившегося или поглощенного тепла в них зависит от скорости химич. реакций; поэтому регулирование концентрации вызывает изменение темп-ры в Р. х., а тепловое регулирование влияет на рабочие концентрации.

г) Развитие поверхности контактирования гетерогенных фаз. Для успешности гетерогенных процессов первостепенное значение имеют величина поверхности контактирования и скорость переноса реагирующих веществ и тепла к этой поверхности и от нее.

Для несмешивающихся жидкостей это достигается их диспергированием (эмульгированием), а для твердых веществ — их измельчением. Развитие поверхности контактирования жидкостей с газами создается стоком жидкостей по насадкам (пленочные Р.х.), барботажем газов через жидкости или разбрызгиванием капелек в газе. Твердые вещества могут находиться в Р. х. в виде неподвижного слоя, в подвижном (псевдоожиженном или суспендированном) состоянии или двигаться сплошным потоком.

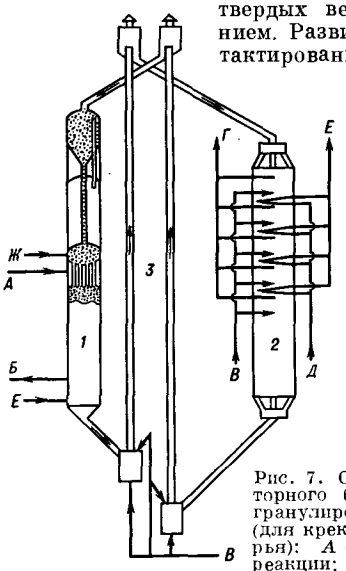


Рис. 7. Схема реакторно-регенераторного блока с циркулирующим гранулированным катализатором (для крекинга углеводородного сырья): *А* — сырье; *Б* — продукты реакции; *В* — воздух; *Г* — дымовые газы; *Д* — охлаждающая вода; *Е* — водяной пар; *Ж* — инертный газ; *1* — реактор; *2* — регенератор; *3* — пневмотранспортеры.

д) Поддержание активности катализатора. Большинство современных химич. реакций проводится с участием катализаторов, гл. обр. гетерогенных. Стабильность уровня активности катализатора достигается: непрерывной добавкой свежего и выводом отработанного катализатора; периодич. сменой всей массы неподвижного катализатора; периодич. реактивацией его во всем реакторном устройстве или в одном (запасном) реакторе; непрерывной реактивацией в регенераторе и непрерывным возвратом его в реактор (циркуляция). Циркуляция катализатора или теплоносителя (рис. 7 и 8) расширяет возможности управления процессом, т. к. изменением ее скорости можно воздействовать и на среднюю активность, и на темп-рный режим реактора.

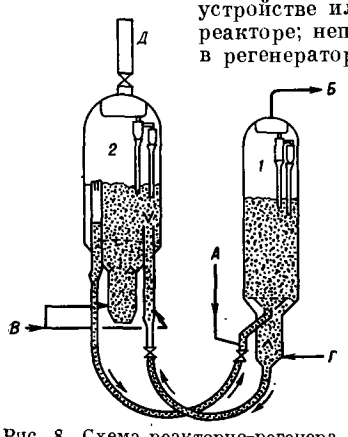


Рис. 8. Схема реакторно-регенераторного блока с циркулирующим псевдоожиженным катализатором (для крекинга углеводородного сырья): *А* — сырье; *Б* — продукты реакции; *В* — воздух; *Г* — водяной пар; *Д* — дымовые газы; *1* — реактор, *2* — регенератор.

Проточные реакторы можно разбить на след. конструктивные типы: пустотелые аппараты большого диаметра и высоты (емкостные); аппараты малого диаметра и большой длины (трубчатые); аппараты большого диаметра и высоты с различного рода внутренними насадками, перегородками, смесителями (промежуточный тип). Первый тип аппаратов требует наименьшего расхода металла на единицу объема зоны реакции, но обладает небольшими поверхностями теплообмена. Аппараты второго типа — змеевиковые, многотрубные, кожухотрубные — значительно более металлоемки, сложны в изготовлении, но отличаются большой поверхностью на единицу объема; перспективны для процессов, особенно чувствительных к внутриреакторному перемешиванию и присутствию теплоагентов смешения, при малой и средней пропускной способностях по сырью. Третий тип аппаратов занимает промежуточное положение по расходу металла и сложности изготовления; находит все более широкое применение при создании многотоннажных промышленных установок.

Секционированные Р. х. конструктивно оформляются как аппараты трубчатого (многотрубные) или промежуточного типа (с перегородками, полками, тарелками) или в виде серии (каскада) из отдельных аппаратов емкостного типа. Применение метода рециркуляции непрореагировавшего сырья или реагента связано с усложнением технологич. установки, т. к. вызывает необходимость сооружения аппаратуры и оборудования для отделения непревращенных компонентов от продуктов реакции и возврата на смешение со свежим сырьем. Теплообменные реакторы конструктивно оформляются в виде змеевиковых, многотрубных, кожухотрубчатых и пластинчатых аппаратов с большими поверхностями теплообмена на единицу объема зоны реагирования, а также как аппараты большого диаметра с размещенными внутри них (или выносными) теплообменными поверхностями умеренного уд. размера, или как комбинированные системы, состоящие из отдельных аппаратов емкостного типа с промежуточными теплообменниками различной поверхности.

К Р. х. с развитой поверхностью контактирования фаз, к-рые чаще всего конструктивно оформляются как аппараты промежуточного типа, относятся аппараты с различного рода соплами, смесителями, мешалками, циркуляционными насосами для взаимного эмульгирования жидкостей; с различными насадками, тарелками, барботерами и разбрызгивателями для контактирования жидкостей с газами (парами); с неподвижными или движущимися гранулированными и тонкоизмельченными твердыми компонентами и проходящими через них газами (парами, жидкостями). Для проведения реакций при температурах выше 1000° или высоких давлениях применяют реакторы в виде горелок (рис. 9), форсунок или др.

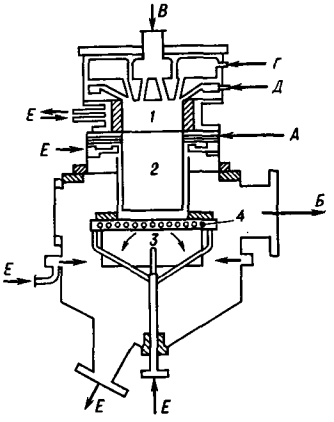


Рис. 9. Горелка-реактор: *А* — реагент; *Б* — продукты реакции; *В* — поступление кислорода; *Г* — топливный газ; *Д* — водяной пар; *Е* — вода; *1* — камера сгорания; *2* — реакционная зона; *3* — зона закалки; *4* — сопла для разбрызгивания воды.

Р. х. могут получить различное технологич. и конструктивное оформление. Сопоставление и выбор оптимального варианта должен производиться с учетом капитальных затрат и эксплуатационных расходов по всей технологич. установке в целом, приходящихся на единицу целевого продукта.

Лит.: Нагиев М. Ф., Основы химической кинетики промышленных систем, Баку, 1950; его же, Химия, техно-

логия и расчет процессов синтеза моторных топлив, М., 1955; Орочко Д. И., Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, М.—Л., 1951; Борсков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, М.—Л., 1954; Плановский А. Н., Хим. пром-сть, 1944, № 5 и № 6; Орочко Д. И., Мелик-Ахназаров Т. Х., Зиновьева А. П., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 6; Борсков Г. К., Слинько М. Г., Хим. пром-сть, 1960, № 3; Плановский А. Н., Орочко Д. И., Зиновьева А. П., в кн.: V Международный нефтяной конгресс, т. 3, М., 1961, с. 409; Червинский К. А., Технологические методы нефтехимического синтеза, М., 1963; Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке, М., 1963; Сулимов А. Д., Каталитический риформинг бензинов, М., 1964; Арис Р., Оптимальное проектирование химических реакторов, пер. с англ., М., 1963; Smith J. M., Chemical engineering kinetics, N. Y., 1956; Walas S. M., Reaction kinetics for chemical engineers, N. Y., 1959; Aris R., The optimal design of chemical reactors, N. Y., 1961; Kramers H., Westerterp K. R., Elements of chemical reactor design and operation, Amst., 1963; Levenspiel O., Chemical reaction engineering. An introduction to the design of chemical reactors, N. Y.—L., 1962; Aris R., Industr. and Engng. Chem., 1964, 56, № 7, 23; Вэйлас С., Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, пер. с англ., М.—Л., 1964.

Д. И. Орочко, А. П. Зиновьева.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ — склонность веществ вступать с большей или меньшей скоростью в различные реакции. Во всех случаях Р. с. определяется сравнительно с другими подобного строения соединениями. Качественно о Р. с. судят по числу и разнообразию превращений, в к-рые способно вступать вещество. Количественной мерой Р. с. служит константа скорости реакции (см. *Кинетика химическая*), а для обратимых реакций — константы равновесий (см. *Равновесие химическое*).

Основы учения о Р. с. были заложены работами Бутлерова, Марковникова и др. Ими качественно устанавливалась зависимость между строением молекулы и взаимным влиянием входящих в нее атомов или групп. Дальнейшее развитие учения о Р. с. связано с появлением электронной теории валентности, причем Р. с. связывалась с представлениями о смещениях электронов и распределением электронной плотности в молекулах.

Кинетические методы. Параллельно возникла формально-кинетич. теория Р. с., к-рая при анализе фактич. материала обычно использовала ур-ние Аррениуса, выражающее константу скорости реакции (k), как функцию температуры

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Начальные и конечные состояния реакционной системы обладают минимумом потенциальной энергии; в момент реакции потенциальная энергия проходит через максимум (рис. 1). (Нек-рые реакции протекают

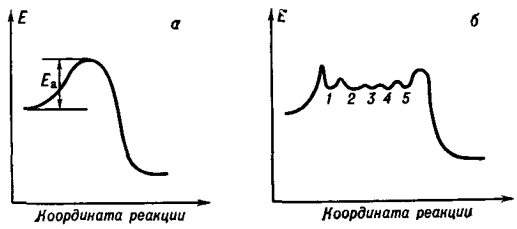


Рис. 1.

без потенциального барьера). Образованию *переходного состояния* соответствует максимум потенциальной энергии, т. к. в этом состоянии разрывающиеся и образующиеся связи не являются нормальными ковалентными связями (с минимумом потенциальной энергии). Переходное состояние для различных реакций имеет резко различающиеся структуры (рис. 2).

Если реакция проходит через ряд промежуточных соединений, то на диаграмме потенциальной энергии (рис. 1,*б*) появляется несколько максимумов и минимумов, причем каждый минимум соответствует определенному промежуточному соединению, а каждый максимум перед ним — переходному состоянию, соответствующему образованию этого промежуточного соединения.

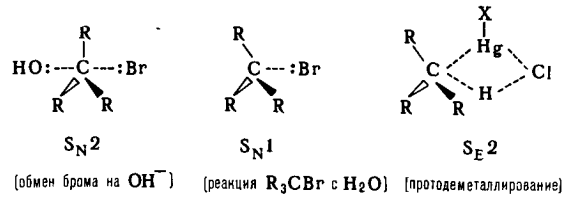


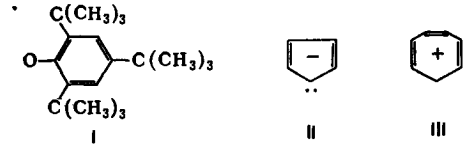
Рис. 2.

Подавляющее большинство химич. реакций — сложные процессы; они протекают в несколько стадий. Лишь весьма немногие реакции можно рассматривать как элементарные, одностадийные процессы. Поэтому исследование механизма и скорости отдельных стадий позволяет предвидеть особенности процесса в целом.

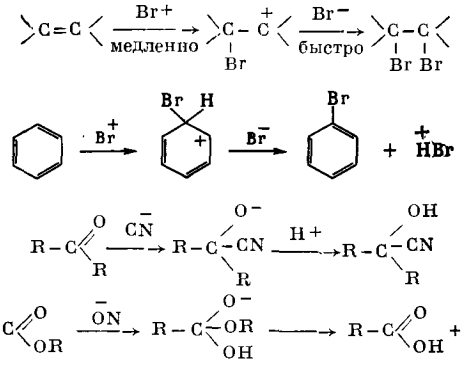
При изменении условий реакции или структуры реагентов потенциальный барьер на пути реакции может возрасти или уменьшиться. Уравнение Аррениуса позволяет определить фактор вероятности (предэкспонент A), учитывающий какая доля молекул, с достаточной для преодоления потенциального барьера энергией (E), перейдет в состояние активного комплекса. Если в определенных условиях реакция протекает только по одному пути, это значит, что энергия активации этого процесса меньше, чем для других направлений. При близких энергиях активации реакция протекает по нескольким направлениям.

В рамках формально-кинетич. теории совершенно не учитывается влияние строения соединений на их Р. с., поэтому при дальнейшем развитии ее появилась статистическая теория расчета скоростей реакции (см. *Переходного состояния метод*), к-рая позволяет установить связь между скоростью реакции и молекулярными характеристиками исходных реагентов. Существуют два метода квантово-механич. расчетов Р. с.: приближение «изолированной молекулы» (расчет величин, характеризующих распределение π-электронов в изолированной молекуле) и приближение «локализации» (методы валентных связей и молекулярных орбит. См. *Квантовая химия*). Результаты расчета Р. с. с помощью этих двух приближений удовлетворительно согласуются с опытными данными для многих реакций замещения сопряженных и ароматич. молекул.

Строение молекулы и Р. с. Наиболее реакционноспособными являются частицы, к-рые имеют неиспользованные валентности (см. *Радикалы свободные*, *Карбония ион*, *Карбанион*). Для таких частиц характерны реакции быстрого взаимодействия. Однако и среди них известны довольно устойчивые, напр. ароксил (I), рекомбинация к-рого затруднена двумя *трет*-бутильными группами в орто-положениях, циклопентадиенил-анион (II), стабилизованный сопряжением свободной электронной пары с двумя π-связями кольца, катион *тропилия* (III), устойчивый по аналогичным причинам (см. *Мезомерия*, *Сопряжение связей*, *Резонанса теория*).



Высокой Р. с. обладают соединения с кратными связями C=C, C≡C, C=O, C≡N и др. Для них характерны реакции присоединения по бимолекулярному механизму:



Среди таких ненасыщенных соединений есть совершенно инертные к специфичным реагентам на кратные связи. Так, симм. тетрафенилэтилен с трудом присоединяет хлор и бром, т. к. сопряжение с бензольными кольцами обедняет электронами двойную связь. С реагентами, являющимися донорами электронов, тетрафенилэтилен реагирует по радикальному механизму:

$$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + 2Na \longrightarrow (C_6H_5)_2CNa - CNa(C_6H_5)_2$$

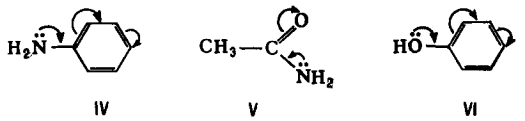
Наименее реакционноспособными являются насыщенные углеводороды (C_nH_{2n+2}). В большинстве случаев они реагируют по радикальному цепному механизму (галогенирование, нитрование по Коновалову, сульфохлорирование). Введение в молекулу насыщенного соединения галогенов, кислорода, серы, азота повышает Р. с. в ионных реакциях (часто и в радикальных).

Тонкие различия в Р. с. в пределах одного и того же класса определяются строением молекул, от к-рого зависят различия во взаимном влиянии атомов. Наиболее сильное влияние оказывают друг на друга непосредственно связанные между собой атомы. Так, в ряду C—H, N—H, O—H, F—H слева направо возрастает протонная подвижность водорода; в том же направлении увеличивается *электроотрицательность* атомов, что уменьшает энергию, необходимую для полной ионизации (см. *Индукционный эффект*). Электроотрицательность углерода зависит также от вида его гибридизации (sp^3, sp^2, sp); с увеличением *p*-характера электроотрицательность уменьшается. Так, в ацетилене водород легко замещается натрием (в этилене и этане этого не происходит). Характер гибридизации влияет и на поляризуемость связи; поляризуемость C—C-связи, напр., увеличивается с увеличением *s*-характера связи. Наличие больших, легко поляризуемых под действием реагента атомов облегчает реакцию (см. *Поляризация*). Так, хотя разность электроотрицательностей C и J очень мала, связь C—J очень активна за счет легкой поляризуемости атома иода.

Не связанные непосредственно между собой атомы и группы тоже оказывают влияние на Р. с. молекулы. По цепи простых связей C—C это влияние передается лишь на короткое расстояние. В γ-положении индукционное действие заместителя уже мало влияет на Р. с. Изменение констант (*K*) электролитич. диссоциации кислот, в зависимости от числа атомов электроотрицательного заместителя (Cl) и их положения в цепи, иллюстрирует индукционное влияние на Р. с.

	$K\cdot10^5$		$K\cdot10^5$
$CH_3(CH_2)_2COOH$	1,50	CH_3COOH	1,82
$CH_3CH_2CHClCOOH$	139,0	$CH_2ClCOOH$	155
$CH_3CHClCH_2COOH$	8,9	$CHCl_2COOH$	5100
$CH_2ClCH_2CH_2COOH$	3,0	Cl_3CCOOH	120000

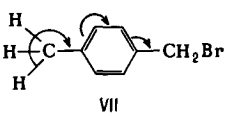
Передача влияния заместителя по системе кратных сопряженных связей на распределение электронной плотности у реакционного центра происходит по иному механизму. Присоединение происходит преимущественно в крайние положения цепи сопряжения, у бутадиена, напр., в местах 1,4: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$. Такой эффект называют мезомерным. Основное его отличие от индукционного состоит в том, что он почти не затухает с увеличением длины сопряженной цепи; напротив, поляризуемость таких систем увеличивается и возрастает Р. с. В сопряжение с кратными связями могут входить и гетероатомы с неподеленными электронными парами. Это приводит, напр., к уменьшению основности анилина (IV) и ацетамида (V) по сравнению с аминами жирного ряда и повышению кислотных свойств фенолов (VI) по сравнению со спиртами:



IV V VI

В реакциях этих соединений способен проявляться динамический эффект сопряжения (электромерный эффект), к-рый возникает в результате перераспределения электронной плотности под влиянием атакующего реагента.

В систему сопряжения могут быть вовлечены и простые связи. Так, пониженную Р. с. бромистого *n*-ксилила в реакциях S_N2 объясняют *гиперконъюгацией* C—H связей метильной группы с бензольным кольцом (VII). При замене CH_3 на C_2H_5 $(CH_3)_2CH$ и $(CH_3)_3C$ последовательно уменьшается число CH-связей в сопряжении и возрастает Р. с. соединений в реакциях S_N2 (см. также *Реакционного центра перенос*). Р. с. бензольного кольца в реакциях замещения зависит от характера заместителя. Известно, что электронодонорные заместители, увеличивая электронную плотность в ядре, повышают электрофильную Р. с., а электроноакцепторные, оттягивая электроны, уменьшают электронную плотность ядра и подавляют электрофильную Р. с. (см. *Ориентации правило*).



VII

Структура промежуточно образующихся частиц также в большой степени определяет Р. с. Так, при присоединении HBr к олефинам в отсутствии перекисей бром присоединяется к наименее гидрированному атому углерода (правило Марковникова), а в присутствии перекисей — к наиболее гидрированному:

$$CH_2{=}CH{-}R \xrightarrow{+HBr} [CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}R] \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}R$$

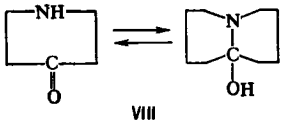
$$CH_2{=}CH{-}R \xrightarrow[\text{перекись}]{+HBr} [BrCH_2{-}\dot{C}H{-}R] \longrightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}R$$

в обоих случаях промежуточно образующиеся лабильные частицы (ион карбония или радикал) наиболее стабилизованы, когда заряд или нечетный электрон находятся у более разветвленного C-атома (т. к. положительный индуктивный эффект у CH_3 больше, чем у H).

Р. с. определяется также и пространственными факторами (см. *Пространственные затруднения*). Так, ферментативные реакции настолько специфичны, что проходят лишь с определенными оптич. изомерами. Напряжение в малых и средних (кроме 5- и 6-членных) насыщенных циклах сильно повышает их Р. с. (см. *Напряжения теория*). Известно, что во многих реакциях очень напряженный циклопропановый цикл ведет себя подобно олефинам.

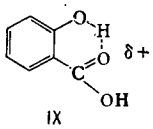
Особый случай влияния на Р. с. представляет т. наз. трансаннулярный эффект, напр. (VIII).

Скорость химич. превращений зависит и от конформации исходных молекул и конформаций, связанных с переходным состоянием. Р. с., напр., производных циклогексана принято рассматривать с точки зрения наличия в них экваториальных или аксиальных связей. При реакциях этих соединений, протекающих через стадии образования карбанионов или ионов карбония с большим временем существования, образуется термодинамически наиболее устойчивый изомер, к-рый может быть предсказан методом *конформационного анализа*.



VIII

Орто-замещенные производные бензола проявляют свойства, обусловленные «эффектом соседства» или «орто-эффектом». Так, *о*-замещенные бензойные к-ты более сильны, чем незамещенная бензойная к-та, независимо от характера заместителя. Эффект соседства заместителя может быть трех различных типов: 1) стерич. сжатие (первичный стерич. эффект), 2) нарушение копланарности заместителя и кольца (вторичный стерич. эффект), 3) образование водородной связи между соседними группами. В случае *о*-замещенных бензойных к-т действует гл. обр. 2-й тип, к-рый выводит карбоксил из сопряжения с бензольным кольцом, что влечет за собой увеличение $K_{диcc}$. Однако для салициловой к-ты повышенная кислотность определяется образованием водородной связи (третий тип, IX).



IX

Гомолитический и гетеролитический разрыв связи. Р. с. находится в прямой связи с характером разрыва связи при реакции. Соединение может легко вступать в гомолитич. замещение, но быть устойчивым в гетеролитич. реакциях. Инертность алканов связана с трудностью отщепления протона. В радикальные же цепные реакции они вступают легко. Иллюстрацией этого может служить галогенирование алкилбензолов: при электрофильном замещении (катион галогена в комплексе с «переносчиком», низкая темп-ра) происходит галогенирование в ароматич. кольце, а при радикальном замещении (молекулярный галоген, высокая темп-ра, освещение) — в боковой цепи. Гомолитич. распаду легко подвергаются соединения, при разложении к-рых возникает радикал, стабилизованный соседними группами. Легко, напр., распадается гексафенилэтан на радикалы трифенилметила. При гетеролитич. разрыве связи следует учитывать тип замещения. В зависимости от того, как поляризована связь у реакционного центра, с большей или меньшей легкостью может происходить нуклеофильное или электрофильное замещение. Так, алкилгалогениды активно реагируют по нуклеофильному механизму (C :Hal), а металлоорганич. соединения — по электрофильному (C: Me); при этом следует учитывать, представляет ли процесс диполь-дипольное или диполь-ионное взаимодействие, т. к. при изменении природы и силы атакующего агента может измениться Р. с. соединения. Так, сольволиз и анионный обмен Финкельштейна у алкилгалогенидов обладают совершенно различной чувствительностью к изменению природы растворителя: сольволизу благоприятствуют протонные растворители, увеличивающие за счет образования водородных связей подвижность галогена; эти же растворители при том же взаимодействии с реагирующей молекулой будут препятствовать реакциям алкилгалогенидов с анионами; Р. с. последних подавлена сильной сольватацией протонными растворителями. Иная картина наблюдается в апротонных биполярных растворителях, в к-рых резко возрастает активность анионов. В реакциях с участием катионов протонные растворители в условиях наименьшей сольватации увеличивают Р. с., и весь эффект влияния растворителей, по сравнению с анионами, оказывается противоположным.

Р. с. зависит также от того, какие связи возникают или разрываются в медленной стадии реакции. Так, гидролиз первичных алкилгалогенидов протекает по S_N2 и его скорость (приведена в относит. величинах) падает от метила (2140) к этилу (171); еще меньше она у изопропила (5). У *трет*-бутила она высока (1010). Причина явления заключается в изменении порядка реакции на мономолекулярный. Строение *трет*-бутильного радикала благоприятствует механизму S_N1, т. к. образующийся карбкатион стабилизован индуктивным эффектом трех метильных групп. Для изопропилгалогенида механизм промежуточный.

Влияние среды. Большое влияние на Р. с. оказывают условия реакции: реакционная среда, катализатор, темп-ра, давление и др. Влияние природы растворителя на Р. с. соединений очень разнообразно. Так, при увеличении полярности среды при переходе от спирта к муравьиной к-те, механизм S_N2 сольволиза алкилгалогенидов меняется на S_N1; определяющей скорость стадией становится ионизация молекулы. Влияние растворителя может быть связано только с изменением диэлектрич. проницаемости среды. Если полярность переходного состояния выше, чем у исходного, то повышение полярности среды благоприятствует скорости реакции. Реакциям, в к-рых полярность переходного состояния меньше, чем у исходного, наоборот, благоприятствуют неполярные растворители. Известно несколько ур-ний, связывающих скорость реакции с диэлектрич. проницаемостью среды.

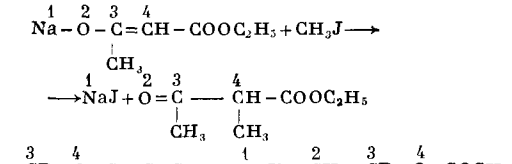
Корреляционные уравнения. Одним из важных теоретич. достижений современной органич. химии является установление возможности коррелировать константы скорости (или равновесия) реакции одной реакционной серии. Реакционной серией наз. систему родственных реакций, отличающихся изменением к.-н. одного параметра, напр. введением заместителя в реагирующее соединение, изменением растворителя, давления и т. д. Связь между константами в рамках одной серии устанавливается корреляционным ур-нием; это дает возможность вычислить константу для к.-л. изменения в системе без экспериментального ее определения. Все корреляционные ур-ния являются частным случаем общего принципа линейной зависимости между изменениями свободных энергий. В зависимости от изменяющегося параметра реакции получаются различные типы ур-ний. Так, корреляция электронных эффектов мета- и пара-заместителей представляет собой *Гаммета уравнение*; для орто-замещенных ароматич. соединений и замещенных алифатич. соединений — *Тафта уравнение*. Известны корреляционные ур-ния для описания скорости реакции в связи с влиянием растворителя и т. д.

Дальнейшая задача состоит в нахождении связи между различными корреляционными ур-ниями, к-рые все выражаются как произведения двух функций, а также в выяснении физич. смысла и причины этого явления.

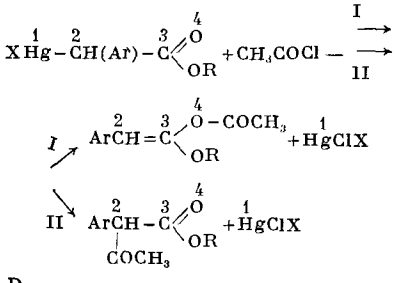
Лит.: Матье Ж., Алле А., Принципы органического синтеза, пер. с франц., М., 1962; Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, Л., 1962; Крам Д., Хэммонд Дж., Органическая химия, пер. с англ., М., 1964. Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, [2 изд.], М., 1964. *И. П. Белецкая.*

РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА ПЕРЕНОС — явление, заключающееся в том, что в реакции замещения вновь вступающий заместитель присоединяется не к тому атому, от к-рого уходит какой-либо заместитель, а связывается с другим атомом реагирующей моле-

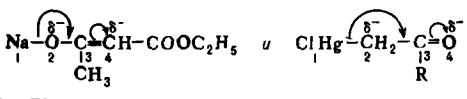
кулы. Характерными примерами реакций с Р. ц. п. могут служить алкилирование натрийацетоуксусного эфира и ацилирование α-меркурированных карбонильных соединений:



В первом случае метильная группа, замещая натрий в молекуле натрийацетоуксусного эфира, становится не на его место, а связывается с метиновой группой. Во второй реакции ацетильная группа становится не на место уходящей хлормеркур-группы, а присоединяется к карбонильному кислороду. Во многих случаях замещение может идти одновременно в двух направлениях — с Р. ц. п. (I) и без него (II), напр.:

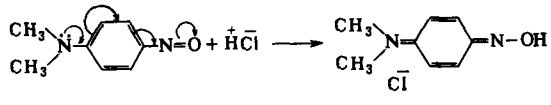


Причина Р. ц. п. заключается в *сопряжении связей*, простых и двойных:



В результате этого в молекуле имеются два возможных центра для электрофильной атаки галогеналкилами или ацилами ($\overset{\delta+}{Alk}$ — Hal и $\overset{\delta+}{Alk}CO$ — Hal). Сопряжение это проявляется гл. обр. в момент реакции (динамич. сопряжение). Реакции с Р. ц. п. или без него в первую очередь зависят от строения реагирующих веществ и природы растворителя, однако закономерности пока еще носят эмпирич. характер.

Понятие «Р. ц. п.» было впервые сформулировано А. Н. Несмеяновым на реакциях металлич. производных кетоенольных систем, т. к. в них σ, π-сопряжение выражено весьма ярко в силу существенного различия в электроотрицательностях первого и четвертого атомов сопряженной системы. Однако Р. ц. п. — явление, довольно широко распространенное и во многих других классах органич. соединений. Сопряженная система может включать в себя и ароматич. ядра. Яркий пример — действие HCl на *п*-нитрозодиметиланилин:



В этом случае имеет место Р. ц. п. от атома азота диметиламиногруппы, обладающего основными свойствами, к атому кислорода, основные свойства к-рого выражены крайне слабо.

Из факта существования Р. ц. п. вытекают два важных вывода:

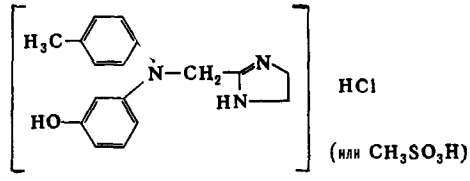
1) Двойственная (множественная) реакционная способность уже не может служить необходимым и достаточным критерием *таутомерии*, как это считалось ранее. Она может быть обусловлена Р. ц. п. при отсутствии таутомерии. 2) При установлении структуры соединений, содержащих сопряженные системы, особое значение приобретают физич. методы исследования, т. к. химич. реакции, используемые для этой цели, могут осложняться Р. ц. п.

Лит.: Несмеянов А. Н., Сопряжение простых связей, Уч. зап. МГУ, 1950, вып. 132, кн. 7; Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, [2 изд.], М., 1964, гл. I и X.

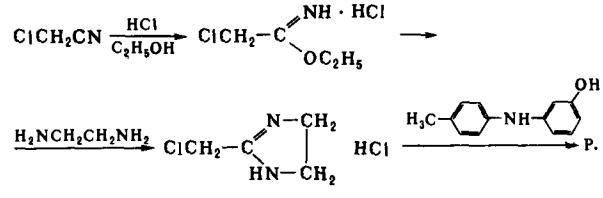
О. А. Реутов.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МАСЕЛ — см. *Масла минеральные.*

РЕГИТИН (фентоламин, рогитин) $C_{17}H_{19}N_3O$, мол. в. основания 281,36 — белые или кремовые кристаллы,



без запаха, горького вкуса; чувствителен к свету. Хлоргидрат Р. растворим в воде (1 : 100) и этиловом спирте (1 : 65); очень мало растворим в эфире и хлороформе; pH водных р-ров Р. ок. 5, т. пл. 238—240° (с разл.). Метансульфонат Р. растворим в воде (1 : 1), этиловом спирте (1 : 5) и хлороформе (1 : 700); pH водных р-ров ок. 5; при хранении медленно разлагаются, т. пл. 168—169°. Р. получают след. образом:



Р. относится к группе адреноблокирующих веществ, является антагонистом *адреналина* и *норадреналина*, блокируя их действие (преим. на кровеносные сосуды); применяется для лечения расстройств периферич. кровообращения, особенно при облитерирующих эндартериитах, болезни Рейно и др.

Лит.: Polukordas H., Repčytė M., Palaima J., Sveikatos apsauga, 1962, № 5 (77), 37; Dirsė A., там же, 1964, № 4 (100), 39.

Г. П. Полукордас.

РЕГУЛИРОВАНИЕ АВТОМАТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ. Содержание:

Основные понятия и классификация 564
Схемы САР 584
Регуляторы 589
Надежность САР 598

Основные понятия и классификация. Р. а. п. п. — частный случай автоматич. управления производственным процессом для изменения (без участия человека) одного или нескольких его существенных показателей (регулируемых параметров) по заранее заданному закону (алгоритму). Регулируемый процесс (объект регулирования) и автоматич. регулирующее устройство (автоматич. регулятор) образуют динамич. систему автоматич. регулирования (САР). Пуск и остановка САР могут осуществляться как с помощью человека, так и автоматически.

Существенными показателями (обобщенными координатами) производственного процесса являются физич. величины (параметры), характеризующие достаточно полно его режим. Напр., при нагревании и охлаждении тела таким показателем служит темп-ра, при выпаривании раствора — его концентрация, при сушке материала — его влажность и т. д. В нек-рых случаях для описания режима процесса нужно знать не одну, а две и более физич. величины.

При протекании производственного процесса возникают независящие от управляющего персонала неожиданные и случайные обстоятельства (возмущающие воздействия, или просто возмущения), влияющие на параметры процесса в нежелательном направлении. Устранение влияния этих возмущающих воздействий достигается посредством регулирования процесса. В ходе производственного процесса происходит приток или отдача энергии (либо вещества, к-рое также может считаться носителем энергии). При уравновешении поступления и оттока энергии показатели режима процесса не меняются и он находится в установившемся состоянии. При возникновении возмущения меняется приход или расход (или то и другое) энергии (напр., изменяется давление греющего пара и, в итоге, тепловой поток), и процесс выходит из установившегося состояния (начинается его возмущенное движение). Для закономерного изменения регулируемого параметра процесса изменяют энергетич. воздействие (поток энергии или вещества), напр. для регулирования темп-ры тела меняется подвод или отвод тепла (раздельно либо вместе). Носитель этого энергетич. воздействия, управляющего регулируемым параметром, наз. регулирующим агентом, а само воздействие — регулирующим.

При современных интенсивных непрерывных химич. процессах, протекающих с большими скоростями, зачастую при высоких темп-рах и давлениях, и использующих новые технологич. приемы (ультрафиолетовое и радиоактивное облучения, ультразвуковые колебания и др.), не автоматическое (ручное) регулирование становится часто невозможным из-за ограниченности скорости реакции человека, субъективности ее, рассеивания внимания, возможности неправильных манипуляций и др.

Основным принципом современного Р. а. п. п. является устранение отклонения регулируемого параметра от заданного значения (принцип Ползунова — Уатта; замкнутая цепь воздействия) при автоматич. компенсации влияния всех возмущений. В случаях, когда один источник возмущения является существенным для всего производственного процесса, иногда пользуются принципом Понселе (разомкнутая цепь воздействия). Регулятор в этих случаях реагирует не на отклонение регулируемого параметра, а на величину возмущающего воздействия на объект и создает управляющее воздействие, компенсирующее само возмущение (а не его последствия).

Р. а. п. п. по возмущению часто сочетается с регулированием по отклонению в виде двух параллельных цепей, из коих одна настраивается на компенсацию основного возмущения, а другая устраняет влияние остальных возмущающих факторов. Подобные САР наз. комбинированными. В последующем изложении рассматриваются только САР с замкнутой цепью воздействия.

Функциональная (элементная) схема САР. В общем случае САР может содержать след. основные классы средств автоматики: 1) для получения информации (датчики, анализаторы, измерительные схемы и т. п.); 2) для передачи информации (преобразователи, передатчики, усилители, каналы связи, приемники и т. п.); 3) для переработки информации (счетно-решающие устройства, вычислительные машины, управляющие машины); 4) использующие информацию для воздействия на управляемый объект (регулирующие органы, следящие системы, серводвигатели и т. п.).

САР состоит из элементов (блоков), выполняющих самостоятельные функции. Ее схематич. изображение (рис. 1), отражающее состав и назначение элементов и взаимодействие между ними, наз. элементной схемой (блок-схемой) автоматич. системы. Воспринимающий (чувствительный) элемент устройства, или датчик (Вс), воспринимает от регулируемого процесса (РП) информацию о действительном значении ($\varphi_п$) регулируемого параметра. Требуемое значение (φ_0) или закон изменения последнего устанавливается посредством управляющего или задающего элемента-задатчика (Зд). Элемент сравнения Ср сопоставляет значения φ_0 и $\varphi_п$, устанавливает наличие и величину рассогласования (ошибки) $\varphi_0-\varphi_п$ и вырабатывает сигнал ошибки, воздействующий на последующие элементы устройства. Это воздействие, если нужно, преобразовывается в удобный вид для последующих передач и воздействий в преобразующих элементах (Пр) и обычно усиливается в усилителях (Ус). Далее в качестве управляющего воздействия оно поступает в исполнительный элемент (Ис), осуществляющий командное воздействие на соответствующий регулирующий орган (Ро). Последний управляет потоком энергии или вещества (регулирующей среды), поступающим в объект регулирования. В общем случае автоматич. регулятор содержит след. основные элементы: обязательные — чувствительный (воспринимающий), задающий, сравнивающий и исполнительный; факультативные — преобразующий и усиливающий. При этом цепь воздействия замыкается воспринимающим элементом регулятора, получающим информацию о величине регулируемого параметра. Когда исполнительный элемент воздействует на регулирующий орган, меняется регулируемый параметр, к-рый непрерывно вводится в воспринимающий элемент регулятора, замыкая тем самым т. наз. главной обратной связью основную цепь воздействия системы.

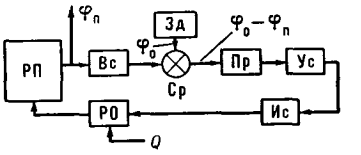


Рис. 1. Элементная типовая схема САР.

На рис. 2 показана элементная схема автоматич. регулирования темп-ры в конвективной сушилке. В камере установлен баллон *1* манометрич. термометра, капилляр к-рого введен в сильфон *2*; его дно перемещается в зависимости от давления в баллоне. Этому перемещению противодействует пружина *3*, предварительное натяжение которой создается винтом *4*. При деформации сильфона перемещается золотник *5*, управляющий поступлением воздуха в рабочий цилиндр *6*. Поршень цилиндра связан с клапаном *7* на линии подачи пара в калорифер *8* для нагревания поступающего в сушилку воздуха. Когда темп-ра в камере равна заданной, сигнал ошибки равен нулю и золотник находится в нейтральном положении: поступление воздуха в рабочий цилиндр прекращено, паровая задвижка неподвижна. Если темп-ра в камере превосходит заданную, возникает сигнал ошибки: давление в сильфоне повышается, его дно переместится вправо, а золотник — влево (это положение и показано на схеме). Сжатый воздух входит в правую полость цилиндра, при этом поршень перемещается влево, прикрывая проход для пара и понижая таким

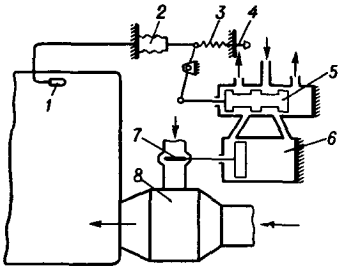


Рис. 2. Схема системы автоматического регулирования температуры: *1* — термобаллон; *2* — сильфон; *3* — пружина; *4* — винт; *5* — золотник; *6* — рабочий цилиндр; *7* — паровпускной клапан; *8* — калорифер.

образом темп-ру воздуха, поступающего в сушилку. Падение темп-ры в сушилке, наоборот, приведет к увеличению прохода для греющего пара. В данном случае воспринимающим элементом является манометрич. термометр, задающим — пружина с винтом, сравнивающим — сильфон с пружиной, исполнительным — золотник с цилиндром и задвижкой, являющейся регулирующим органом.

Во многих случаях в одном устройстве совмещается несколько функций, напр. воспринимающий элемент часто выполняет и функцию сравнения. Если паровая задвижка непосредственно связана рычажной системой с сильфоном, то последний одновременно является воспринимающим, сравнивающим и исполнительным элементом. Совмещение различных функций в одном элементе наглядно видно на примере биметаллич. регулятора темп-ры при электронагреве. Биметаллич. пластинка, включенная в цепь нагрева, при увеличении темп-ры выше заданной изгибается настолько, что размыкает питающий ток, являясь, т. обр., воспринимающим, задающим, сравнивающим и исполнительным элементом. От элементной схемы САР следует отличать ее структурную схему, отражающую динамич. свойства и служащую для их исследования.

Связи САР. Элементы САР взаимодействуют друг с другом посредством связей, соединяющих выход данного звена с входом следующего. Связи бывают: жесткие (статические) и гибкие (упругие). При жесткой связи входная координата данного звена однозначно определяется выходной координатой предыдущего с постоянным коэфф. пропорциональности, наз. коэффициентом усиления (передачи) статич. связи. Переходный процесс у статич. связей осуществляется мгновенно, и эти связи считаются безынерционными. Распространенными примерами жесткой связи служат рычажные и зубчатые передачи. При гибкой связи зависимость между координатами описывается в общем случае линейным дифференциальным ур-нием второго порядка. После окончания переходного процесса, когда все производные координат по времени равны нулю, входная координата данного звена будет пропорциональна выходной координате предыдущего звена или же равна нулю; в последнем случае гибкая связь наз. исчезающей, т. к. она проявляется лишь в переходных процессах. Важнейшими частными случаями гибкой связи являются скоростная и изодромная связи, осуществляемые посредством дифференцирующих звеньев.

В САР всегда есть основная цепь воздействия; связь, осуществляющая передачу такого воздействия между звеньями, наз. основной. В структурной схеме могут существовать и дополнительные связи, образующие цепь передачи воздействия параллельно к.-л. участку основной связи. Эти дополнительные связи обычно служат для улучшения основного процесса работы системы, повышения устойчивости и точности, уменьшения ошибок и запаздываний и т. п. Дополнительные связи могут быть прямыми и обратными, положительными и отрицательными.

Прямая дополнительная связь (или просто прямая связь) передает воздействие в том же направлении, что и основная связь. У обратной дополнительной связи (или просто обратной связи) направление передачи воздействия обратно направлению основной связи. Положительная дополнительная (или просто дополнительная) связь характеризуется тем, что ее коэфф. усиления (передачи) совпадает по знаку с коэфф. передачи основной цепи; такая связь усиливает сигнал основной цепи. Если коэфф. передачи дополнительной связи противоположен знаку коэфф. передачи основной цепи, то имеем отрицательную дополнительную (или просто отрицательную) связь; такая связь ослабляет сигнал основной цепи.

Виды САР. В зависимости от задачи (алгоритма) управления различают след. виды САР: 1) стабилизирующие — для поддерживания регулируемого параметра на заданном постоянном уровне; 2) программные — для изменения регулируемого параметра по заранее заданной программе во времени или по координатам пространства (либо в зависимости от другого параметра, изменяющегося заранее известным образом); 3) следящие — для закономерного изменения регулируемого параметра в зависимости от неизвестных заранее значений переменной величины (или нескольких величин); 4) самонастраивающиеся — для решения определенной логич. задачи в связи с изменяющимися условиями работы и параметрами системы; эти САР начали применять только в последние годы, они гораздо сложнее других типов автоматич. устройств.

Основное преимущество самонастраивающихся систем сводится к тому, что они автоматически приспосабливаются к изменяющимся условиям работы и автоматически находят успешный (в заранее заданном смысле) режим работы. Если системе дается задание, чтобы какая-то определенная функция ее координат была экстремальной (напр., наибольшая степень химич. превращения, наименьшее накопление побочных продуктов и т. п.), то она наз. системой оптимизации (или с экстремальным регулированием). Самонастраивающиеся системы включают различные счетно-решающие устройства, позволяющие автоматически осуществлять различные (порой очень сложные) математич. операции. В самонастраивающихся системах чаще всего используется принцип автоматич. поиска, заключающийся в осуществлении пробных воздействий на управляемый процесс до тех пор, пока не будут выработаны такие управляющие воздействия, к-рые позволили бы реализовать заданный ход процесса. В отличие от метода применения заранее заданного точного алгоритма управления (в т. н. аналитических, вычислительных САР), метод поиска не требует полного математич. описания управляемого объекта и условий его работы.

В зависимости от характера изменения собственных свойств САР делятся на обычные (неприспособляющиеся) и приспосабливающиеся (самоприспосабливающиеся). У первых (наиболее распространенных) собственные свойства системы преднамеренно не изменяются во время работы (т. е. нет т. н. контролируемых изменений внутренних свойств), а у вторых (самых новых) эти контролируемые изменения собственных свойств осуществляются автоматически и преднамеренно в зависимости от цели управления и окружающих условий. В свою очередь, приспосабливающиеся САР делятся на пассивные и активные. У первых контролируемые изменения внутренних свойств осуществляются по заданной программе в зависимости от заранее известных (априорной информации) условий работы; у активных приспосабливающихся САР контролируемые изменения внутренних свойств осуществляются в зависимости не только от априорной, но и заранее неизвестной текущей информации об условиях работы.

По характеру контролируемых изменений внутренних свойств приспосабливающиеся САР делятся на самонастраивающиеся, самоорганизующиеся и алгоритмизующиеся. У самонастраивающихся приспосабливающихся САР контролируемые изменения касаются их параметров или (и) их настройки. У самоорганизующихся приспосабливающихся САР контролируемые изменения относятся к структуре системы (и дополнительно к ее параметрам и настройке). У самоалгоритмизующихся приспосабливающихся

САР контролируемые изменения относятся к алгоритму управления (и дополнительно к ее структуре, параметрам и настройке). Наиболее совершенными (и сложными) являются самоалгоритмизующиеся; на последнем месте по совершенству (но на первом по простоте) находятся самонастраивающиеся приспосабливающиеся САР.

В последние годы началось внедрение новых видов систем Р. а. п. п.— обучаемых и самообучающихся устройств, к-рые при наличии неполной информации о состоянии управляемого объекта постепенно накапливают данные, позволяющие анализировать новые признаки, и как бы обучаются процессу распознавания состояния объекта. Подобные устройства все более целеустремленно осуществляют требуемые операции управления, поиск оптимальных решений и т. п.

В зависимости от временно́й характеристики регулирующего воздействия различают две основные разновидности Р. а. п. п.: прерывистое и непрерывное.

При прерывистом регулировании регулирующее воздействие осуществляется отдельными дискретными импульсами, при этом непрерывно изменяющаяся величина регулируемого параметра преобразуется в последовательность импульсов (квантуется). Если это квантование осуществляется по уровню сигнала, то подобное регулирование наз. релейным, а если по времени — импульсным.

При непрерывном регулировании регулирующее воздействие может плавно меняться между предельными значениями (напр., положение клапана регулирующего вентиля от полного закрытия до полного открытия).

При релейном регулировании регулирующее воздействие может меняться между предельными значениями лишь дискретными скачками (напр., включением электронагревателей звездой, треугольником, последовательно, параллельно и т. п.). Если число возможных устойчивых значений регулирующего воздействия ограничено небольшой величиной, то такое регулирование наз. позиционным (двух-, трех-, многопозиционным). Напр., при двухпозиционном регулировании имеются два крайних положения регулирующего органа (закрыто — открыто, выключено — включено); при трехпозиционном — три (вперед — стоп — назад). При быстрой реакции регулируемого процесса на возмущающее и регулирующее воздействия и двухпозиционном регулировании длительность пребывания регулирующего органа в устойчивых положениях (позициях) очень мала и он движется из позиции в позицию без задержки (колебательно). Подобное релейное регулирование наз. вибрационным. Большим дост инством такого регулирования является резкое снижение влияния сухого трения (в кинематич. парах с непрерывным движением звеньев).

При импульсном регулировании регулирующее воздействие имеет вид отдельных импульсов (с паузами) в результате замыкания и размыкания цепи воздействия в определенные, заранее заданные и не зависящие от действительного протекания процесса, моменты времени (т. е. принудительно, обычно с постоянной частотой). Преобразование текущего значения сигнала в импульсы (модуляция импульсов) осуществляется по четырем вариантам: по высоте (амплитудно-импульсная модуляция), по длительности (широтно-импульсная модуляция, чаще всего), по фазе (фазово-импульсная модуляция, сравнительно редко) и по частоте (частотная импульсная модуляция, сравнительно редко).

Виды регуляторов. Если регулятор и регулирующий орган используют энергию, поступающую только от регулируемого процесса через воспринимающий элемент, то он наз. регулятором прямого действия. Регулятор, у к-рого какой-либо элемент или регулирующий орган использует энергию внешнего (относительно системы) источника, наз. регулятором непрямого действия. В этом случае в составе регулятора имеются усилитель мощности и (или) серводвигатель, воспринимающие воздействие предыдущего элемента и передающие его в усиленном виде последующему, в частности регулирующему органу. По виду используемой вспомогательной энергии регуляторы непрямого действия чаще всего бывают электрическими (в т. ч. и электронными), гидравлическими и пневматическими (и комбинированными). Пневматические регуляторы взрыво- и пожаробезопасны и особенно широко применяются в химич. пром-сти.

По характеру взаимодействия своих звеньев регуляторы бывают плавного и прерывистого действия (релейные и импульсные). У релейного регулятора имеется по крайней мере одно звено релейного действия, обычно регулирующий орган (напр., контактная система) или выходное звено исполнительного элемента, управляющее регулирующим органом (напр., контактор электромагнитного клапана).

По характеру применения регуляторы делятся на индивидуальные, специализированные и универсальные. Индивидуальные регуляторы предназначены для регулирования конкретного параметра определенного объекта. Специализированные регуляторы служат для регулирования определенного параметра (напр., темп-ры, давления, вязкости) у различных объектов. Почти все регуляторы прямого действия и многие регуляторы непрямого действия относятся к этой группе. Универсальные регуляторы предназначены для регулирования различных параметров различных объектов. Лишь воспринимающий элемент и регулирующий орган универсального регулятора выбираются в зависимости от регулируемого параметра и объекта (а все остальные элементы регулятора сохраняются без изменения). К этой группе относятся и универсальные агрегатные системы. В химич. пром-сти наиболее широко применяются универсальные регуляторы и универсальные агрегатные системы.

Статическая характеристика регуляторов. По установившемуся значению регулируемого параметра различают регуляторы статические (пропорциональные) и астатические (простые и изодромные). У статич. регулятора имеется монотонная связь между воспринимаемым им установившимся значением регулируемого параметра и положением регулирующего органа. Напр., в регуляторе уровня жидкости (в резервуаре) воспринимающий элемент (поплавок) связан системой рычагов с золотником задвижки на линии подачи жидкости в резервуар. Если изменится нагрузка объекта (расход жидкости из резервуара), то для приведения его к новому установившемуся состоянию нужно в том же направлении и на столько же изменить подачу в резервуар, т. е. нужно соответственно передвинуть золотник задвижки. Когда последний займет новое положение, при к-ром поступление и расход жидкости уравняются, поплавок, связанный рычажной системой с золотником задвижки, окажется уже в новом положении, отличающемся от исходного. Соответственно этому изменится и уровень жидкости в резервуаре. Следовательно, статич. регулятор не может обеспечить постоянства регулируемого параметра на заданном уровне при переменной нагрузке объекта (при этом возникает статич. ошибка регулирования). У астатич. регулятора нет непосредственной постоянной связи между установившимися значениями регулируемого параметра и положением регулирующего органа. Поэтому при изменении нагрузки не возникает статич. ошибка регулирования, и равновесие подобного регулятора имеет место лишь в случае, когда действительное значение

регулируемого параметра равно заданному (при отсутствии сопротивлений при срабатывании).

Важной характеристикой точности работы регулятора является его нечувствительность, порождаемая различными сопротивлениями. Реальный регулятор начинает срабатывать лишь тогда, когда рассогласование превосходит нек-рую конечную величину, определяющую нечувствительность регулятора. Напр., если регулятор темп-ры, настроенный на 140°, срабатывает лишь после превышения рассогласованием $\pm 1°$, то в области $140 \pm 1°$ регулятор не срабатывает. Эта область наз. зоной нечувствительности.

Изменение регулируемого параметра, вызывающее у статич. регулятора перемещение регулирующего органа из одного предельного положения в другое (напр., полное открытие или закрытие прохода), наз. неравномерностью регулятора. Отношение этой неравномерности к номинальному значению регулируемого параметра наз. степенью неравномерности (или коэфф. статизма) регулятора. Напр., если номинальное значение регулируемой темп-ры составляет 140°, а крайние положения регулирующего органа достигаются при темп-рах объекта 120 и 150°, то неравномерность регулятора равна $(150-120) = 30°$, а степень неравномерности составит $30/140 = 0{,}214$ или 21,4%. Иногда неравномерность статич. регулятора наз. зоной регулирования. При номинальном значении регулируемого параметра, близком к нулю, за базу для определения степени неравномерности принимают не номинальные значения параметра, а его среднее значение (если оно значительно отличается от нуля) и наиболее часто диапазон настройки регулятора.

Законы регулирования. Функциональная связь между выходной координатой регулятора φ и его входной координатой μ (в установившемся движении регулирующего органа) наз. законом (алгоритмом) регулирования. У регуляторов плавного действия эти функциональные зависимости непрерывны и обычно линейны. При этом пользуются след. основными законами регулирования: 1) по отклонению; 2) по отклонению и производной; 3) по интегралу; 4) по отклонению и интегралу; 5) по отклонению, интегралу и производной.

В первом случае (пропорциональный, или П-регулятор) $\varphi = k\mu$, т. е. воздействие изменяется синхронно с отклонением: при дифференцировании по времени (t) получим $d\varphi/dt = kd\mu/dt$.

Отсюда следует, что при постоянном отклонении регулируемого параметра ($\mu = \mu_0 = \text{const}$) $d\varphi/dt = 0$ и регулирующий орган не стремится устранить это отклонение (статич. ошибку), т. е. регулятор статический. Коэфф. k, представляющий собой коэфф. передачи (усиления) регулятора (иногда наз. его чувствительностью), равен обратной величине статизма (или неравномерности) δ регулятора: $k = 1/\delta$.

Во втором случае (ПД-регулятор):

$$\varphi = k\left(\mu + T_д \frac{d\mu}{dt}\right) \text{ или } \frac{d\varphi}{dt} = k\left(\frac{d\mu}{dt} + T_д \frac{d^2\mu}{dt^2}\right)$$

При $\mu = \mu_0 = \text{const.}$, $d\varphi/dt = 0$, т. е. отклонение не устраняется (регулятор статический). Коэфф. k равен обратной величине статизма регулятора, коэфф. $T_д$ имеет размерность времени и наз. постоянной дифференцирования, или временем предварения.

Введение производной отклонения в закон регулирования приводит к тому, что скорость регулирующего органа зависит не только от скорости изменения отклонения, но и от второй производной (как бы от ускорения). В том случае, когда отклонение регулируемого параметра еще только формируется (т. е. оно само и его скорость очень малы), но приложенное возмущение значительно, вторая производная отклонения по времени также значительна. Напр., немедленно ($t = 0$) после приложения силы P к неподвижной массе m ее ускорение равно P/m, а скорость Pt/m и путь $Pt^2/2m$ еще равны нулю. Наоборот, при возникновении отрицательного ускорения начинается замедленное движение, и это обстоятельство сейчас же будет учтено регулятором.

Рассмотрим работу теплообменника с автоматич. стабилизирующим регулированием темп-ры выходящей жидкости; режим процесса установился и регулирующий орган находился в покое. Допустим, что в какой-то момент образовалось возмущение (напр., снизилась или повысилась темп-ра греющего агента); оно из-за инерционности системы мгновенно не скажется на уровне темп-ры выходящей жидкости, но повлияет на тенденцию ее изменения, т. е. на знак и величину скорости изменения, или на первую производную темп-ры по времени. При этом знак и абс. величина производной будут зависеть от направления и интенсивности намечающегося изменения темп-ры выходящей жидкости. Поэтому включение производной в закон регулирования позволяет как бы предвидеть изменение регулируемого параметра (работать с предварением) и особенно целесообразно при резких и значительных возмущениях.

В третьем случае (интегральный, или И-регулятор):

$$\varphi = \frac{1}{T_и}\int \mu\, dt \text{ или } \frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{T_и}\mu.$$

Единственным условием равновесия регулирующего органа является отсутствие статич. ошибки (при $\mu = 0$, $d\varphi/dt = 0$ и $\varphi = \text{const}$), т. е. регулятор астатический. Коэфф. $T_и$ имеет размерность времени и наз. постоянной интегрирования астатич. регулятора.

В четвертом случае (пропорционально-интегральный, или ПИ-регулятор):

$$\varphi = k\left(\mu + \frac{1}{T_и}\int \mu\, dt\right) \text{ или } \frac{d\varphi}{dt} = k\left(\frac{d\mu}{dt} + \frac{1}{T_и}\mu\right)$$

Необходимым и достаточным условием равновесия регулирующего органа (т. е. $d\varphi/dt = 0$) является отсутствие статич. ошибки ($\mu = 0$, $d\mu/dt = 0$); регулятор астатический и, благодаря включению в закон регулирования самого отклонения, изодромный. Коэфф. $T_и$ имеет размерность времени и наз. временем изодрома регулятора (или постоянной интегрирования).

В пятом случае (ПИД-регулятор):

$$\varphi = k\left(\mu + T_д \frac{d\mu}{dt} + \frac{1}{T_и}\int \mu\, dt\right)$$

$$\text{или } \frac{d\varphi}{dt} = k\left(\frac{d\mu}{dt} + T_д \frac{d^2\mu}{dt^2} + \frac{1}{T_и}\mu\right)$$

Равновесие регулирующего органа наступит также лишь при $\mu = 0$, что связано с присутствием в законе регулирования интеграла отклонения; регулятор астатический изодромный с предварением. Включение интеграла в закон регулирования всегда приводит к исключению статич. ошибки регулирования (т. е. к астатичности регулятора), а включение в этот закон производной позволяет регулятору работать с предварением.

Для регуляторов релейного действия нет непрерывной функциональной зависимости $\varphi(\mu)$ и для них чаще всего применяются след. законы регулирования:

1) У релейного двухпозиционного регулятора (Рп-регулятора):

$$\varphi = \varphi_0 \operatorname{sign}(\mu - \Delta) \quad \text{при} \quad d\mu/dt > 0$$
$$\varphi = \varphi_0 \operatorname{sign}(\mu + \Delta) \quad \text{при} \quad d\mu/dt < 0$$

где Δ — нечувствительность регулятора (петля характеристики), а символ sign — знак бинома в скобках. При возрастании отклонения регулируемого па-

раметра регулирующий орган срабатывает скачком (сменяет позицию) при $\mu = +\Delta$, а при обратном ходе μ (его снижении) регулятор срабатывает при $\mu = -\Delta$. Регулирующее воздействие регулятора может иметь лишь два дискретных значения $\pm\varphi_0$.

2) У релейного регулятора постоянной скорости (Рс-регулятора):

$$d\varphi/dt = (1/T_c)\,\mathrm{sign}\,\mu \quad \text{при} \quad |\mu| > \Delta$$
$$d\varphi/dt = 0 \quad \text{при} \quad |\mu| < \Delta$$

т. е. регулирующий орган перемещается с постоянной скоростью, равной $\pm 1/T_c$ в одном или другом направлении, когда отклонение регулируемого параметра выходит в ту или иную сторону за зону нечувствительности. В пределах зоны нечувствительности регулирующий орган находится в покое. Коэфф. T_c постоянная (по настройке) величина, определяемая конструкцией регулятора (включая редуктор).

Устойчивость САР. Система наз. устойчивой, лишь если при неограниченном свободном (без возмущающих и управляющих воздействий) движении начальное отклонение регулируемого параметра стремится к нулю и, следовательно, система возвращается к своему исходному невозмущенному состоянию. Устойчивость САР может быть связана со след. обстоятельствами: 1) система может быть так построена структурно, что вне зависимости от значений ее параметров всегда является неустойчивой; подобные системы наз. структурно неустойчивыми; 2) система может быть устойчивой в определенном интервале значений параметров своих элементов; за его пределами она теряет устойчивость. Подобные системы наз. структурно устойчивыми. При этом особенно важно, чтобы значения заданных и конструктивных параметров системы всегда находились в границах, обеспечивающих устойчивость систем при изменении настроечных параметров в определенных пределах.

Для обеспечения структурной устойчивости наиболее распространенных в химич. пром-сти замкнутых одноконтурных САР со статич. связями необходимо соблюдение след. условий: а) в системе может быть не более одного астатич. или одного неустойчивого звена; б) астатич. и неустойчивое звенья не должны содержаться одновременно в системе; в) порядок дифференциального ур-ния, описывающего динамику системы, должен быть выше 4-кратного количества консервативных (колебательных незатухающих) звеньев.

В теории автоматич. регулирования разработаны методы, позволяющие обеспечить устойчивость любых САР с требуемым запасом устойчивости.

Очень часто регулируемый параметр изменяется по периодич. закону, совершая незатухающие колебания с постоянной амплитудой вокруг среднего значения. Этот случай часто имеет место при релейном регулировании. Подобный характер изменения регулируемого параметра может являться результатом двух обстоятельств. Во-первых, линейная система, описываемая линейными дифференциальными ур-ниями, может находиться на границе устойчивости: ничтожное изменение параметров системы в ту или иную сторону превращает ее в устойчивую или, соответственно, неустойчивую, и колебания регулируемого параметра становятся затухающими или расходящимися. Естественно, что подобные САР не имеют никакого запаса устойчивости, и применение их не должно допускаться, ибо небольшие ошибки (округления, допуски) при проектировании и изготовлении могут привести систему к потере устойчивости. Во-вторых, у нелинейных систем (описываемых нелинейными дифференциальными ур-ниями) могут возникать незатухающие колебания с постоянной амплитудой при отсутствии возмущений колебательного характера (напр., при скачкообразном возмущении и последующем свободном движении). Эти колебания наз. автоколебаниями.

Возникновение автоколебаний обусловлено равенством потерь энергии (за период колебания) ее поступлению (от регулируемого объекта или усилителя). Автоколебания не превращаются в расходящиеся при изменении начальных отклонений. Несмотря на то, что САР с автоколебаниями не удовлетворяют общему критерию устойчивости, они часто применяются в химич. пром-сти (благодаря простоте регулирующих устройств) в случаях, когда не требуется строгое постоянство регулируемого параметра и допустимы его незатухающие колебания с нек-рой амплитудой вокруг заданной величины.

Динамические свойства производственных процессов химич. пром-сти. Технологич. процессы химич. произ-в, как правило, являются составными, состоящими из отдельных простых операций (действий). К числу последних относятся, напр., нагревание и охлаждение, выпаривание, сушка, растворение, кристаллизация, наполнение и опорожнение, перемешивание, центрифугирование и т. п. Эти простые операции описываются однотипными дифференциальными ур-ниями. Так, напр., при нагревании и охлаждении тела:

$$Gc\frac{d\theta}{dt} = Q_п - Q_р = Q$$

где G — вес тела; c — уд. теплоемкость; $Q_п$, $Q_р$ и Q — тепловые потоки при поступлении, расходе и результирующий; θ — темп-ра тела, t — время.

Обобщенное ур-ние для подавляющего большинства простых процессов имеет вид:

$$L\frac{dH}{dt} = x$$

где значения обобщенных величин (координат) L, H и x определяются видом процесса (см. табл. на стр. 575).

Так как режимы рассмотренных процессов описываются двумя величинами (H и x) при наличии одного ур-ния функциональной связи, то эти процессы имеют одну степень свободы. Величина H характеризует показатель режима процесса и является выходной обобщенной координатой объекта. Величина x характеризует результирующее энергетич. воздействие или поток вещества и является входной обобщенной координатой процесса. Величина L характеризует собственные свойства объекта и определяет интенсивность изменения во времени выходной координаты H при данном значении входной координаты x:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{L}x \quad \text{или} \quad H = \frac{1}{L}\int x\,dt \quad (\text{при } L = \text{const})$$

Таким образом, величина L характеризует инерционность процесса (механич., гидравлич., тепловую и т. д.) и наз. коэфф. емкости объекта. Она может быть постоянной (у линейных объектов) и переменной (у нелинейных объектов). Каждому значению H отвечает определенный запас энергии или вещества, аккумулированный в объекте:

$$U = \int_0^t x\,dt = \int_{H_1}^{H_2} L\,dH$$

При L — const, $H_1 = 0$ и $H_2 = H_1$, $U = LH$.

Рассмотрим поведение объекта, характеризуемого обобщенным ур-нием $L\frac{dH}{dt} = x$. Необходимым условием установившегося режима объекта — постоянства во времени выходной координаты — является равенство входной координаты нулю. В общем случае результативный поток энергии или вещества равен разности потоков при подаче в объект ($Q_п$) и при расходе

Значения обобщенных величин для различных процессов химической пром-сти

Процесс	Обобщенные величины		
	L	H	x
Заполнение (и опорожнение) аппарата жидкостью	Площадь уровня	Высота уровня	Результирующий объемный приход жидкости
Заполнение (и опорожнение) аппарата газом	Объем аппарата, деленный на произведение газовой постоянной и абсолютной температуры	Давление	Результирующий весовой приход газа
Нагревание (и охлаждение) тела	Теплоемкость тела	Температура	Результирующий поступающий тепловой поток
Сушка (и увлажнение)	Вес абсолютно сухого материала	Влагосодержание на абсолютно сухой вес	Вес удаляемой влаги (со знаком минус) в единицу времени
Выпаривание	Вес растворенного вещества	Жидкостный коэффициент	Парообразование (со знаком минус) в единицу времени
Растворение, осаждение, кристаллизация и фильтрация	Объем растворителя	Концентрация растворенного вещества в весовых единицах на единицу объема	Вес поступающего сухого вещества в единицу времени
Поступательное движение	Масса	Линейная скорость	Движущая сила
Вращательное движение	Момент инерции	Угловая скорость	Движущий момент

из него ($Q_р$). Один из этих потоков (обычно $Q_р$) является нагрузкой объекта. Так, на уровень жидкости в сосуде влияет разность объемов поступающей и вытекающей жидкости; на повышение темп-ры тела — разность подводимого и отводимого тепла и т. п. Воздействие на процесс может быть приложено на стороне поступления энергии или вещества в объект и (или) на стороне потребления. Кроме того, оно характеризуется происхождением и порождаемыми следствиями и может быть управляющим или возмущающим. Управляющее воздействие стремится приблизить процесс к заданному режиму, а возмущающее — удалить от него (вывести из установившегося состояния). Положительным считается воздействие, приводящее к возрастанию выходной координаты процесса. При отсутствии управляющего воздействия образуется начальное возмущение, к-рое влияет на показатель режима процесса. Напр., при равенстве поступающего и вытекающего объемов жидкости из сосуда уровень ее будет постоянным; если изменить поступающий объем, а вытекающий оставить постоянным, уровень немедленно начнет изменяться. В свою очередь, значения $Q_п$ и $Q_р$ могут зависеть от уровня жидкости в сосуде. Следовательно, в общем случае значения $Q_п$ и $Q_р$ с течением времени не останутся постоянными после появления мгновенного возмущения и изменения выходной координаты H. Поэтому результативное воздействие

$$x = Q_п - Q_р$$

меняется во времени (после образования возмущения). С учетом этого обстоятельства и при переходе к безразмерной форме обобщенное дифференциальное ур-ние динамики процесса можно написать в след. виде:

$$\frac{LH_0}{Q_{п_0}}\frac{d\varphi}{dt} + \frac{H_0}{Q_{п_0}}\left[\left(\frac{dQ_р}{dH}\right)_0 - \left(\frac{dQ_п}{dH}\right)_0\right]\varphi = \mu$$

или

$$T\frac{d\varphi}{dt} + \delta\varphi = \mu$$

где нулевые индексы относятся к значениям величин при исходном (установившемся) режиме процесса, а μ и φ — безразмерные значения возмущения (входной координаты) и отклонения выходной координаты от ее исходного равновесного значения:

$$\mu = \frac{\Delta Q_п}{Q_{п_0}} \quad \text{и} \quad \varphi = \frac{\Delta H}{H_0}$$

Коэффициент (с размерностью времени) $T = \frac{LH_0}{Q_{п_0}}$ наз. временем разгона процесса и равен времени, необходимому для увеличения выходной координаты процесса до номинального значения H_0 при поступлении вещества (или энергии) с постоянной скоростью, отвечающей входной координате на стороне поступления в объект при установившемся режиме и отсутствии расхода.

Безразмерный коэффициент

$$\delta = \frac{H_0}{Q_{п_0}}\left[\left(\frac{dQ_р}{dH}\right)_0 - \left(\frac{dQ_п}{dH}\right)_0\right] = \delta_р + \delta_п$$

наз. коэфф. самовыравнивания (саморегулирования) процесса и предопределяет его поведение как в переходном процессе, так и в установившемся состоянии.

Безразмерные коэффициенты

$$\delta_п = -\frac{H_0}{Q_{п_0}}\left(\frac{dQ_п}{dH}\right)_0 \quad \text{и} \quad \delta_р = \frac{H_0}{Q_{п_0}}\left(\frac{dQ_р}{dH}\right)_0$$

наз. соответственно коэфф. самовыравнивания (саморегулирования) на сторонах поступления и расхода.

Если величина $Q_п$ уменьшается с ростом H, то $\delta_п > 0$. Если же $Q_п$ возрастает с увеличением H, то $\delta_п < 0$. Наоборот, если $Q_р$ уменьшается с ростом H, то $\delta_р < 0$, а при одновременном возрастании $Q_р$ и H $\delta_р > 0$. Так как алгебраич. сумма $\delta_п$ и $\delta_р$ равна δ, то $\delta > 0$, если знаки приращений результативного воздействия и показателя режима противоположны; если знаки указанных приращений одинаковые, то $\delta < 0$; если x функционально не связано с H, то $\delta = 0$. В зависимости от знака δ производственные процессы (объекты) делятся на с т а т и ч е с к и е (с самовыравниванием; $\delta > 0$), а с т а т и ч е с к и е (без самовыравнивания, с нулевым самовыравниванием, нейтральные; $\delta = 0$) и н е у с т о й ч и в ы е (с отрицательным самовыравниванием; $\delta < 0$). При $\delta \neq 0$ величины $k = \frac{1}{|\delta|}$ и $T_п = \frac{T}{|\delta|}$ называются, соответственно, к о э ф ф. п е р е д а ч и и п о с т о я н н о й в р е м е н и о б ъ е к т а.

Решение приведенного выше дифференциального ур-ния приводит к след. результатам. После образования скачкообразного возмущения с относительной величиной μ_0 переходной процесс описывается выражением:

$$\varphi = \frac{\mu_0}{\delta}\left(1 - e^{-\frac{\delta}{T}t}\right)$$

Для статич. объектов ($\delta > 0$) отклонение качественного показателя не возрастает безгранично, а уже через промежуток времени $t = T/\delta = T_п$ достигает 0,632 величины предельного отклонения, а при $t =$

$=3T_п$ практически (на 95%) приходит к новому установившемуся значению:

$$\varphi_{t=3T_п}=\frac{\mu_0}{\delta}(1-e^{-3})\approx 0{,}95\,\frac{\mu_0}{\delta}$$

(кривые *1*, *2* на рис. 3). При $T\to\infty$, $e^{-\delta/T}\to 1$ (при $\delta\neq\infty$ и $t\neq\infty$) и, следовательно, $\varphi\to 0$ и $\frac{d\varphi}{dt}\to 0$, иначе говоря, инерция объекта равна бесконечности. Наоборот, с уменьшением T скорость изменения φ возрастает и инерционность объекта уменьшается. При $T\to 0$ переходной процесс совершается с бесконечно большой скоростью, практически мгновенно (безынерционный, т. наз. идеальный процесс). В этом случае

$$\varphi\to\frac{1}{\delta}\mu_0=k\mu_0$$

т. е. выходная координата пропорциональна входной как в установившемся, так и в переходном режимах.

С увеличением постоянной времени длительность переходного процесса пропорционально возрастает. При $\delta\to\infty$, $\varphi\to 0$, т. е. любое возмущение не вызывает изменения выходной координаты объекта.

Для неустойчивых объектов ($\delta<0$) выходная координата объекта по экспоненте безгранично с увеличивающейся скоростью возрастает со временем (если нет никаких конструктивных и технологич. факторов, ограничивающих это отклонение; кривые *5* и *6* на рис. 3).

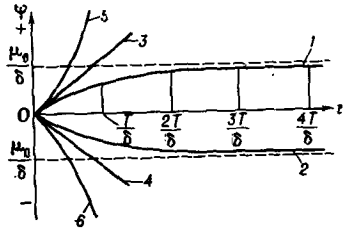


Рис. 3. Кривые разгона объектов (при положительном и отрицательном — соответственно — возмущениях): *1*, *2* — статического; *3*, *4* — астатического; *5*, *6* — неустойчивого.

Для астатич. объектов ($\delta=0$)

$$\varphi\to\frac{\mu_0}{T}t$$

т. е. выходная координата процесса безгранично возрастает со временем по линейному закону с угловым коэфф., равным μ_0/T. За время $t=T$ относительное отклонение выходной координаты достигает величины относительного возмущения $\varphi=\mu_0$ (кривые *3* и *4* на рис. 3).

Знак δ предопределяет характер изменения выходной координаты процесса и при его свободном движении после образования начального отклонения φ_0 от равновесного значения (напр., в результате возмущения, действие к-рого прекратилось или компенсировано управляющим воздействием):

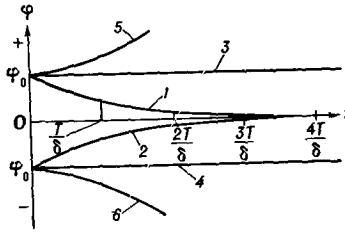


Рис. 4. Кривые свободного движения объектов (при положительном и отрицательном—соответственно — начальных отклонениях): *1*, *2* — статического; *3*, *4* — астатического; *5*, *6* — неустойчивого.

$$\varphi=\varphi_0 e^{-\frac{\delta}{T}t}$$

При $\delta>0$ начальное отклонение выходной координаты объекта с течением времени снижается и практически при $t\geqslant 3T_п$ уже исчезает ($\leqslant 5\%$; кривые *1*, *2* на рис. 4). Наоборот, при $\delta<0$ это относительное отклонение безгранично возрастает со временем (кривые *5*, *6* на рис. 4). И, наконец, при $\delta=0$ отклонение сохраняет постоянную величину, равную φ_0 (кривые *3*, *4* на рис. 4).

При любом процессе всегда возможны к.-л. возмущения, для устранения и компенсации к-рых требуется время. За период действия эти возмущения, пусть даже очень кратковременные, вызовут какие-то отклонения качественного показателя процесса. Лишь когда коэфф. самовыравнивания $\delta>0$, эти отклонения не накапливаются, а постепенно устраняются, компенсируются (если, конечно, для этого предоставляется требуемое время). При $\delta=0$ рассматриваемые отклонения качественного показателя процесса не устраняются, а постепенно и неограниченно накапливаются (суммируются). Наконец, при $\delta<0$ образовавшееся отклонение сейчас же начинает неограниченно возрастать, даже при немедленном устранении породившего его возмущения. Величина коэфф. δ влияет и на длительность переходных процессов, с его увеличением они сокращаются.

Важнейшие процессы химич. произ-в обладают положительным самовыравниванием или, реже, нулевым самовыравниванием и редко имеют отрицательный коэфф. δ. Рассмотрим, напр., процесс нагревания паром к.-л. тела. По мере повышения его темп-ры будет снижаться приход тепла (из-за уменьшения разности темп-р греющего пара и нагреваемого тела) и будет повышаться отдача тепла в окружающее пространство (из-за увеличения перепада темп-р тела и внешней среды). Следовательно, данный процесс обладает положительным самовыравниванием как на стороне поступления, так и расхода и в итоге является статическим. Примером процессов с отрицательным самовыравниванием служат каталитич. реакции, ускоряющиеся при положительном автокатализе, многие цепные реакции и др.

Нек-рые процессы имеют области режимов с самовыравниванием не только различной величины, но и с противоположными знаками. Напр., при нагревании многих окисляющихся веществ в первой фазе процесса имеем обычный статич. процесс, рассмотренный выше. Когда темп-ра вещества достигнет нек-рого значения, начинается процесс окисления с выделением такого количества тепла, к-рое не только компенсирует тепловые потери, но и приведет к повышению темп-ры вещества с ускорением реакции окисления, дополнительным выделением тепла, дальнейшим повышением темп-ры и т. д. (тип лавинного процесса). Эта фаза характеризуется уже отрицательным самовыравниванием. Когда темп-ра окисляющегося вещества достигнет уровня, при к-ром темп роста тепловых потерь начнет превышать интенсивность увеличения выделения тепла (абс. значение коэфф. самовыравнивания снижается до нуля), рост темп-ры начнет замедляться и она придет к какому-то установившемуся значению (тепловыделение и теплопотери балансируются); эта фаза замедляющегося роста темп-ры характеризуется положительным коэфф. самовыравнивания.

Процессы с положительным самовыравниванием при любых возмущениях после переходного процесса приходят к новому установившемуся состоянию с новым значением H. Ограничивающие и регулирующие устройства необходимы только в случаях, когда отклонения H выходят за допустимые пределы. При нулевом и отрицательном самовыравнивании даже небольшое возмущение при достаточной длительности воздействия вызывает неограниченное изменение H. В этих случаях установка ограничивающих и регулирующих устройств всегда обязательна.

Выше было рассмотрено поведение простого, одноемкостного объекта с одной степенью свободы, описываемое дифференциальным ур-нием первого порядка. Однако во многих случаях объект может быть многоемкостным, т. е. содержащим несколько участков (емкостей) с аккумулированной энергией (веществом) при наличии сопротивлений обмену энергией (веществом) между участками. Тогда его поведение описывается дифференциальным ур-нием порядка, равного

числу емкостей, так как для каждой емкости можно составить свое линейное ур-ние первого порядка.

Регулирование скорости химических реакций. Из общего ур-ния *кинетики химической* для скорости гомогенной реакции

$$\omega = kC_L^l C_M^m$$

можно получить простые выражения для изменения во времени концентрации C однокомпонентных продуктов при нулевом, первом и втором порядках (n) реакции:

$$n=0 \quad \omega = -\frac{dC}{dt} = k; \quad C/C_0 = 1 - \frac{k}{C_0}t; \quad \tau = C_0/2k \quad \text{(I)}$$

$$n=1 \quad \omega = -\frac{dC}{dt} = kC; \; C/C_0 = e^{-kt} \quad \tau = \ln 2/k \text{(II)}$$

$$n=2 \quad \omega = -\frac{dC}{dt} = kC^2; \; C/C_0 = 1/(1 + C_0 kt)$$

$$\tau = 1/C_0 k \quad \text{(III)}$$

где C и C_0 — текущая (мгновенная) и начальная концентрации веществ; τ — постоянная времени реакции (время полураспада); t — время. Интегрирование при определении C/C_0 произведено для условия изотермичности реакции. Константа скорости реакции k резко возрастает с повышением темп-ры:

$$\frac{k_{\theta_2}}{k_{\theta_1}} = e^{\frac{E}{k}\frac{\theta_2-\theta_1}{\theta_1\theta_2}} \quad \text{или} \quad \ln\frac{k_{\theta_2}}{k_{\theta_1}} = \frac{E}{k}\frac{\theta_2-\theta_1}{\theta_1\theta_2}$$

где k_{θ_1} и k_{θ_2} — константы скорости реакции при абс. темп-рах θ_1 и θ_2; E — энергия активации; k — постоянная Больцмана.

При нулевом порядке реакции [выражение (I)] ее скорость не зависит ни от времени, ни от концентрации сырья в реакционной массе; единственным методом регулирования скорости подобной реакции является изменение темп-ры. При первом и втором порядках реакций [выражения (II) и (III)] их скорости зависят от темп-ры (через k) и концентрации реагирующих веществ; скорость таких реакций можно регулировать изменением темп-ры и концентраций. Скорость химич. реакции, сопровождающейся изменением объема реакционной массы, можно регулировать и изменением давления. В ряде случаев скорость химич. реакции существенно зависит от скорости образования свободных радикалов; в этом случае скорость реакции зависит от интенсивности и временнóй характеристики потока лучистой энергии (видимого света, УФ-лучей, рентгеновского и др. видов радиации).

Наиболее широко скорость реакции регулируется изменением темп-ры в реакторе.

Ниже приводятся примеры применения нек-рых схем САР на предприятиях химич. пром-сти.

Схема САР агрегата конверсии аммиака (рис. 5). Воздух (5,5 *ат*, 145°) и аммиак (7,5 *ат*, 90°) поступают в заданном соотношении в смеситель *3*, затем смесь (концентрация аммиака 10,5—11,5%, темп-ра 120—125°) проходит через катализатор в контактном аппарате *4*. Концентрация аммиачно-воздушной смеси регулируется пневматич. блоком *10*, получающим информацию от расходомеров переменного перепада с дифманометрами *6*. Настройка задающего элемента регулятора корректируется по темп-ре контактирования аммиачно-воздушной смеси. В данном случае имеем замкнутую цепь воздействия с главной обратной связью (контактный аппарат — термопара — потенциометр — задающий элемент блока соотношения), посредством к-рой работа блока соотношения непрерывно проверяется и выправляется (критерием служит стабилизация темп-ры контактирования).

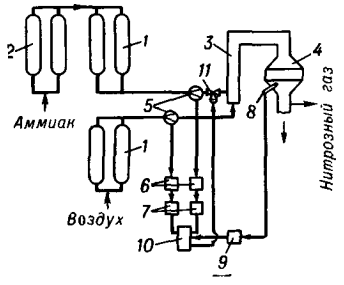


Рис. 5. Схема САР агрегата конверсии аммиака: *1* — фильтры; *2* — подогреватели; *3* — смеситель; *4* — контактный аппарат; *5* — сужающие устройства; *6* — дифманометры типа ДМ-6; *7* — электронные приборы типа ЭПИД; *8* — термопара; *9* — потенциометр; *10* — пневматич. блок соотношения; *11* — регулирующий клапан.

Схема САР полимеризации этилена (рис. 6). Этилен под давлением 1500 *кг/см²* проходит через реактор *1* с подогревом в начальной зоне и охлаждением в конечной. Образующийся полимер и непрореагировавший газ разделяются в отделителе *2* при давлении 300 *кг/см²*, и этилен возвращается в реактор (с добавкой свежего газа). Темп-ра по зонам реактора стабилизируется перегретой водой (180°), проходящей через рубашку реактора. Датчик давления *4* установлен в начальной зоне реактора. При превышении давлением заданного уровня на 50 *кг/см²* срабатывает регулирующий клапан *7* (между реактором и отделителем полиэтилена) с увеличением прохода для реакционной смеси. Если при этом давление в реакторе все же будет возрастать, то при переходе его за 100 *кг/см²* срабатывают регулирующие клапаны *5* и *6*: открывается линия сброса газа из начальной зоны реактора и прекращается подача газа в реактор.

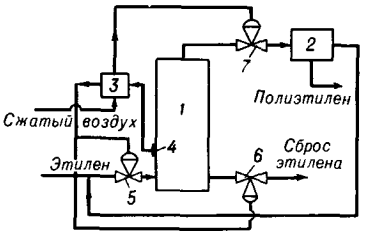


Рис. 6. Схема САР полимеризации этилена: *1* — реактор; *2* — отделитель; *3* — пневматич. вторичный прибор; *4* — датчик давления; *5*, *6* и *7* — регулирующие клапаны с пневмоприводом.

Статическая ошибка регулирования (отклонение регулируемого параметра от заданного значения последостижения САР нового установившегося состояния). Возмущающие воздействия могут быть приложены к любому звену САР, но важнейшими являются возмущения, приложенные к входу объекта (изменения нагрузки) или к входу регулятора (его перенастройка). Возмущающее воздействие, приложенное к объекту регулирования, считается положительным, если приводит к увеличению регулируемого параметра. Увеличение нагрузки объекта уменьшает регулируемый параметр и является поэтому отрицательным возмущением; снижение нагрузки приводит к увеличению качественного показателя и является положительным возмущением. Если возмущение скачком приложено к входу объекта, то при установке астатич. регулятора статич. ошибка равна нулю (для любых объектов регулирования). Подобная САР наз. астатической относительно возмущения, приложенного к объекту (т.е. по нагрузке). При установке статич. регулятора и возмущениях, приложенных к входу объекта, всегда имеется статич. ошибка. Подобная САР наз. статической относительно возмущения, приложенного к объекту. Величина статич. ошибки равна: при статич. объекте регулирования

$$\Delta\varphi = \frac{k_п}{k_п k_р + 1} v_0$$

при астатич. объекте регулирования

$$\Delta\varphi = \frac{1}{k_р} v_0$$

где $k_п$ и $k_р$ — коэфф. усиления процесса и регулятора; v_0 — скачкообразное возмущение.

Эти выражения позволяют определить минимально необходимый коэфф. усиления статич. автоматич. регулятора, обеспечивающего требуемую точность регулирования. При статич. регуляторе увеличение нагрузки (характеризующееся отрицательным возмущением) вызывает уменьшение регулируемого параметра (напр., уровня жидкости) в установившемся режиме. В нек-рых случаях устанавливаются регуляторы, создающие отрицательную остаточную ошибку регулирования. Для этого обычно пользуются схемой следящего регулирования (астатич. или статич. регулятор) с автоматич. перенастройкой задающего эле-

мента регулятора на повышение величины регулируемого параметра при возрастании нагрузки в требуемом соотношении (ведущим аргументом служит нагрузка объекта). Если возмущение ν_0 скачком приложено к входу регулятора при астатичности объекта и (или) регулятора, статич. ошибка регулирования равна нулю, и САР астатична относительно перенастройки регулятора. Если объект и регулятор статические, то имеется статич. ошибка регулирования

$$\Delta\varphi = \frac{1}{k_п k_р + 1}\nu_0$$

и САР статична относительно перенастройки.

Поведение системы, состоящей из статич. объекта и статич. регулятора, при перенастройке последнего описывается след. образом. Допустим, что имеется статич. регулятор темп-ры (с положительным статизмом), в к-ром манометрич. воспринимающий элемент управляет мембранным клапаном (с противодействующей пружиной), регулирующим подачу греющего пара в статич. объект. Система была в равновесии, клапан закрывал половину прохода, настройка и действительная темп-ра составляли 70°. Если перенастроить скачком регулятор на 90° увеличением начального натяжения противодействующей пружины диафрагмы регулирующего клапана, сохраняя нагрузку объекта прежней, то после перенастройки пружины диафрагма прогнется и проход для пара увеличится, темп-ра в объекте начнет повышаться, давление на диафрагму начнет возрастать, и она будет возвращаться к исходному положению, постепенно уменьшая проход для пара. Однако этот процесс закончится раньше, чем темп-ра в объекте достигнет 90°, т. к. благодаря положительному статизму объекта, с повышением его темп-ры он будет при прежней нагрузке требовать больше пара для стабилизации темп-ры (из-за уменьшения перепада темп-р). Когда клапан достигнет исходного положения (проход открыт на 50%; давления на диафрагму от воспринимающего элемента и пружины настройки уравновешены), поступление пара в объект будет недостаточно для создания темп-ры 90°. На этом процесс устранения возмущения, приложенного к входу регулятора, закончится.

Запаздывания при регулировании. Воздействие на входе звена не может достичь выхода звена без затраты времени, т. е. изменение выходной координаты отстает от изменения входной. Вследствие этого при изменениях входной координаты выходная в каждый момент времени может отличаться от своего значения, определяемого статич. характеристикой: $\varphi = \varphi_0(\mu)$. Это отклонение выходной координаты от своего статич. значения наз. динамич. ошибкой. Последняя в общем случае зависит от характера изменения входной координаты. С течением времени эта ошибка может уменьшаться, стремиться к нулю, возрастать либо оставаться постоянной. Различают: время запаздывания процесса, время запаздывания регулятора и транспортное (передаточное) запаздывание.

Время запаздывания процесса характеризуется промежутком времени между образованием возмущения и началом соответствующего ему изменения регулируемого параметра в месте установки чувствительного органа регулятора. Это запаздывание зависит от внутренних свойств регулируемого объекта, в основном от числа и величины емкостей и сопротивлений между ними.

Время запаздывания регулятора определяется длительностью между моментами начала изменения регулируемого параметра и срабатывания регулирующего органа системы. Это запаздывание определяется свойствами регулятора: сопротивлением его элементов перемещению, их инерционностью, временем разбега и выбега отдельных механизмов, скоростью перемещения отдельных звеньев, величиной зазоров и т. д. В обычных случаях время запаздывания процесса во много раз больше времени запаздывания регулятора; поэтому время запаздывания регулятора часто в расчет не вводится.

Транспортное запаздывание равно промежутку времени между моментами начала срабатывания регулирующего органа и действительного начала изменения регулируемого параметра объекта. Это запаздывание связано с тем, что регулирующий агент (напр., греющий пар, охлаждающая вода, реагирующий материал и др.) должен пройти нек-рый путь (расстояние между регулирующим органом и объектом). Требуемое для этого время равно отношению пути к средней скорости агента, пропорциональной его расходу. Поэтому транспортное запаздывание обычно зависит от нагрузки объекта.

Для оценки запаздывания процесса обычно пользуются безразмерным отношением постоянной времени процесса к времени запаздывания: $\psi_п = T_п/\tau$. Аналогично для системы регулирования характерно отношение времени регулирования к времени запаздывания: $\psi_с = t_р/\tau$.

Если $\psi_п \geqslant 30$ и $\psi_с \geqslant 30$, то в обычных случаях можно пренебречь влиянием запаздывания на процесс регулирования.

Запаздывание понижает устойчивость САР и удлиняет переходные процессы регулирования. Для снижения запаздываний приходится часто применять регуляторы с более сложным законом регулирования, усложнять схему регулирования и увеличивать количество устанавливаемых регуляторов.

Во многих случаях применяют каскадные схемы регулирования (рис. 7, *а*). Отклонение φ_I регулируемого параметра процесса РП воздействует через первый воспринимающий элемент

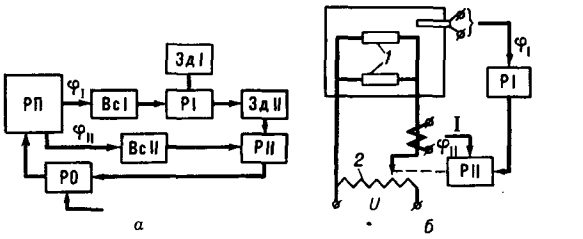


Рис. 7. Схема каскадного автоматического регулирования: *1* — нагреватели, *2* — автотрансформатор.

ВсI и первый регулятор P_I на задающий элемент Зд II второго регулятора РII, управляющего единственным в системе регулирующим органом РО. Во второй регулятор посредством второго воспринимающего элемента ВсII вводится информация об отклонении φ_{II} вспомогательного параметра, имеющего существенно меньшее запаздывание относительно возмущающих и управляющих воздействий (по сравнению с регулируемым параметром). Благодаря этому после образования возмущения в первую очередь срабатывает второй регулятор, устраняющий отклонение φ_{II}; если все же появится затем отклонение φ_I, то первый регулятор начнет корректировать настройку второго в нужном направлении. Напр., в схеме (рис. 7, *б*) автоматич. регулирования темп-ры (φ_I) прессформы для пластмасс промежуточным регулируемым параметром (φ_{II}) служит ток в цепи нагревателя *1*. Воспринимающими элементами являются соответственно термопара и трансформатор тока, единственным регулирующим органом — автотрансформатор *2*, источником возмущений — колебания напряжения внешней электрич. цепи.

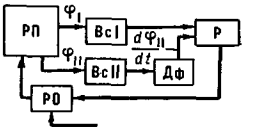


Рис. 8. Схема автоматического регулирования с дополнительным сигналом: Дф — дифференцирующее звено; остальные обозначения см. рис. 7 и текст к нему.

В нек-рых случаях оказывается более целесообразным использовать не информацию об отклонении вспомогательного параметра φ_{II}, а сигнал, пропорциональный скорости его отклонения (т.е. производную $\frac{d\varphi_{II}}{dt}$). Этот дополнительный сигнал вводится в основной регулятор, и схема при этом упрощается (исключается второй регулятор, рис. 8). В этом случае единственный регулятор Р реагирует вначале на скорость отклонения промежуточного параметра $\frac{d\varphi_{II}}{dt}$ и одновременно с ее снижением воспринимает и отклонение регулируемого параметра φ_I.

На рис. 9 представлена еще одна распространенная в химич. пром-сти схема борьбы с запаздыванием (схема с обводной линией, или байпасом) для случая автоматич. регулирования темп-ры жидкости (или газа). В теплообменнике *1* жидкость не-

прерывно нагревается (или охлаждается) до заданной темп-ры. Воспринимающий элемент *2* регулятора установлен на выходе теплообменника и управляет поступлением в него регулирующей среды. Большая, обычно, величина постоянной времени теплообменника приводит к большим запаздываниям при регулировании. Поэтому устанавливается обводная линия с воспринимающим элементом *3* второго регулятора на магистрали за местом ее соединения с обводом, а регулятор темп-ры теплообменника настраивается на темп-ру, более высокую (при нагревании) или несколько ниже (при охлаждении), чем требуется. Второй регулятор будет управлять количеством жидкости (или газа), поступающей из обводной линии в магистраль, и регулировать темп-ру потока после смешивания. В этом случае постоянная времени конечного процесса (т. е. смешивания потоков жидкости, прошедших через теплообменник и по обводной линии) очень невелика, и быстродействие системы резко возрастает.

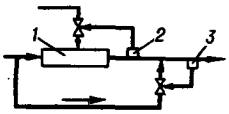


Рис. 9. Схема САР с обводной линией: *1* — теплообменник; *2*, *3* — воспринимающие элементы.

Выбор типа регулятора. На выбор типа регулятора и его параметров влияют след. исходные факторы: свойства регулируемого объекта, величина и характер возмущений и требования к САР. Последние обычно определяются: статич. ошибкой регулирования, забросом регулируемой величины (перерегулированием), временем регулирования и автоколебаниями.

При выборе типа регулятора обычно руководствуются след. общими соображениями. Астатич. объект (и статич. с низким коэфф. самовыравнивания) не должен блокироваться с простым астатич. регулятором. Для таких объектов должны применяться статич. и изодромные регуляторы (лучше плавного действия). При значительной емкости объекта и плавном изменении возмущений в узких пределах можно применять статич. регуляторы (если остаточная ошибка регулирования допускается условиями эксплуатации объекта). При небольшой емкости объекта или быстро меняющихся возмущениях целесообразно вводить воздействие по производным, а при значительных запаздываниях пользоваться изодромными регуляторами (особенно, если допускается очень малая статич. ошибка регулирования). Объекты с большим коэфф. самовыравнивания могут блокироваться с любым типом регулятора. При отсутствии значительных запаздываний и плавном изменении возмущений можно пользоваться простым астатич. регулятором (если нет особых требований к качеству переходного процесса). При плавном изменении возмущения и необходимости ограничить перерегулирование низкими пределами применим статич. регулятор плавного действия (если допускается остаточная ошибка). При больших запаздываниях, но медленно изменяющихся возмущениях, целесообразно пользоваться изодромными регуляторами, а при резких частых возмущениях нужно вводить воздействие по производным. Для статич. объектов с мало меняющейся нагрузкой (или с небольшим запаздыванием) и допускаемыми незатухающими колебаниями регулируемого параметра можно применять простейшие двухпозиционные релейные регуляторы. Для увеличения быстродействия пользуются релейными регуляторами, часто с прерывистым воздействием (если допускаются высокочастотные колебания регулируемого параметра). При необходимости использовать измерительные системы, не допускающие нагрузки органами регулятора, целесообразно применять регуляторы с импульсным воздействием, особенно при запаздываниях, где этот тип регуляторов может обеспечить высокое качество переходного и установившегося процессов.

Настройка регуляторов должна обеспечить, во-первых, определенный запас устойчивости системы и, во-вторых, надлежащее качество регулирования. Основными критериями этого качества считаются (при скачкообразном возмущении): статич. ошибка, динамич. ошибка, быстродействие системы и колебательность переходного процесса. Качество регулирования тем выше, чем меньше статич. и динамич. ошибки, чем больше быстродействие и чем меньше колебательность (т. е. меньше число колебаний или выше декремент затухания).

Кроме того, широко применяются и интегральные оценки качества процесса регулирования (они должны быть минимальными). Для этого сопоставляются идеальный и действительный переходные процессы (при скачкообразном возмущении) и определяется площадь, заключенная между кривыми этих процессов, или вычисляется интеграл квадратич. отклонения кривой действительного процесса от идеального.

В зависимости от закона регулирования параметрами настройки являются: для П-регулятора — коэфф. передачи; для ПД-регулятора — коэфф. передачи и время предварения (постоянная дифференцирования); для И-регулятора — постоянная интегрирования; для ПИ-регулятора — коэфф. передачи и время изодрома; для ПИД-регулятора — коэфф. передачи, время изодрома и время предварения; для Рп-регулятора — дифференциал (петля релейной характеристики); для Рс-регулятора — скорость перестановки регулирующего органа и зона нечувствительности.

Схемы САР. Общая схема САР была рассмотрена выше (см. рис. 1). Она является базовой для других, более сложных, задач (алгоритмов) управления производственными процессами.

Система программного регулирования представляет собой сочетание устройства для автоматич. настройки задающего (программного) элемента по заданной программе и системы стабилизирующего регулирования. Распространенная схема системы программного регулирования релейного действия приведена на рис. 10, *а*.

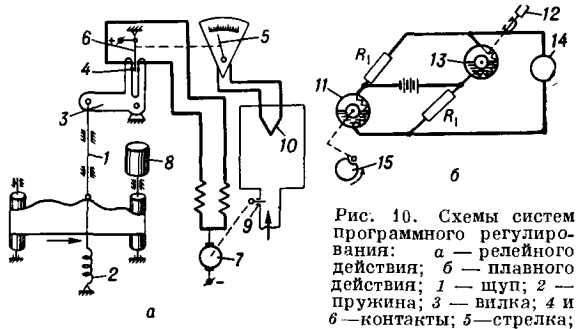


Рис. 10. Схемы систем программного регулирования: *а* — релейного действия; *б* — плавного действия; *1* — щуп; *2* — пружина; *3* — вилка; *4* и *6* — контакты; *5* — стрелка; *7* — реверсивный электродвигатель; *8* — привод программы; *9* — регулирующий орган; *10* — термопара; *11* и *13* — реостатные трубки; *12* — воспринимающий элемент; *14* — реверсивный серводвигатель; *15* — профилированный кулачок.

Программа записана на ленте картона, жести и т. п., надетой на образующие поверхности двух барабанов, вращающихся от синхронного электродвигателя или часового механизма с заданной постоянной скоростью. Щуп *1* с пружиной *2* «следит» за дорожкой программы и поворачивает вилку *3* в соответствии с программой. На этой вилке смонтированы следящие контакты *4*, между к-рыми подвешен контакт *6* стрелки *5* датчика *10* (напр., термопары), указывающей действительное значение регулируемого параметра объекта (напр., темп-ру). В зависимости от положения вилки *3*, являющейся программным элементом, контакты *4* и *6* могут быть разомкнуты (реверсивный электродвигатель и регулирующий орган неподвижны, параметр процесса имеет значение, отвечающее программе) или замкнуты (значение параметра процесса в данный момент не отвечает заданному программой, электродвигатель начинает передвигать регулирующий орган в нужном направлении и т. д.). Чувствительность системы регулируется расстоянием между контактами вилки *4*.

На рис. 10, *б* показана схема программного регулятора плавного действия. Спрофилированный в соответствии с заданной программой кулачок поворачивает реостатную кольцевую трубку *11*, включенную в автоматич. уравновешенный мост. Воспринимающий элемент *12* воздействует на реостатную трубку *13*,

включенную в противоположное плечо моста. Ток диагонали моста управляет реверсивным серводвигателем *14*, к-рый не работает лишь при повороте обеих кольцевых трубок на один и тот же угол, т. е., когда действительное значение параметра соответствует программе. При несоответствии (рассогласовании) серводвигатель будет вращаться в направлении, устраняющем это рассогласование, со скоростью, зависящей от величины рассогласования.

Система следящего регулирования аналогична рассмотренной, но перенастройка задающего элемента, наз. следящим (Сл) (рис. 11, *а*), осуществляется воздействием ведущего аргумента (ВА), к-рое вводится в следящий элемент (непосредственно или через воспринимающий элемент, преобразователь и усилитель). Регулирующая система

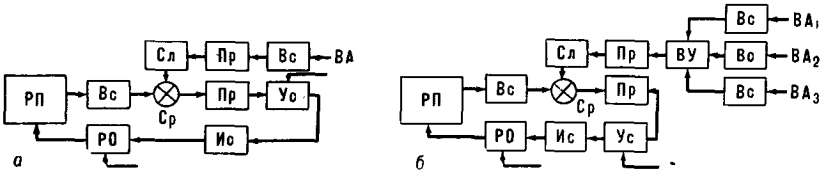


Рис. 11. Схемы систем следящего регулирования.

вырабатывает воздействие в зависимости от знака и величины рассогласования. При следящем регулировании от нескольких параметров (ведущих аргументов $ВА_1$, $ВА_2$, $ВА_3$ ... — рис. 11, *б*) они вводятся в вычислительное устройство (ВУ), перерабатывающее получаемую информацию по заданной заранее функциональной зависимости (алгоритму) и выдающее сигнал для автоматич. настройки следящего элемента регулятора (непосредственно или после преобразования, усиления и т. п.).

Система экстремального регулирования применяется в двух случаях: 1) регулируемый параметр поддается непосредственному измерению; 2) регулируемая величина требует вычисления по нек-рым непосредственно замеряемым параметрам. В первом случае значение регулируемого параметра непосредственно вводится в экстремум-регулятор (одноканальный оптимизатор, ЭР, рис. 12, *а*), а во втором — измеряемые параметры процесса вводятся в вычислительное устройство ВУ, к-рое, в свою очередь, выдает значение заданной функции в оптимизатор (рис. 12, *б*).

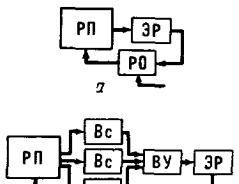


Рис. 12. Схемы систем экстремального регулирования.

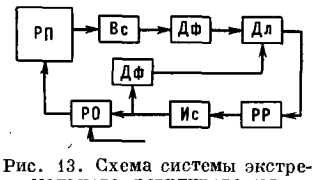


Рис. 13. Схема системы экстремального регулирования.

Простейшая схема системы экстремального регулирования без вычислительного устройства показана на рис. 13. Информация о значении y регулируемого параметра направляется воспринимающим элементом (Вс) в дифференцирующее устройство (Дф), откуда сигнал $k_1 dy/dt$ поступает в делительное устройство (Дл). Туда же поступает сигнал $k_2 dx/dt$ из второго дифференцирующего устройства (Дф), в к-рое вводится координата x регулирующего органа (РО). В делительном устройстве осуществляется деление сигналов и полученный сигнал $k_1 dy/k_2 dx$ направляется в реверсирующее реле (РР). Если производная dy/dx меняет знак, то это реле реверсирует работу исполнительного элемента (Ис). Лишь при экстремальном значении y, т. е. когда $dy/dx = 0$, исполнительный элемент находится в покое. Крупным дефектом рассмотренной схемы является то обстоятельство, что при наличии ложных экстремумов (из-за помех) функции $y(x)$ регулятор может застабилизировать процесс на любом из них. Для устранения этого приходится применять более сложные схемы экстремального регулирования (с запоминающим устройством, с вынужденными колебаниями регулирующего органа и др.).

Во многих случаях при осуществлении экстремального регулирования химико-технологич. процессов необходимо накладывать нек-рые ограничения на отдельные параметры регулируемого объекта (напр., для обеспечения требуемого качества продукта, для поддержания улучшенных технико-экономич. показателей процесса). Для этого основная цепь экстремального регулирования обычно дополняется параллельными автономными цепями стабилизирующего регулирования или ограничения заданных параметров.

Подобная схема для экстремального регулирования процесса сушки в кипящем слое показана на рис. 14.

Оптимизация процесса осуществляется по максимальному количеству W удаляемой влаги. Ограничения накладываются на максимальную темп-ру T и влажность материала. При этом:

$$W = G_c(w_1 - w_2) = G_2 \frac{w_1 - w_2}{1 + w_2} \text{ кг/час}$$

Информация в экстремальный регулятор ЭР поступает от соответствующих воспринимающих элементов по трем каналам — в виде значений G_2, w_2 и разности $w_1 - w_2$ (для вычитания установлен элемент сравнения), где G_2 и G_c — вес высушенного и абсолютно сухого материала, *кг/час*; w_1 и w_2 — влагосодержание материала (на абсолютно сухой вес) до и после сушки. Выходной сигнал регулятора ЭР посредством коммутатора поочередно управляет (отдельными импульсами) регулирующими органами на линиях подачи материала (G_1) и воздуха (L) в сушилку с перестановкой каждым импульсом на один шаг. Вычислительное устройство регулятора ЭР определяет значение W (по текущей информации); затем после перестановки на один шаг вперед регулирующего органа G_1 сравнивается новое значение W с предыдущим (иначе говоря, определяется знак дроби $\frac{\Delta W}{\Delta G_1}$). Если она положительна, то следующий импульс регулятора переставит регулирующий орган G_1 на второй шаг вперед и т. д., до достижения момента, когда приращение G_1 уже приведет не к возрастанию W, а к его снижению (т. е. когда $\frac{\Delta W}{\Delta G_1} < 0$). После этого импульс регулятора изменит свой знак и переставит регулирующий орган G_1 на один шаг назад с последующей проверкой результатов подобной перестановки. Таким образом, регулятор ЭР будет поддерживать подачу материала G_1 на таком уровне, при к-ром отношение $\frac{\Delta W}{\Delta G_1}$ близко к нулю (меняет свой знак). Эта область и отвечает максимальному значению W (при переменном G_1). Аналогичным образом производится поиск оптимального значения подачи воздуха L. Для этого определяется знак дроби $\frac{\Delta W}{\Delta L}$, и регулятор ЭР находит такое положение регулирующего органа L, при к-ром отношение $\frac{\Delta W}{\Delta L}$ близко к нулю (меняет свой знак). Для ограничения темп-ры высушенного материала служит регулятор P_T (с воспринимающим элементом T на линии перемещения высушенного материала), управляющий подачей греющего пара в калорифер. Ограничение влагосодержания w_2 высушенного материала производится регулятором P_w, уменьшающим подачу материала в сушилку при превышении w_2 заданного значения.

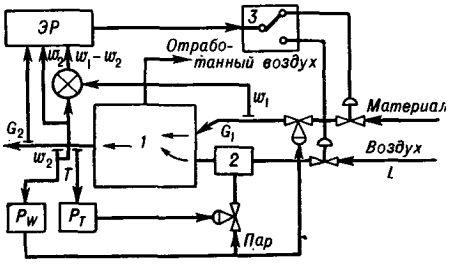


Рис. 14. Схема системы экстремального регулирования процесса сушки в кипящем слое: *1* — сушилка; *2* — калорифер; *3* — коммутатор.

В последнее время начали успешно применяться системы оптимизации программного и следящего регулирования. Принцип работы этих систем такой же, как и рассмотренных выше экстремальных регуляторов, но в данном случае производятся поиски и отбор не оптимальной настройки, а оптимальной программы

или оптимального алгоритма (из подготовленного набора), либо же корректировка программы или алгоритма.

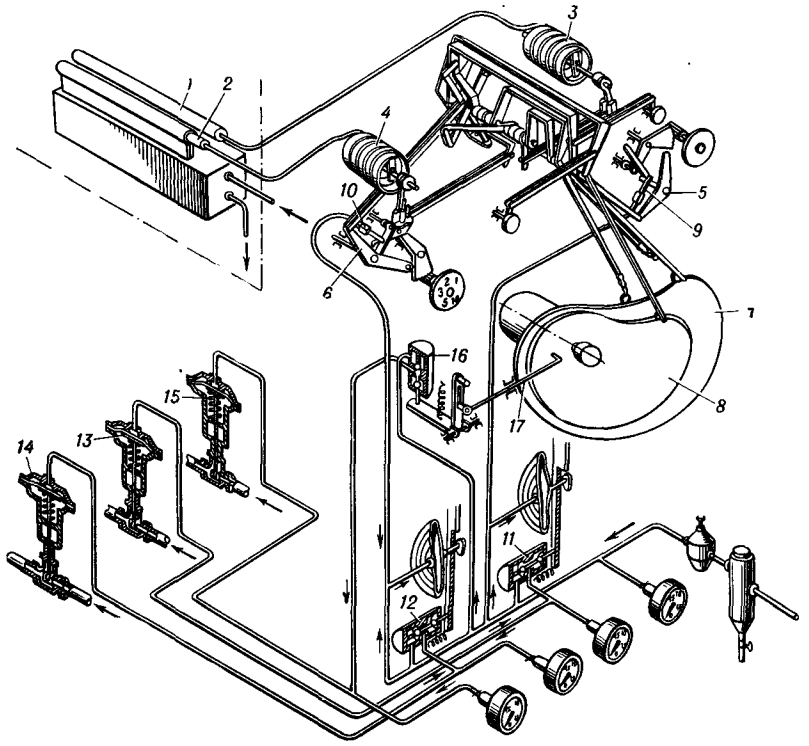


Рис. 15. Схема несвязанной САР конвективной сушилки: *1*, *2* — сухой и мокрый манометрич. термометры; *3*, *4* — геликоидальные пружины; *5*, *6* — пневматич. регулирующие устройства; *7*, *8* — кулачки; *9*, *10* — заслонки; *11*, *12* — вторичные реле; *13*, *14*, *15* — регулирующие клапаны; *16* — золотник; *17* — рычаг.

Сложное регулирование. Регулирование процесса по одному параметру наз. простым (одномерным), а по двум и более параметрам — сложным (многомерным). При сложном регулировании приходится пользоваться системами, где имеется не менее двух воспринимающих элементов, реагирующих каждый на свою регулируемую величину, и не менее двух регулирующих органов, каждый из к-рых управляет одной регулирующей средой, воздействующей на соответствующий параметр. Напр., воздушная сушилка имеет два автоматич. регулятора: один управляет работой калорифера, а второй — рециркуляцией отработанного воздуха. При этом изменение одного параметра может вызывать (или не вызывать) ощутительное изменение другого (напр., темп-ра и влажность воздуха в сушилке взаимосвязаны). Если координаты процесса при их изменении не воздействуют друг на друга, то автоматич. регулирование можно осуществить двумя (и более) несвязанными регулирующими устройствами (напр., одно устройство регулирует темп-ру воздуха, а другое, действующее независимо от первого, регулирует давление воздуха). Такая система сложного автоматич. регулирования наз. несвязанной.

На рис. 15 показана схема несвязанной САР конвективной сушилки, позволяющей программировать увлажнение водой и возврат в сушилку отработанного воздуха. Датчиками служат сухой и мокрый манометрич. термометры *1* и *2* с геликоидальными пружинами *3* и *4*. Поворот свободного конца каждой из них является входным импульсом своего пневматич. регулирующего устройства *5* и *6*. Задатчики темп-ры сухого и влажного термометров настраиваются вручную при стабилизирующем регулировании. При программном регулировании эти темп-ры задаются профилированными кулачками *7* и *8*, сидящими жестко на общем валу, вращающемся от синхронного электродвигателя (через редуктор). Через систему рычагов поворот концов геликоидальных пружин датчиков связан с поворотом перьев (указывающих стрелок), записывающих на диаграмме действительные температуры сухого и мокрого термометров.

В зависимости от рассогласования срабатывают заслонки *9* и *10* сопел (одного или обоих) регулирующих устройств. Соответственно этому меняется давление воздуха во вторичных реле *11* и *12* этих устройств и в мембранных регулирующих органах (клапанах). Регулирующее устройство сухого термометра управляет клапаном *13* паровпускной линии калорифера сушилки, влажного термометра — клапанами *14* — для пара, поступающего на увлажнение, и *15* — для распыливаемой воды (при необходимости иметь низкие темп-ры при высокой влажности).

Испытания рассмотренной схемы показали надлежащую работоспособность (колебания температуры ±1°, относительной влажности ±3%).

Если изменение одного регулируемого параметра вызывает существенные изменения другого или других, то приходится пользоваться связанным сложным регулированием процесса.

На рис. 16, *а* приведена простая схема связанного регулирования, при к-рой каждый из двух сервоэлектродвигателей *3* или *4*, питаемых усилителями *1* или *2*, управляет не только своим регулирующим органом *5* или *6*, но посредством ходового винта *7* или *8* перемещает движки *9* и *10* или *11* и *12* потенциометров *13*, воздействуя тем самым на другой регулирующий орган *6* или *5* в заданном соотношении (определяется параметрами ходовых винтов или потенциометров). На рис. 16, *б* приведена схема связанного регулирования, при к-рой каждый из трех воспринимающих элементов *1*, *2* и *3* управляет всеми гидравлич. серводвигателями *4*, *5* и *6* в заданных соотношениях (определяются параметрами рычажной системы). Каждый из последних управляет своим регулирующим органом *7*, *8* или *9*.

Частным случаем связанного регулирования является автономное, когда при действии регулятора, изменяющего один параметр процесса, остальные регулируемые его параметры не меняются ни в переходном, ни в установившемся режимах: это достигается соответствующим связыванием между собой работы регуляторов, компенсирующим взаимное влияние регулируемых параметров через процесс. Поскольку несвязанное автоматич. регулирование проще связанного и, как правило, требует меньших капиталовложений, то в случаях, когда это допускается технич. требованиями к процессу, пользуются несвязанным регулированием. Напр., несвязанное регулирование часто применяется для вентиляционных и сушильных установок,

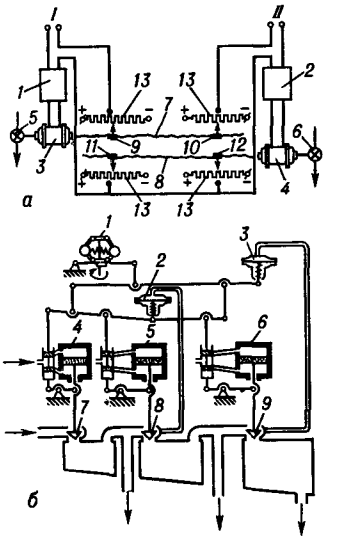


Рис. 16. Схемы систем связанного регулирования: *а* — каждый серводвигатель управляет обоими регулирующими органами: *1* и *2* — усилители; *3* и *4* — серводвигатели; *5* и *6* — регулирующие органы; *7* и *8* — ходовые винты; *9*, *10*, *11* и *12* — движки; *13* — потенциометры; *б* — каждый воспринимающий элемент управляет всеми регулирующими органами: *1*, *2* и *3* — воспринимающие элементы; *4*, *5* и *6* — серводвигатели; *7*, *8* и *9* — регулирующие органы.

для колонн синтеза и т. п. случаев, когда не требуется большая точность регулирования.

Комбинированное регулирование. Одна из схем комбинированного (по отклонению и возмущению) регулирования (для уровня жидкости в аппарате) показана на рис. 17.

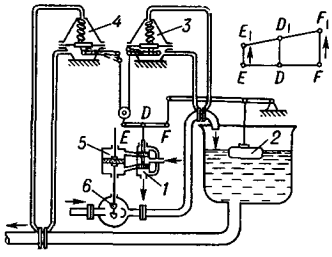


Рис. 17. Схема системы комбинированного регулирования уровня жидкости: *1* — золотник; *2* — поплавок; *3* и *4* — дифманометры-расходомеры; *5*—рабочий поршень; *6*—клапан.

Здесь использован гидравлич. регулятор, причем входной сигнал управляющего золотника *1* складывается алгебраически из трех импульсов: поплавка *2* и мембранных дифманометров - расходомеров *3* и *4* на линии подачи и линии расхода. Подобный регулятор наз. трехимпульсным. Подбором плеч рычага *EDF* можно обеспечить нужное соотношение импульсов, формирующих воздействие на шток золотника. Регулятор работает след. образом. При увеличении потребления жидкости увеличивается перепад давлений в дифманометре *4*, мембрана его прогнется вверх, точка *E* рычага *EDF* и шток золотника опустятся, золотник откроет доступ масла под рабочий поршень *5*, к-рый поднимется вместе с клапаном *6* и увеличит проход для жидкости, поступающей в аппарат. За этот промежуток времени уровень жидкости в аппарате еще не успевает существенно измениться, поплавок еще не посылает ощутительный импульс для перестановки золотника. В связи с изменением подачи жидкости в аппарат срабатывает дифманометр *3*, к-рый стремится поднять конец *E* рычага. В то же время поплавок, если за истекший период уровень жидкости отклоняется от заданного значения, посылает свой импульс (опускает правый конец рычага), также направленный в сторону увеличения подачи жидкости. Таким образом, этот импульс корректирует работу дифманометров-расходомеров, посылающих импульсы, связанные с возникновением и величиной возмущений.

Регуляторы. Регуляторы прямого действия. В этих регуляторах перестановка регулирующего органа производится энергией, передаваемой воспринимающим элементом. Невысокая чувствительность, сложность введения корректирующих устройств (в частности, обратных связей и взаимодействий по производным), а также сравнительно большие перестановочные силы сильно ограничивают область применения регуляторов прямого действия.

На рис. 18 приведена схема статич. регулятора уровня жидкости типа РУ прямого действия, состоящего из поплавковой камеры *1* с двумя патрубками для присоединения к емкости (при наружной установке). На валике *2* жестко насажен медный поплавок *3*. Один конец валика через сальниковое уплотнение выведен наружу и связан с тягой *4* двухседельного разгруженного клапана *5*

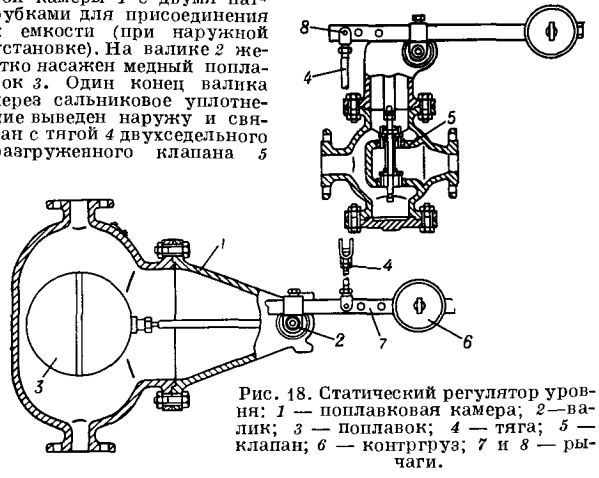


Рис. 18. Статический регулятор уровня: *1* — поплавковая камера; *2*—валик; *3* — поплавок; *4* — тяга; *5* — клапан; *6* — контргруз; *7* и *8* — рычаги.

и с контргрузом *6*. При регулировании «до себя» (установке на выходном трубопроводе) этот клапан при подъеме поплавка увеличивает проход для жидкости; при регулировании «после себя» (установке на подающем трубопроводе) подъем поплавка приводит к уменьшению подачи жидкости. Для настройки регулятора перемещают контргруз. Изменение степени неравномерности производится перестановкой тяги; для этого служат отверстия в рычагах *7* и *8*. Условный проход клапана 50 *мм*, остаточная ошибка регулирования в пределах ± 100 *мм*.

На рис. 19 показан астатич. регулятор уровня легкокипящей жидкости типа ПР. При подъеме поплавка *1* конец шпинделя *2* открывает дроссельное отверстие в седле *3*. Жидкость поступает к седлу через отверстия в крышке, минуя поплавковую камеру.

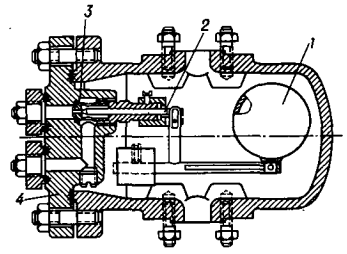


Рис. 19. Астатический регулятор уровня: *1* — поплавок; *2* — шпиндель; *3* — седло; *4* — крышка.

Типовой регулятор давления прямого действия представлен на рис. 20. Регулируемое давление воздействует на мембрану *1*, управляющую разгруженным двухседельным клапаном *2*. В регуляторах, у к-рых клапан установлен на выходном трубопроводе, с ростом давления проход клапана увеличивается. В регуляторах с установкой клапана на подающем трубопроводе с увеличением давления проход клапана уменьшается. Для давлений до 0,1 *кг/см²* мембраны конструируются из гибкого нежесткого материала (резина, прорезиненная ткань и т. п.), для давлений выше 0,1 *кг/см²* — из металла (плоские, гофрированные и гармониковые). Настройка регулятора производится грузом *3*; пределы настройки 0,15—8 *кг/см²*, условные проходы 50, 80 и 100 *мм*.

В статич. регуляторе давления прямого действия с установкой клапана на подающем трубопроводе (рис. 21) мембрана *1* жестко

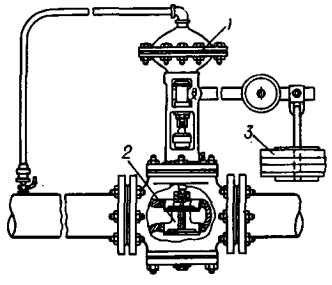


Рис. 20. Астатический регулятор давления: *1* — мембрана; *2* — клапан; *3* — контргруз.

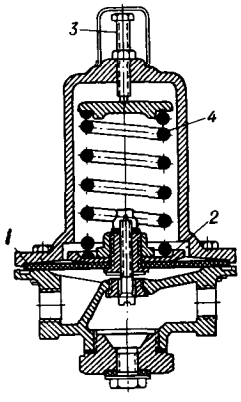


Рис. 21. Статический регулятор давления: *1* — мембрана; *2* — клапан; *3* — винт; *4* — пружина.

связана с клапаном *2*. При увеличении давления жидкости под мембраной проход для жидкости перекрывается, и наоборот. Настройка регулятора осуществляется винтом *3* с пружиной *4*, обеспечивающей статизм системы. Точность регулирования ±2%; диапазоны настройки 1—4 *кг/см²*.

В качестве регуляторов темп-ры прямого действия распространены статич. манометрич. и астатич. биметаллические. На рис. 22 (см. стр. 591) показан статич. регулятор темп-ры типа РП, прямого действия. Воспринимающим элементом служит термобаллон *1*, соединенный капилляром *2* с камерой сильфона *3*. Настройка регулятора производится гайкой *5*, изменяющей натяжение пружины *4*. Неравномерность регулятора при перемещении разгруженного двухседельного клапана из одного крайнего положения в другое не превышает 10°; пределы настройки 30—110°. Условные проходы 25, 38 и 50 *мм* при условном давлении теплоносителя 10 *кг/см²* и 50 и 80 *мм* при давлении 6 *кг/см²*.

Кроме статич. регуляторов, изготовляются и релейные манометрич. регуляторы темп-ры, в частности типа РТН, в к-рых термобаллон связан с пространством под плоской мембраной; сверху установлена пружина с винтом настройки. Мембрана рычажной передачей связана с контактной системой. Для регулирования объектов с электрообогревом часто применяются тепловые реле с биметаллич. пластинкой, включаемой в цепь питания у маломощных установок (до 10 *а*) и в цепь катушки магнитного пускателя или контактора в установках большей мощности.

Регуляторы непрямого действия применяются, в частности, для компоновки схем автоматич. регулирования нескольких процессов (с одинаковыми заданными качественными параметрами) при установке лишь одного измерительного, усиливающего и преобразующего устройства. При этом несколько воспринимающих элементов последователь-

но подключается к одному измерительному, усиливающему и преобразующему устройству, к к-рому синфазно подключаются и соответствующие исполни-

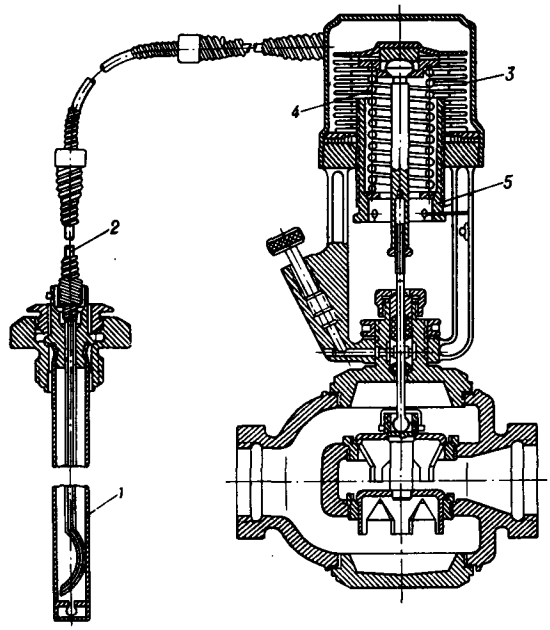


Рис. 22. Статический регулятор темп-ры: *1* — термобаллон; *2* — капилляр; *3* — сильфон; *4* — пружина; *5* — гайка.

тельные элементы. Многие регуляторы непрямого действия позволяют осуществить синфазное (реже синхронное) управление несколькими регулирующими органами. Регуляторы непрямого действия сложнее и дороже регуляторов прямого действия, но они могут обеспечить любую практически требующуюся точность регулирования и характеристику переходных процессов для подавляющего большинства объектов химич. пром-сти. Программное, следящее и экстремальное регулирование осуществляется лишь при использовании регуляторов непрямого действия, к-рые, кроме того, в ряде случаев имеют настройку в различные режимы (статич. и астатич., простой и изодромный). Особым достоинством регуляторов непрямого действия является возможность их построения по агрегатному принципу, когда вся система собирается из нескольких отдельных блоков, каждый из к-рых выполняет свою функцию. Сочетание различных блоков создает разнообразие устройства при небольшом количестве их типов. Сопряжения блоков обеспечивают взаимозаменяемость различных типов в системе. Сами блоки построены по методу базовой конструкции, когда замена (или исключение) отдельных узлов блока создает новые его характеристики. Ниже приводится несколько типов регуляторов непрямого действия, распространенных в химич. пром-сти.

Электрические регуляторы. Простейшими электрич. регуляторами непрямого действия могут служить электроконтактные термометры и манометры (см. *Приборы контрольно-измерительные*).

На рис. 23 приведена схема двухпозиционного биметаллич. регулятора типа ДТК-3. Биметаллич. спираль несет подвижный контакт *4*. Настройка прибора производится ручкой *8* с осью *6*, кулачок к-рой отжимает рычаг *7*, поворачивающий спираль *1* и изменяющий расстояние между контактами *4* и *5*. Для резкого размыкания контактов служат магнит *2* и якорь *9*, для регулирования зоны нечувствительности (дифференциала) — винт *3*. Диапазоны настройки минус 30 — плюс 30°; пределы регулирования дифференциала 1—5°; основная допустимая погрешность ±1,0°; разрывная мощность контактов 50 *ва* при напряжении до 220 *в* и дифференциале не менее 2°. Трехпозиционные терморегуляторы типа ДТК имеют две пары контактов, замыкающихся при переходе темп-ры за верхний или нижний предел.

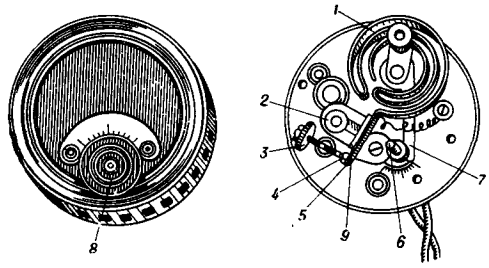


Рис. 23. Двухпозиционный биметаллический регулятор темп-ры: *1* — биметаллич. спираль; *2* — магнит; *3* — винт; *4* и *5* — контакты; *6* — ось; *7* — рычаг; *8* — ручка; *9* — якорь.

На рис. 24 показан промышленный электрич. двухпозиционный регулятор темп-ры манометрич. типа. Воспринимающим элементом служит манометрич. термометр с сильфоном, управляющим ртутными контактами. Настройка производится винтом *6* с пружиной *7*; пределы настройки минус 30—+50°,

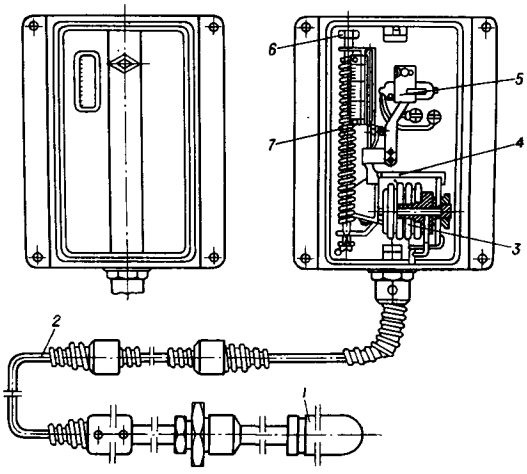


Рис. 24. Регулятор темп-ры манометрического типа: *1* — термобаллон; *2* — соединительный капилляр; *3* — сильфон; *4* — рычаг; *5* — ртутный контакт; *6* — винт настройки; *7* — пружина.

допустимая погрешность ±1—1,5°, условное давление среды 5 *кг/см²*, разрывная мощность ртутных контактов 300 *ва*; допустимое напряжение переменного тока 220 *в*.

Для изодромного регулирования любого параметра применяют электронный автоматич. регулятор типа ЭР системы ВТИ. На рис. 25 приведена схема автоматич. регулятора типа ЭР-III, включающего измерительные элементы I (датчики), электронный регулирующий прибор II, выключатель автоматики III, ключ дистанционного управления IV, реверсивный магнитный пускатель V, исполнительный элемент VI, регулирующий орган VII и дистанционный указатель VIII. Датчики I подают сигнал (напряжение, ток) в электронный регулирующий прибор II, состоящий из измерительной схемы *1* с задающим элементом *2*, магнитного усилителя *3*, электронного усилителя напряжения *4*, электронного усилителя мощности *5*, электронного изодрома *6*, индикатора *7* (вольтметра) и исполнительного элемента *8* (силового блока), управляющего магнитным пускателем V. Узлы *3*, *4*, *5* и *6* образуют электронный блок. Выходное воздействие измерительной схемы направляется в магнитный усилитель *3*, куда поступает и сигнал изодрома.

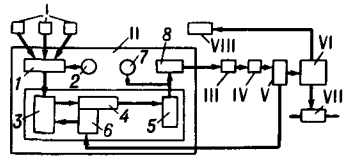


Рис. 25. Блок-схема регулятора типа ЭР: *1* — измерительная схема; *2* — задающий элемент; *3* — магнитный усилитель мощности; *4* и *5* — электронные усилители напряжения и мощности; *6* — электронный изодром; *7* — вольтметр; *8* — исполнительный элемент.

В магнитном усилителе эти воздействия суммируются и преобразуются в выходное напряжение переменного тока, направляемое в электронный усилитель напряжения *4*. Усиленное переменное напряжение поступает на сетки электронного усилителя мощности *5*, анодный ток к-рого управляет поляризованным реле пусковой обмотки магнитного пускателя V (через силовой блок *8*). При включении к.-л. пары контактов поляризованного реле включается гибкая обратная связь (изодром) *6*, состоящая из сопротивления и емкости, связанной через сопротивление утечки с сеткой триода лампы усилителя напряжения. Изменение напряжения на емкости изодрома вызывает изменение анодного тока лампы, в свою очередь влияющего на ток в изодромных обмотках магнитного усилителя. Когда воздействие изодромной обмотки магнитного усилителя компенсирует входное воздействие измерительного блока, поляризованное реле размыкается, магнитный пускатель выключается и перестановка регулирующего органа прекращается. После этого емкость начнет разряжаться через сопротивление, что нарушит равновесие магнитного усилителя и приведет к кратковременному вторичному включению магнитного пускателя и т. д., до достижения регулируемым параметром заданной величины (без статич. ошибки регулирования). Ток усилителя мощности поступает в исполнительный элемент (силовой блок) *8*, содержащий два магнитных усилителя для соответствующих контактов поляризованного реле. Переменный ток с магнитных усилителей поступает в катушки реверсивного магнитного пускателя, содержащего два сблокированных контактора трехфазного тока короткозамкнутого электродвигателя мощностью до 0,5 *квт*. Дополнительный контакт контактора служит для обратной связи. Выключатель автоматики III предназначен для отключения регулятора и перехода на дистанционное управление с помощью ключа IV. Дистанционный указатель VIII положения выходного вала редуктора исполнительного механизма работает по потенциометрич. схеме. Регулирующий орган VII присоединяется к выходному валу редуктора и может иметь самое разнообразное устройство (клапан, задвижка, реостат, поворотный трансформатор и т. д.). Основные технич. данные регулятора ЭР-III: входное сопротивление 1000±200 *ом*; потребляемая мощность 16 *ва*; зона нечувствительности ± (2—6 *мв*); время изодрома 1— 500 *сек*, время сервопривода 30—90 *сек*; минимальное сопротивление внешней нагрузки 160 *ом*.

Из комбинированных схем регуляторов непрямого действия широкое распространение приобрела электронно-пневматич. система. Примером может служить регулятор типа ЭРПР-2, предназначенный для регулирования малых расходов жидкостей и пригодный для регулирования любых параметров, преобразованных в перемещение сердечника дифференциальной индуктивной катушки.

Гидравлические регуляторы. Для автоматич. регулирования различных параметров

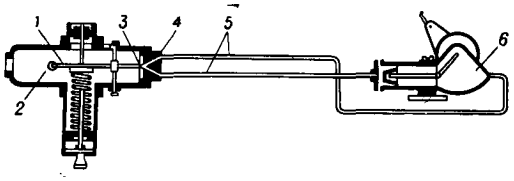


Рис. 26. Струйный серводвигатель: *1* — трубка; *2* — цапфа; *3* — приемные отверстия; *4* — каналы; *5* — соединительные трубки; *6* — цилиндр двигателя.

широко применяются регуляторы непрямого действия, использующие струйные серводвигатели.

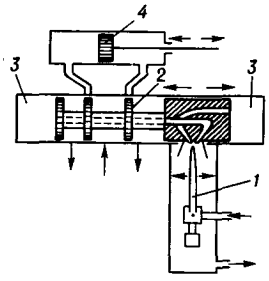


Рис. 27. Схема двухкаскадного усилителя: *1* — струйная трубка; *2* — золотник; *3* — торцовые камеры; *4* — рабочий поршень.

На рис. 26 приведена схема струйного серводвигателя; уравновешенная трубка *1* с соплом качается на полой цапфе *2*, через к-рую поступает жидкость, нагнетаемая насосом. Против сопла симметрично расположены два круглых приемных отверстия *3*, сообщающиеся посредством расширяющихся каналов *4* с трубками *5*, соединенными с обеими полостями рабочего цилиндра *6* гидродвигателя. При расположении сопла струйной трубки симметрично относительно приемных отверстий поступление в них жидкости и давления по обе стороны рабочего поршня будут одинаковыми. При смещении сопла давления в обеих полостях рабочего цилиндра будут различными, и перепад этих давлений, формирующий движущее усилие на рабочем поршне, функционально связан со смещением сопла.

В ряде случаев, при необходимости иметь коэфф. усиления в 10^3 и больше, пользуются двухкаскадными гидравлич. и пневматич. усилителями. Распространенная конструкция двухкаскадного гидравлич. серводвигателя приведена на рис. 27. Струйная трубка управляет перемещением золотника, в свою очередь управляющего рабочим поршнем. В зависимости от направления отклонения трубки создается избыточное давление в левой или правой торцовой камере,что приводит к смещению золотника соответственно вправо или влево. При установке нескольких исполнительных элементов с синхронным перемещением выходных звеньев устанавливаются гидравлич. синхронизаторы. Исполнительными элементами служат поршневые гидравлич. серводвигатели двух типов: проходные с поступательным движением и кривошипные с поворотным валиком.

На рис. 28 приведена схема струйного изодромного регулятора давления с 4 основными узлами: мембранной головкой со струйным усилителем I, изодрома II, исполнительного механизма III и маслонапорной установки (не показана на рисунке). Мембранная головка устроена след. образом. Эластичная мембрана *1* воспринимает регулируемое давление, прогибается пропорционально ему и стремится повернуть струйную трубку *2*. Повороту противодействует пружина *3*, к-рая воздействует на струйную трубку через подвешенный рычаг *4* и перемещающуюся опору *5*, укрепленную на винте *6* (этот механизм наз. угловым корректором). Угловой корректор позволяет настраивать струйный усилитель на различные коэфф. усиления, зависящие от уд. поворота струйной трубки, и на предельные значения давления на мембране. В зависимости от положения струйной трубки масло поступает в левую или правую полость исполнительного механизма и в правую или левую полость цилиндра изодрома,заставляя перемещаться влево или вправо поршень *7* изодрома.

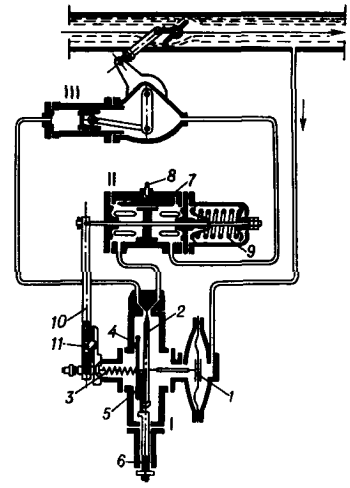


Рис. 28. Струйный изодромный регулятор давления: *1* — мембрана; *2* — трубка; *3* — пружина; *4* — рычаг; *5*—опора; *6* — винт; *7* — поршень; *8* — клапан; *9* — пружина изодрома; *10* — рычаг; *11* — ось качания.

Обе полости последнего сообщаются каналом с игольчатым клапаном *8* и образуют катаракт, жесткость и постоянная времени к-рого настраиваются этим клапаном. Пружина *9* изодрома (т. наз. нулевая пружина) деформируется при перемещении поршня *7* и стремится поставить его в равновесное положение после перемещения (при любом положении поршня исполнительного механизма). Шток поршня *7* связан рычагом *10* е механизмом натяжения пружины *3*, создавая отрицательную обратную связь. При повышении давления над мембраной струйная трубка, поворачиваясь против часовой стрелки, сжимает эту пружину; одновременно поршень *7* перемещается влево и увеличивает ее натяжение; это заставляет струйную трубку повернуться по часовой стрелке. Коэфф. обратной связи настраивается перемещением оси качания *11* рычага *10*. При закрытом клапане *8* поршень *7* перемещается пропорционально-синхронно с поршнем исполнительного механизма. Жесткость катаракта бесконечно велика, и регулятор работает как статич. с остаточной ошибкой, величина к-рой зависит от жесткости пружины *3* и положения оси качания *11*. Наоборот, при полном открытии клапана *8* поршень *7* перемещается мало, пружина *9* почти не деформируется, и обратная связь мало ощутима. При этом режим регулятора приближается к астатическому.

Пневматические регуляторы применяются в химич. пром-сти при регулировании темп-ры, уровня жидкости, давления, разрежения, расхода жидкостей и газов и др. параметров, вводимых в регулятор (непосредственно или после преобразования) в виде перемещений или давлений. Соответственно этому в регуляторах осуществляется компенсация перемещений (напр., в регуляторах типа 04) или давлений (напр., в приборах типа АУС — агрегатной унифицированной системы контроля и регулирования).

На рис. 29 приведена схема типового пневматич. изодромного регулирующего устройства 04. Настройка задающего элемента I производится поворотом рукоятки с установкой задающей стрелки *1*. Осью качания всей рычажной системы служит ось ролика *10*. При совпадении положений задающей стрелки *1* и пера система находится в равновесии. При несовпадении этих положений (т. е. при наличии рассогласования)

тяга *3* перемещает заслонку *5* воздушного сопла *11*. В зависимости от знака рассогласования заслонка приближается к соплу или отдаляется от него. Соответственно этому повышается или понижается давление воздуха в камере *12* сильфонов, поскольку проходное сечение дросселя *13* очень мало. При полностью открытом сопле *11* давление в камере *12* очень близко к атмосферному. При отходе заслонки от сопла *11* заслонка *15* уменьшает поступление воздуха в нижнюю камеру *16* через

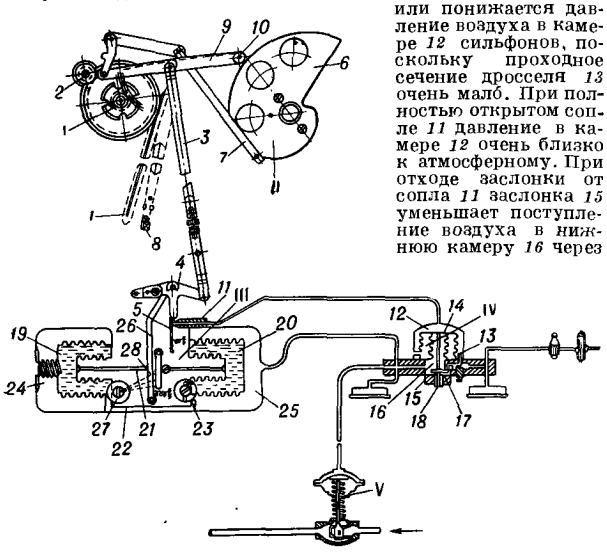


Рис. 29. Схема пневматического регулирующего устройства 04: I — задающий элемент; II — диск сигнала с пером; III — первый преобразователь-усилитель с изодромом; IV — второй усилитель; V — регулирующий орган; *1* — задающая стрелка; *2* — шестерня; *3* — тяга; *4* — трехплечий рычаг; *5*, *15* — заслонки; *6* — кулачок; *7*, *9*, *26* — рычаги; *8* — перо; *10* — ролик; *11*, *17*, *18* — сопла; *12*, *16*, *24*, *25* — камеры; *13* — дроссель; *14*, *19*, *20* — сильфоны; *21* — шток; *22* — переточная трубка; *23* — игольчатый клапан; *27* — винт; *28* — палец.

сопло *17* и увеличивает сечение для прохода воздуха в атмосферу через сопло *18*. При этом снижается давление в нижней камере *16*. Одновременно увеличивается проход регулирующего органа для регулирующей среды (напр., теплоносителя). Наоборот, при приближении заслонки *5* к соплу *11* давление в камере *12* возрастает, сильфоны *14* сожмутся, увеличат проход сопла *17* и уменьшат выход воздуха через сопло *18* в атмосферу. Давление в нижней камере *16* возрастает, и в регулирующем органе проход для регулирующей среды уменьшается. При необходимости обратного соотношения между положением заслонки *5* и регулирующим органом V тяга *3* связывается не с правым (как по схеме), а с левым плечом трехплечего рычага *4*. Изодром состоит из сильфонов *19* и *20*, заполненных лигроином. Их днища соединены штоком *21*, а полости — переточной трубкой *22* с регулирующим игольчатым клапаном *23*. Наружная камера *24* сильфона *19* соединена с атмосферой, а наружная камера *25* сильфона *20* соединена с нижней камерой *16*. Шток *21* связан рычагом *26* с трехплечим рычагом *4* заслонки *5* таким образом, что перемещение штока *21* изменяет положение оси качания рычага *4*. С увеличением давления в камере *16* возрастает давление в камере *25* — сильфон *20* сокращается и шток *21* перемещается влево. При этом рычаг *26* повернется вокруг нижней оси качания против часовой стрелки и передвинет влево ось качания рычага *4*, что вызовет падение давления в камерах *16* и *25*; при этом шток *21* переместится вправо и прикроет сопло *11*. Сбрасывание статич. ошибки регулирования производится посредством изодрома. Под действием разности давлений в камерах *25* и *24* лигроин из сильфона *19* начинает перетекать в сильфон *20* (или наоборот). При этом днища сильфонов перемещаются и передвигают шток *21* в направлении, противоположном предыдущему перемещению. Длительность перестановки штока *21* регулируется клапаном *23*. Если он полностью закрыт, то гибкая обратная связь отсутствует и устройство работает по схеме статич. регулятора с остаточной ошибкой регулирования. При полностью открытом клапане *23* сопротивление перетеканию лигроина ничтожно и устройство будет работать без обратной связи. Если передаточное отношение от кулачка *6* к заслонке *5* сделать таким, чтобы небольшое изменение регулируемого параметра вызвало большой отход заслонки *5* от сопла *11* (или, наоборот, их быстрое сближение), то функциональная связь между входным импульсом устройства и давлением воздуха в регулирующем органе фактически нарушится и устройство может работать с колебательным незатухающим процессом регулирования. Посредством профилированного кулачка, вращающегося от синхронного электродвигателя (через редуктор) и перемещающего задающий элемент, можно создать программное регулирование.

Пневматич. регуляторы типа АУС обладают весьма существенными достоинствами и поэтому особенно широко применяются в химической пром-сти. Они предназначены для автоматич. непрерывного измерения, записи, суммирования (интегрирования), сигнализации и регулирования величины любых параметров, преобразованных в давление воздуха, функционально связанное с их величиной. Это давление должно находиться в диапазоне 0,2—1,0 *кг/см*^{2}. Регулятор состоит из отдельных унифицированных блоков и может работать в любом режиме: статическом (настройка неравномерности в пределах 10—250%), астатическом, простом и изодромном. Регулятор позволяет производить стабилизирующее, программное, следящее регулирование одного параметра, а также связанное регулирование двух параметров. Питание блоков регулятора осуществляется очищенным от пыли, масла и влаги сжатым воздухом давлением

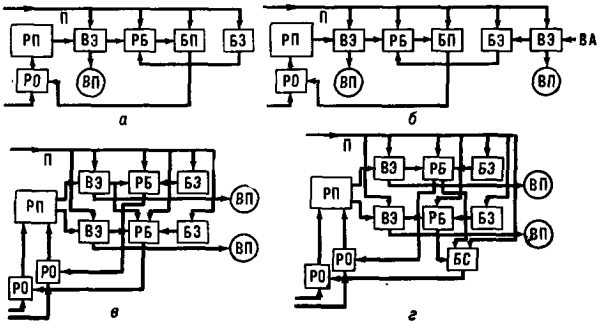


Рис. 30. Схемы компоновки блоков АУС для различных схем автоматического регулирования: *а* — регулирование одного параметра с предварением; *б* — следящее регулирование одного параметра; *в*, *г* — связанное регулирование. РП — регулируемый процесс; ВЭ — воспринимающий элемент; РО — регулирующий орган; РБ — регулирующий блок; ВП — вторичный прибор; БЭ — блок дистанционного задатчика; БП — блок предварения; БС — блок сравнения; П — линия питания воздухом; ВА — ведущий аргумент.

1,2—1,4 *кг/см*^{2}; регулятор (кроме блоков с синхронными электродвигателями) может устанавливаться в пожаро- и взрывоопасных помещениях с темп-рой воздуха 10—50°. Все пневматич. блоки выполнены в виде цилиндров диаметром 70 *мм*, набираемых из цилиндрич. шайб, которые отделены друг от друга гибкими резиновыми мембранами. Полости, ограниченные мембранами, образуют внутри блока пневматич. камеры.

На рис. 30, *а* и *б* приведены схемы соединения блоков АУС: первая для автоматич. регулирования одного параметра с предварением, вторая — для автоматич. следящего регулирования. На рис. 30, *в* приведена схема связанного автоматич. регулирования двух параметров с односторонней взаимосвязью регуляторов. Отклонение одного параметра воздействует на один регулирующий орган, а отклонение другого — на оба органа. На рис. 30, *г* показана схема связанного регулирования двух параметров, отличающаяся тем, что одностороннее воздействие на один регулирующий орган накладывается после регулирующих блоков посредством блока сравнения, отрабатывающего давление воздуха, пропорциональное разности вводимых давлений (рассогласованию).

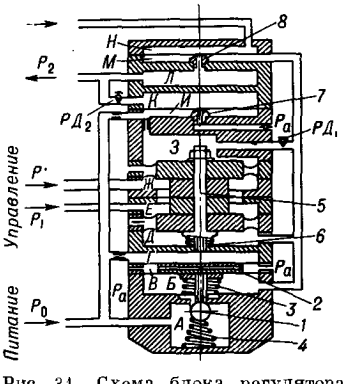


Рис. 31. Схема блока регулятора типа 4РБ-32А: *1* — шарик; *2* — шток-сопло; *3*, *4* — пружины; *5* — шток; *6*, *7*, *8* — сопла. Давления: P_0 — питания; P' — задающего элемента; P_1 — воспринимающего элемента; P_2 — на выходе; P_a — атмосферное.

Схема блока регулятора приведена на рис. 31. В нем имеются 13 камер (*А* — *Н*), образующих: секцию усилителя (ка-

меры *А* — *Д*), секцию сравнения (камеры *Е* и *Ж*), секцию статич. обратной связи (камера *З*), секцию изодрома (камеры *И* и *К*) и секцию отключающего реле (камеры *М* и *Н*). Воздух поступает в камеру *А* непосредственно и в камеры *Г* и *И* — через постоянные дроссели. Камера *А* отделена от камеры *Б* шариковым клапаном *1*; выход воздуха усилителя осуществляется из камеры *Б* в *М*, причем линии обратных связей сообщают камеру *Д* (непосредственно) и камеру *З* (через регулируемый дроссель $РД_1$) с выходной линией из камеры *Б*, а камеру *К* (через регулируемый дроссель $РД_2$) с выходом из камеры *Л*; между камерами *З* и *И* установлен еще один постоянный дроссель. Шариком *1* управляет висящий на мембранах, разделяющих камеры *Б*, *В* и *Г*, шток-сопло *2* с внутренним каналом. Камера *В* постоянно сообщается с атмосферой, вследствие чего усилие на штоке *2* формируется давлением в камерах *Б* и *Г*.

Схема блока предварения (БП-28В) приведена на рис. 32. Камеры *А* — *Г* представляют собой усилитель рассмотренного выше типа; камеры *Е* и *Ж* — секцию предварения, камеры *Д* и *З* — секции обратных связей (камера *З* — положительной, а камера *Д* — отрицательной).

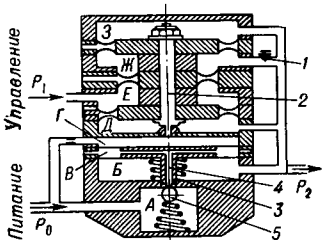


Рис. 32. Схема блока предварения типа БП-28В: *1* — регулируемый дроссель; *2* — шток; *3* — сопло; *4* — шток-сопло; *5* — шарик. Давления: P_0 — питания; P_1 — воспринимающего элемента; P_2 — на выходе.

Пневматич. система АУС может блокироваться с электронной агрегатной унифицированной системой (ЭАУС) в единую пневмоэлектрич. систему. Система ЭАУС построена по токовой системе; выходные сигналы всех элементов плавно изменяются в пределах 0,5—5 *ма*. Соответствующие преобразователи преобразуют электрический сигнал в пневматический и, наоборот, пневматический в электрический.

В последние годы начало успешно применяться новое направление пневмогидроавтоматики — струйная техника, использующая т. н. проточные элементы (приборы). Они не содержат подвижных механич. деталей и используют динамич. свойства течений жидкостей, воздуха (чаще всего) и других газов. Для химич. пром-сти особое значение имеет струйная техника, применяющая в качестве рабочей среды воздух или другие газы и называемая пневмоникой. Основными достоинствами таких устройств являются: высокое быстродействие (в сотни и тысячи раз большее, чем обычных пневматич. блоков), коррозионная стойкость и термостойкость (при надлежащем выборе конструкционных материалов), устойчивость по отношению к радиации, миниатюрность, дешевизна и износоустойчивость (из-за отсутствия движущихся деталей). Кроме того, устройства пневмоники очень мало энергоемки (они потребляют небольшие объемы газов с ничтожным избыточным давлением — порядка сотых или даже тысячных атмосферы; потребление мощности одним элементом — сотые или тысячные ватта). Важнейшими элементами пневмоники являются пневматич. струйные элементы, дроссели, камеры,

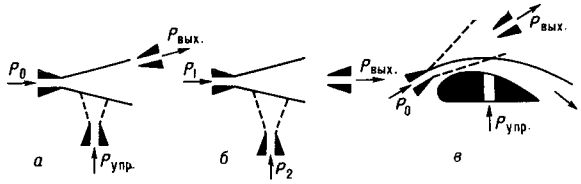


Рис. 33. Схемы струйных элементов: *а* — усилительного; *б* — сравнивающего; *в* — релейного.

эжекторы. Наиболее разнообразны струйные элементы, в к-рых осуществляются операции усиления, сравнения и запоминания сигналов (а также нек-рые логические операции). Простейшая схема струйного усилителя показана на рис. 33, *а*. Здесь управляющая струя воздуха с давлением $P_{упр.}$ отклоняет струю поступающего воздуха с давлением P_0. Давление $P_{вых.}$ выходящего воздуха функционально связано с давлением $P_{упр.}$, причем крутизна характеристики $P_{вых.}(P_{упр.})$ увеличивается при последовательном соединении нескольких усилителей. На рис. 33, *б* показана схема струйного элемента сравнения; давление $P_{вых.}$ выходящего воздуха равно разности давлений P_1 и P_2 двух струй поступающего воздуха. Струйные элементы могут иметь не только плавное, но и дискретное (релейное) действие. Для этого используется эффект отрыва пограничного слоя воздуха, обтекающего криволинейную профилированную стенку, при некотором значении давления $P_{упр.}$ управляющего воздуха (рис. 33, *в*). При этом скачком меняется давление $P_{вых.}$ выходящего воздуха.

Надежность САР — способность бесперебойно и с надлежащей точностью выполнять заданные функции, являющаяся важнейшей характеристикой САР. Для оценки надежности работы вводится понятие «отказа», т. е. такой неисправности, без устранения которой САР не может выполнять заданные функции. При этом различают частичные отказы, приводящие к нарушению части функций устройства, и полные отказы, когда прекращается выполнение всех функций (или начинается так называемая ложная работа). С точки зрения причин возникновения, отказы делятся на внезапные (грубые) и постепенные (негрубые, износовые). Внезапные отказы возникают из-за резких изменений условий эксплуатации (перегрев, перегрузка, сотрясения, вибрации и т. п.), а также производственных и монтажных дефектов деталей, их сопряжений и коммуникаций. Постепенные отказы обычно связаны с износом, усталостью и старением отдельных деталей устройства.

САР могут работать непрерывно или же по мере надобности. Для режима непрерывной работы характерным показателем является средняя наработка на отказ T, равная среднему времени безотказной работы системы между двумя смежными отказами. Величина, обратная T, наз. интенсивностью отказов λ. Для спорадич. режима наиболее характерным критерием является средняя частота отказов λ, равная частному от деления среднего числа отказов на время нормальной эксплуатации системы. Величина $T = \lambda^{-1}$ тоже наз. средней наработкой на отказ. Величина λ зависит от времени эксплуатации или испытаний. Важной характеристикой является коэффициент $K_р$ ремонтопригодности системы, равный отношению времени простоя устройства (после отказов или для планово-предупредительных ремонтов) к общей длительности нормальной эксплуатации или отношению средней длительности простоя к средней наработке на отказ. Количественным критерием надежности служит вероятность безотказной работы в течение периода нормальной эксплуатации.

Надежность САР может быть рассчитана, исходя из значений надежности отдельных ее элементов. При этом различают последовательное (схема и — и), параллельное (схема или — или) и смешанное соединения. При последовательном соединении элементов нарушение работоспособности любого из них приводит к отказу всей системы. При параллельном (резервном) соединении элементов отказ системы происходит лишь при одновременном отказе всех элементов.

Путем параллельного соединения элементов можно создать надежную САР при использовании ненадежных элементов.

Этот метод повышения надежности систем наз. резервированием. Последнее возможно как общее (системы в целом), так и раздельное (по элементам и узлам). При этом практикуется резервирование постоянное или замещением. В первом случае резервные элементы

находятся в работе параллельно с основными и при отказе последних заменяют их без перерыва в работе. Недостатком этого вида резервирования, неизбежного в случае недопустимой остановки автоматической системы, является неизбежный износ резервных элементов. При резервировании замещением резервный элемент при нормальной работе основного находится в нерабочем состоянии и включается в работу лишь при отказе основного элемента.

Лит.: Айзерман М. А., Лекции по теории автоматического регулирования, 2 изд., М., 1958; Бройдо Н. Ф., Приборы пневматической унифицированной системы в схемах автоматизации, М.—Л., 1963; Воронов А. А., Элементы теории автоматического регулирования, 2 изд., М., 1954; Дудников Е. Г., Основы автоматического регулирования тепловых процессов, М.—Л., 1956; Круг Е. К., Минина О. М., Электрические регуляторы промышленной автоматики, М.—Л., 1962; Кэмпбелл Д. П., Динамика процессов химической технологии, пер. с англ., М., 1962; Лернер А. Я., Введение в теорию автоматического регулирования, М., 1958; Майзель М. М., Основы автоматики и автоматизации производственных процессов, М., 1964; Миронов К. А., Шипетин Л. И., Автоматические регуляторы, М., 1961; Ордынцев В. М., Шендлер Ю. И., Автоматическое регулирование и автоматические регуляторы технологических процессов, М., 1960; Ротач В. Я., Расчет настройки промышленных систем регулирования, М.—Л., 1961; Основы автоматического регулирования, под ред. В. В. Солодовникова, т. 1—3, М., 1954—63; Солодовников В. В., Введение в статистическую динамику систем автоматического управления, М.—Л., 1952; Справочные материалы по расчету типовых систем автоматического регулирования технологических процессов, вып. 3, М., 1959; Стефани Е. П., Основы расчета настройки регуляторов теплоэнергетических процессов, М.—Л., 1960; Фельдбаум А. А., Электрические системы автоматического регулирования, 2 изд., М., 1957; Цыпкин Я. З., Теория релейных систем автоматического регулирования, М., 1955; Труды I Международного Конгресса Международной федерации по автоматическому управлению, М., 1961. *М. М. Майзель.*

РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ — см. *Растворы.*

РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ — физиологически активные для растений соединения, к-рые способны вызывать те или иные изменения в росте и развитии растений. К Р. р. р. относятся *десиканты*, *дефолианты*, ингибиторы и стимуляторы роста растений (см. *Гиббереллины*, *Гетероауксин*). В нек-рых случаях к Р. р. р. могут быть отнесены и *гербициды*, которые в больших концентрациях убивают растения, а в малых могут стимулировать отдельные процессы в растениях или вызвать изменение формы растений.

Лит.: Регуляторы роста растений в сельском хозяйстве, пер. с англ., М., 1958; Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962; Баскаков Ю. А., Мельников Н. Н., Химические средства задержки прорастания клубне- и корнеплодов при длительном хранении, М., 1958; Регуляторы роста растений, Воронеж, 1964. *Н. Н. Мельников.*

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ — см. *Редкие элементы.*

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ — условное название большой группы (ок. 45) элементов, включающей: Li, Rb, Cs, Be, Ra, Ga, In, Tl, Ge, V, Nb, Ta, Se, Te, Po, Mo, W, Re, Sc, Y, La и 14 лантанидов, Ac, Th, Pa, *U* и *инертные газы*. Р. э. наз. элементы, относительно новые в технике или еще мало используемые и освоенные. Термин появился в литературе примерно в 20-х гг. 20 в. Большая часть перечисленных элементов относится к металлам, поэтому часто термин «редкие элементы» заменяют термином «редкие металлы». Среди причин сравнительно позднего открытия, изучения и технич. освоения Р. э. следует ометить: 1) малую распространенность, а зачастую и рассеянность в земной коре большинства Р. э.; 2) технологич трудности извлечения из сырья и получения в чистом виде ряда Р. э., связанные с их высокой химич. активностью.

Одной из часто встречающихся ошибок является отождествление понятия «Р. э.» с понятием о малой распространенности их в земной коре (т. е. редкости в геохимич. отношении). Большинство Р. э. действительно мало распространены в природе, однако многие из них значительно более распространены, чем давно освоенные в промышленности элементы. Примерами служат титан — девятый элемент по распространенности, или Zr, V, Li, к-рые содержатся в земной коре в бо́льших количествах, чем такие «старые» в технике металлы, как Pb, Sn, Hg, Sb (см. *Геохимия*). Помимо среднего содержания элемента в земной коре, нужно учитывать и степень его рассеянности. Напр., содержание Ge, Ga в земной коре больше, чем Sb, Ag, Bi, а In и Tl больше, чем Hg и Au. Однако Ga, In, Tl, Ge характеризуются рассеянностью в земной коре. Весьма ограниченная способность этих элементов к образованию собственных минералов и отсутствие конц. скоплений задержали открытие этих элементов, а также создали затруднения в развитии экономичной технологии их извлечения.

Особенно быстрое развитие производство Р. э. получило в последние 20 лет — после 2-й мировой войны. Оно обусловлено разнообразием требований к физико-химическим свойствам материалов, предъявляемых техникой, особенно новыми ее отраслями: скоростной авиацией и ракетостроением, электроникой, атомной энергетикой и др. Так, напр., потребность в легких жаропрочных сплавах для авиации вызвала освоение в крупных масштабах производства титана — металла, к-рый до 1950 был редкостью даже в лабораториях; в связи с быстрым развитием полупроводниковой электроники возникло производство чистейшего германия; атомная пром-сть потребовала организации крупных производств урана, тория, а также циркония, бериллия, лития и др. редких металлов. Важнейшее значение имеют редкие металлы для производства специальных сталей, сверхтвердых, жаропрочных и коррозионноустойчивых сплавов, материалов электровакуумной и осветительной техники. Естественно, что по мере развития производства и потребления Р. э. термин «редкие металлы» утрачивает свое первоначальное значение, т. к. многие из них становятся распространенными металлами современной техники.

На основании близости физико-химич. свойств, сходства методов извлечения из сырья и технологии производства и по нек-рым другим признакам удобна технич. классификация редких металлов, приведенная в табл.:

Техническая классификация редких металлов

Группы периодической системы	Элементы	Группа редких металлов по технич. классификации
I II	Литий, рубидий, цезий Бериллий	Легкие
IV V VI VII	Титан, цирконий (гафний) * Ванадий, ниобий, тантал Молибден, вольфрам (Рений) *	Тугоплавкие
III IV VI VII	Галлий, индий, талий Германий (гафний) Селен **, теллур ** (Рений)	Рассеянные
III	Скандий, иттрий, лантан и лантаниды (14 элементов от церия до лютеция)	Редкоземельные
I II III	Франций Радий Актиний и актиниды (торий, протактиний, уран и т. д.)	Радиоактивные

* Гафний и рений могут быть отнесены как к группе тугоплавких, так и к группе рассеянных Р. э.

** Селен и теллур, включенные в данную таблицу, по своим свойствам должны быть отнесены к неметаллам.

Легкие и редкие металлы обладают малой плотностью (от Li 0,53 до Cs 1,87), химически весьма активны, образуют весьма прочные соединения; поэтому эти металлы получают либо электролизом расплавленных солей, либо металлотермич. восстановлением. По перечисленным признакам они близки к легким цветным металлам (Al, Mg, Ca, Na).

Тугоплавкие редкие металлы относятся к числу переходных металлов IV, V, VI и VII групп периодич. системы с недостроенными электронными *d*-уровнями. Эта особенность строения атомов переходных металлов вызывает участие в межатомных связях не только наружных *s*-электронов, но и *d*-электронов незаполненного уровня, что приводит к высоким силам межатомного сцепления в кристаллах, а также обусловливает их переменные химич. валентности. Сильные межатомные связи проявляются, в частности, в высоких темп-рах плавления металлов (от 1660° для Ti до 3410° для W — самого тугоплавкого из всех металлов). Благодаря указанным особенностям переходные элементы образуют многочисленные и многообразные химич. соединения с другими элементами, а также различные интерметаллиды и твердые р-ры с другими металлами, что позволяет создать разнообразные ценные сплавы.

Тугоплавкие металлы образуют весьма твердые, тугоплавкие и химически устойчивые соединения с рядом неметаллов с малыми атомными радиусами (C, N, B, Si) типа металлоподобных фаз внедрения и близких к ним (карбиды, нитриды, бориды, силициды). Близость свойств тугоплавких металлов определяет общность ряда областей их применения: в виде чистых металлов в электронной технике и в электротехнике (тела накала, электронноэмиссионные катоды и т. д.); как основа жаропрочных и коррозионностойких сплавов; в виде тугоплавких твердых карбидов в составе твердых или особожаропрочных сплавов; в легирующих добавках к сталям. Все более широкое применение находят прецизионные сплавы на основе тугоплавких металлов, легирование к-рых, иногда небольшими количествами других элементов, существенно улучшает их свойства.

Рассеянные редкие металлы объединены по признаку рассеяния их в земной коре. Обычно рассеянные элементы находятся в виде изоморфной примеси в решетках других минералов и извлекаются попутно из отходов металлургич. и химич. производств других элементов: напр., Ga — из отходов алюминиевого производства, In — из отходов производства цинка и свинца, Tl — из пылей обжига различных сульфидных концентратов, Ge — из отходов цинкового и медного производств, а также отходов переработки углей, Re — из полупродуктов молибденового производства, Hf извлекают попутно в производстве циркония. Рассеянные элементы Se и Te, встречающиеся как примеси в различных природных сульфидах, извлекаются либо из отходов сернокислотного производства, либо при металлургич. переработке сульфидных рудных концентратов цветных металлов (см. *Рассеянные элементы*).

Редкоземельные металлы объединяют лантан и следующие за ним элементы от Ce № 58 до Lu № 71 — *лантаниды*, а также иттрий и скандий, расположенные в той же III гр. периодич. системы. Сходное строение наружных электронных оболочек их атомов обусловливает близость их химич. свойств и их совместное нахождение в природных минералах. Получают редкоземельные металлы большей частью электролизом расплавленных солей или металлотермич. методами. Близость химич. свойств лантанидов позволяет на первых стадиях переработки сырья выделить их в форме смеси окислов. Разделение лантанидов требует сложных и прецизионных технологич. процессов (многократные кристаллизации солей, ионообменные процессы, экстракция органич. растворителями и т. п.). За последние годы развиваются исследования свойств индивидуальных редкоземельных элементов, что обещает расширить области их применения.

Радиоактивные металлы (природные — Fr, Ra, Po, Ac, Th, Pa, U и искусственно получаемые в атомных реакторах — Pu, Np и др.) приобрели за последние годы важнейшее значение в связи с использованием атомной энергии. Большие исследования ведутся также по изучению свойств и изысканию областей применения заурановых элементов. Радиоактивность рассматриваемых элементов создает свою специфику и затруднения в технологии их извлечения и разделения. Природным радиоактивным металлам в сырье часто сопутствуют редкоземельные металлы (см. *Радиоактивные элементы*, *Радиоактивность в природе*).

Особенности технологии извлечения и производства редких металлов связаны с характером сырья и высокими требованиями, предъявляемыми к чистоте, а иногда и к физич. структуре продукции промышленности редких металлов.

1. Сырье как природное, так и в форме отходов других производств содержит редкие металлы большей частью в малых концентрациях. Напр., вольфрамовые руды, считающиеся среди руд редких металлов одними из наиболее богатых, содержат от 0,2 до 1% W, молибденовые руды — от 0,1% до 1% Mo, ванадиевые — от 0,1 до 0,5% V. Еще более бедны танталониобиевые руды. Рассеянные редкие металлы, как сказано, встречаются в весьма малых концентрациях в промышленных отходах. В связи с низкой концентрацией редких металлов в сырье особое значение приобретает обогащение руд. Обычные (гравитационные, флотационные и др.) методы обогащения часто сочетаются с гидрометаллургич. обработкой сырья различными реагентами, с окислительным, восстановительным или хлорирующим обжигом, плавкой и т. п. (см. *Обогащение полезных ископаемых*).

2. Не только рассеянные, но и те редкие металлы, к-рые обладают собственными минералами и рудами, часто встречаются в сочетании друг с другом и с другими металлами (напр., вольфрамо-молибденовые руды, тантало-ниобиево-титановые руды, часто содержащие и редкие земли; железо-ванадиевые, медно-молибденовые, вольфрамо-оловянные, урано-ванадиевые, ториево-редкоземельные, литиево-цезиевые руды и т. д.). Эти обстоятельства усложняют технологию переработки сырья, требуя сочетания многообразных пирометаллургич. и гидрометаллургич. процессов для разделения и комплексного использования всех ценных составляющих сырья.

3. Природные соединения и соединения редких металлов в промышленных отходах обладают большей частью высокой химич. прочностью, что затрудняет их переработку и выделение из них чистых редких металлов.

4. К подавляющей части продукции редких металлов (как в форме товарных соединений, так и в форме металлов, лигатур, сплавов) предъявляются весьма высокие требования в отношении химич. чистоты. Это требует применения усложненной технологии для очистки промежуточных соединений редких металлов и для их выделения в форме особо чистой металлич. продукции. Перечисленные обстоятельства приводят к тому, что в большинстве случаев технология извлечения и производства редких металлов имеет многостадийный характер. Вскрытие сырья требует разнообразных пирометаллургич. или гидрометаллургич. процессов (см. *Пирометаллургия*, *Гидрометаллур-*

гия); затем следует ряд химич. операций по разделению элементов и по выделению чистых соединений данного металла или металлов (см. *Рафинирование металлов*), завершается технология рядом процессов по получению из чистых соединений чистых металлов или их лигатур и сплавов.

Относительно высокая стоимость исходных рудных концентратов (связанная со сложностью добычи и обогащения бедного сырья) требует особенно тщательного подхода к решению задачи высокого извлечения редкого металла из сырья в готовую продукцию, что усложняется многостадийностью технологии. Указанные особенности технологии редких металлов вызывают потребность в разработке прецизионных и одновременно экономичных производственных методов, в сокращении технологич. схем, в применении наиболее эффективных и дешевых методов извлечения и очистки с использованием новейших достижений химии и металлургии: процессов ионообменной и экстракционной очистки и разделения, хлорирования, возгонки, дисцилляции, ректификации.

В последней стадии технологии — получения металлов, лигатур и сплавов, учитывая высокие требования к чистоте конечной продукции, а также большое разнообразие свойств редких металлов и их исходных соединений, применяются в различных случаях многочисленные и разнообразные прецизионные металлургич. процессы: высокотемпературные процессы восстановления газами, углеродом, другими металлами (см. *Металлотермия*); *термическая диссоциация* соединений; электролитич. процессы как в водных, так и в расплавленных средах; вакуум-термич. процессы, вакуумная, дуговая, электроннолучевая, зонная плавка, иногда дистилляция металлов; высокотемпературное спекание порошков тугоплавких металлов, а в случае повышенных требований к чистоте тугоплавких металлов и их сплавов (в особенности по газовым и легко летучим примесям) или для получения крупных заготовок применяется их переплавка в высоком вакууме.

Свойства, методы получения, области применения отдельных редких металлов, их соединений, сплавов— описаны в соответствующих статьях (см. *Актиниды*, *Берилий*, *Ванадий*, *Вольфрам* и т. д.).

Лит.: Башилов И. Я., Введение в технологию редких элементов, М.—Л., 1932; Морозова О. Н., Химия редких элементов, М., 1938; Hopkins B. S., Chemistry of the rare elements,[Chicago],1923; Меерсон Г.А., Зеликман А.Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Сонгина О. А., Редкие металлы, 3 изд., М., 1964; Rare metals handbook, ed. by C. A. Hampel, 2 ed., L., 1961; Филянд М. А., Семенова Е. И., Свойства редких элементов, 2 изд., М.,1964; Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В., Металлургия редких металлов, М., 1964. *Г.А.Меерсон, А.Н.Зеликман.*

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ — расположенные в III гр. периодич. системы Менделеева элементы: лантан (п. н. 57) и следующие за ним 14 элементов — лантанидов (п. н. 58—71), а также иттрий и скандий (последний, однако, не всегда относят к Р. э.). Лантаниды из-за своеобразного строения их атомов и особой близости химич. свойств выделены в периодич. системе в отдельный ряд. Р. э. разделены на две подгруппы: цериевую, куда относятся La, Ce, Pr, Nd и Sm, и иттриевую, в к-рую входят Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb и Lu. См. *Лантаниды*, *Иттрий*, *Скандий*.

РЕДУКТАЗЫ — см. *Оксидоредуктазы*.

РЕДУКТОМЕТРИЯ — метод *титриметрического анализа*, где в качестве стандартного титрованного р-ра (СТР) применяют восстановители. Р-ры восстановителей требуют особых условий хранения и применения, т. к. они окисляются на воздухе, в результате чего нормальность р-ра уменьшается. Поэтому Р. применяют обычно только при выполнении многих однотипных анализов. Точку эквивалентности устанавливают с помощью цветных окислительно-восстановительных индикаторов или нек-рых специфич. реактивов, или потенциометрически.

Для хранения СТР восстановителей применяют различные типы устройств, где склянка с запасным СТР соединена непосредственно с бюреткой и во всех частях прибора р-ры находятся в атмосфере инертного газа — двуокиси углерода или азота. Для точных анализов часто необходимо наполнять инертным газом сосуд для титрования, а также освобождать воду от растворенного в ней кислорода, в к-рой готовится испытуемый р-р. Из-за быстрого окисления на воздухе многих сильных восстановителей СТР обычно готовят непосредственно перед работой. Для этого пользуются различными восстановителями, как металлич. цинк, амальгама кадмия и др.; часто применяют также электролитич. восстановление. В нек-рых случаях целесообразно применение восстановительных бюреток. Для этой цели в нижнюю часть бюретки помещают мелкозернистый металл, напр. цинк или кадмий, лучше амальгамированный. Если в такую бюретку налить, напр., р-р соли четырехвалентного титана, то последний, проходя через слой зерненого металла,восстанавливается и из бюретки вытекает р-р трехвалентного титана. Нек-рые СТР восстановителей довольно хорошо сохраняются на воздухе; однако они являются обычно слабыми восстановителями, поэтому возможности их применения ограничены.

Из различных методов Р. наиболее широко известно применение р-ров трехвалентного титана (подробнее см. *Титанометрия*); из др. методов Р. наиболее важное значение имеет титрование солями двухвалентного хрома. Последний является одним из наиболее сильных восстановителей ($E_0 = -0{,}4$ *в*; здесь и далее E_0 приводится для реакций типа $Cr^{2+} - e \rightleftarrows Cr^{3+}$). Поэтому с помощью СТР хрома (II) можно выполнить много различных определений. Однако это же свойство обусловливает практич. трудности применения, т. к. СТР хрома (II) очень быстро окисляется; даже в атмосфере инертного газа хром (II) постепенно выделяет водород из воды, окисляясь при этом до трехвалентного. Несколько более устойчив р-р ацетата хрома (II). Другая трудность применения (II) обусловлена его окраской, а также окраской продукта реакции — трехвалентного хрома. В связи с этим применение цветных индикаторов затруднено и конечную точку устанавливают потенциометрически.

Из менее распространенных СТР можно назвать след.:

Титрование солями двухвалентного железа. Р-ры довольно хорошо устойчивы на воздухе, индикатор — дифениламин (в присутствии фосфорной к-ты) и др. Метод применяют для титрования хромата, для определения марганца, после предварительного окисления его до перманганата и др. Однако восстановительная способность закисного железа довольно слаба ($E_0 = +0{,}77$ *в*), поэтому возможности применения его ограничены. Эти возможности расширяются, если пользуются средой фосфорной к-ты (11—13 мол). В этом случае окисное железо связывается в фосфатный комплекс и потенциал значительно понижается.

Титрование солями двухвалентного олова ($E_0 = +0{,}15$ *в*) и солями двухвалентного ванадия ($E_0 = -0{,}2$ *в*) применяют для определения железа (III), хромата и др. Р-ры мало устойчивы на воздухе. Ванадий, кроме того, образует неск. ступеней окисления, поэтому целесообразнее применять его только при потенциометрич. определении точки конца титрования.

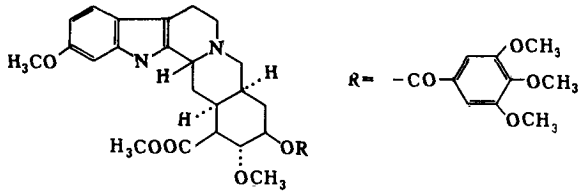
Титрование солями закисной ртути. Восстановительная способность довольно мала ($E_0 = +0{,}92$ *в*), поэтому р-р применим как восстановитель лишь в присутствии комплексующих агентов, связывающих окисную ртуть (см. *Меркуриметрия*).

Из органич. восстановителей описано применение ряда производных гидразина, а также аскорбиновой к-ты (см. *Аскорбинометрия*).

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. Б., Количественный анализ, 2 изд., М.,1962; Кольтгоф И. М. [и др.], Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961; Сырокомский В. С., Клименко Ю. В., Ванадатометрия, Свердловск — М., 1950; Тараян В., Меркуроредуктометрия, Ереван, 1958. *А. К. Бабко.*

РЕЗЕРПИН $C_{33}H_{40}O_9N_2$, мол. в 608,699 — алкалоид кустарника раувольфии змеиной (Rauwolfia serpentina) сем. Apocynaceae, произрастающего в южной и юго-восточной Азии. Р. выделен также из других видов Rauwolfia. Р. — белые кристаллы; т. пл. 284—285°; $[\alpha]_D = -118°$ (хлороформ); растворим в органич. растворителях, нерастворим в воде; образует соли с одним эквивалентом к-ты. Производные: хлоргидрат, т. пл. 224°; нитрат, т. пл. 235°; перхлорат,

т. пл. 238—239°; оксалат, т. пл. 206°; пикрат, т. пл. 183—186°.



Р.— сложный эфир, при щелочном гидролизе распадается на 3, 4, 5-триметоксибензойную и резерпиновую к-ты. Циклич. углеродный скелет Р. тот же, что и у *иохимбина*. Строение Р. подтверждено синтезом метилового эфира резерпиновой к-ты (Вудворд, 1956), из к-рой еще ранее был синтезирован Р. Многочисленные варианты этого синтеза легли в основу синтетич. способа получения Р.

Известен ряд других индольных алкалоидов, близких по строению и свойствам к Р.: дезерпидин (канесцин), раунесцин, изораунесцин, изорезерпин, ресциннамин и др.

Р. широко применяют в медицине как нейроплегич. средство. Вызывает общее успокоение, действуя на центральную нервную систему. Понижает артериальное давление. Механизм физиологич. действия Р., вероятно, связан с конкурентным вытеснением серотонина. Используют Р. для лечения гипертонии, а также при нервно-психич. заболеваниях. Высшая разовая доза — 1 *мг*, высшая суточная доза — 5 *мг*. Противоядие при отравлении Р.— холинолитич. вещества.

Лит.: Boit H. G., Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1961; Дайсон Г., Мей П., Химия синтетических лекарственных веществ, пер. с англ., под ред. М. Л. Беленького, М., 1964, с. 307—309. *А. Е. Васильев.*

РЕЗИНА — продукт *вулканизации* каучука, способный к большим (до 1000%) обратимым высокоэластич. деформациям. Основными компонентами резиновой смеси, подвергаемой вулканизации, являются: 1) натуральный или синтетические каучуки; 2) вулканизующие агенты; 3) ускорители вулканизации; 4) активаторы ускорителей вулканизации; 5) *наполнители*; 6) диспергаторы; 7) мягчители; 8) *противостарители*; 9) *противоутомители*; 10) антиозонанты; 11) красители.

Выбор типа и содержания ингредиентов определяется назначением Р., условиями ее работы. Простейший рецепт может содержать 5—6 ингредиентов. Наиболее сложные рецепты Р., применяемой в производстве шин, транспортерных лент, рукавов, содержат 15—20 ингредиентов. Ингредиенты вводят в каучук большей частью на вальцах или в смесителях, а в ряде случаев добавляют в водную дисперсию (латекс) или в растворы каучука. Если исходный каучук очень жесткий, его перед смешением с ингредиентами подвергают специальной обработке (пластицируют) для уменьшения среднего мол. веса. Вулканизуют Р., как правило, в формах или автоклаве под давлением при 140—180°.

Р. делят обычно на следующие основные группы: 1) Р. общего назначения, предназначенная для эксплуатации при темп-рах от —50° до +150° (шины, обувь, покрытия полов, транспортерные ленты, ремни, прокладки, уплотнители, амортизаторы, бытовые изделия массового применения и т. п.). 2) Теплостойкая Р., предназначенная для длительной эксплуатации при темп-рах выше 150° (детали машин, электродвигателей, самолетов). 3) Морозостойкая Р., предназначенная для длительной эксплуатации при темп-рах ниже —50°, т. е. в условиях Крайнего Севера, в Антарктиде или на больших высотах. 4) Маслобензостойкая Р., предназначенная для длительной эксплуатации в контакте с бензином, керосином, нефтью, маслами, различными углеводородами и т. п. (шланги, уплотнители, различные резервуары и др.). 5) Р., стойкая к действию различных агрессивных сред; используется для производства изделий, контактирующих с к-тами, щелочами, различными солями, паром, озоном, различными специфическими растворителями, водой и т. п. 6) Газонаполненная Р. (см. *Резина пористая*). 7) Р., стойкая к действию радиации; применяется для изготовления деталей рентгеновских аппаратов, защитной одежды для лиц, работающих с радиоактивными изотопами. 8) Диэлектрическая Р.; имеет малые диэлектрич. потери и большое электросопротивление; применяется в основном для изоляции различных кабелей.

Основным материалом, определяющим свойства Р., является каучук. Содержание его в Р. может составлять 10—98%. Свойства каучуков общего и специального назначения и Р. на их основе приведены в табл. 1 и 2. Для изготовления изделий, эксплуатируемых при 150—180°, применяют Р. из *бутилкаучука* или сополимера этилена и пропилена. Такая Р. обладает также высокой озоностойкостью и стойкостью к действию агрессивных сред. На основе каучуков с малым *межмолекулярным взаимодействием* (низкой плотностью энергии когезии) и гибкой молекулярной цепочкой изготовляют морозостойкую Р. Для создания термостойкой Р. наибольший интерес из каучуков с углеродным скелетом представляют фторсодержащие полимеры, к-рые наполняют силикатами или баритами и вулканизуют облучением или перекисями в сочетании с диаминами. Для работы при 300° и выше перспективна Р. на основе элементоорганич. каучуков (кремнийорганич. и алюмоорганич.), наполненная специально обработанной окисью кремния, а также Р. из неорганич. полимеров с гибкими цепями (типа полифосфорнитрилхлорида). Р., содержащие минеральные наполнители, являются хорошими диэлектриками. Вводя в каучук высокоструктурную, типа ацетиленовой, сажу (свыше 50 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука), можно получить токопроводящие резины. Для получения Р., годной для защиты от облучения, наиболее целесообразно использовать фторсодержащие и бутадиен-нитрильный каучуки; в этом случае наполнителями служат окись свинца или барит. Для уменьшения стоимости в нек-рых Р. часть каучука заменяется на регенерат (см. *Резины регенерация*).

Для вулканизации каучуков применяют серу, органич. перекиси (напр., перекись бензоила, перекись дикумила), алкилфеноло-формальдегидные и эпоксидные смолы, диазосоединения, диамины и другие бифункциональные соединения. Начинает применяться радиационная вулканизация. Для ускорения вулканизации в состав Р. вводят специальные ускорители и их активаторы. В случае вулканизации серой в качестве ускорителей используют сульфенамиды, дитиокарбаматы, тиурамдисульфид, меркаптобензотиазол, дифенилгуанидин и др. (см. *Вулканизация*).

При 143° продолжительность вулканизации большинства типов Р. составляет 15—50 мин. С повышением темп-ры на каждые 10° скорость вулканизации возрастает примерно в два раза. Эффективная концентрация поперечных связей (n) Р. лежит в пределе $(3 \div 13) \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$. С увеличением степени поперечного сшивания модуль упругости, твердость и эластичность возрастают, а разрывное удлинение и выносливость при многократных деформациях убывают. Наибольшей прочностью и износостойкостью обладает Р. с $n = (6 \div 9) \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$.

Таблица 1. Свойства каучуков общего назначения

Каучук	Состав	Каучук			Ненаполненные резины		
		плотность, *г/см³*	плотн. энергии когезии *кал/см³*	темп-ра стеклования, °С	предел прочности при разрыве, *кг/см²*	диэлектрическая проницаемость (1000 *гц*)	объемное удельное электрич. сопротивление, *ом·см*
Бутилкаучук (БК)	Изобутилен/изопрен=98/2	0,92	61,4	—67	150—200	2,3—2,6	10^{16}
Этилен-пропиленовый (СКЭП)	Этилен/пропилен/диолефин=60/39/1	0,87	—	—55	20—30	2,5	10^{15}—10^{16}
Натрий-бутадиеновый (СКБ)	Бутадиен, 51—57%	0,91	67,5	—52	18—22	2,5—2,8	10^{14}—10^{15}
Натуральный (НК)	Изопрен, 98%	0,91	68,0	—72	250—330	2,6—2,7	10^{15}—10^{16}
Изопреновый (СКИ)	Изопрен, 94—98%	0,91	68,0	—71	230—300	2,5—2,7	10^{15}—10^{16}
Бутадиеновый (СКД)	Бутадиен, 96—99%	0,91	69,0	—110	18—25	2,5—2,7	10^{14}—10^{15}
Бутадиен-стирольный (БСК)	Бутадиен /стирол=72/28	0,93	71,2	—68	20—30	2,7—2,8	10^{13}—10^{14}
Карбоксилатный (СКС-1)	Бутадиен /стирол/ метакриловая к-та=70/29/1	0,93	74,4	—66	150—200	—	—

* При испытании по абразивной шкурке с возобновляемой поверхностью.

При значительном содержании в каучуке серы (свыше 20 вес.ч.) в результате вулканизации получается твердый материал — эбонит.

Наибольшей термомеханич. устойчивостью и сопротивлением тепловому старению обладает Р. с прочными связями, напр. С—С (энергия диссоциации 64 *ккал/моль*). Для получения Р. с высокой усталостной прочностью необходимо использовать системы, в к-рых есть и прочные связи и связи, способные к перегруппировке под действием механич. напряжения, напр. С—S_n—С (энергия 27,5 *ккал/моль*) или О—Ме—О (энергия 11—16 *ккал/моль*).

В качестве *наполнителей* Р. наибольшее распространение получили *сажа*, коллоидная кремнекислота, мел, каолин, окислы металлов, силикаты, бариты. Наполнители повышают твердость (жесткость) резины. Так наз. активные наполнители (сажа, коллоидная кремнекислота) повышают прочность Р. на основе некристаллизующихся каучуков до 10 раз и кристаллизующихся — на 10—30%. Неактивные наполнители (мел, каолин) незначительно повышают прочность Р. на основе некристаллизующихся каучуков и снижают прочность Р. на основе кристаллизующихся каучуков. Обычно их применяют для улучшения обрабатываемости сырой резиновой смеси и удешевления Р.

Оптимальная по прочности степень наполнения углеродными сажами каучуков общего назначения 30—60 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Введение любого наполнителя повышает вязкость сырой смеси и внутреннее трение вулканизатов.

Увеличение дисперсности наполнителя (до уд поверхности 90—110 *м²/г*) и, следовательно, его взаимодействия с каучуком повышает как вязкость сы-

Таблица 2. Свойства каучуков специального назначения и резин на их основе

Каучук	Состав	Каучуки		Сажевые вулканизаты			
		плотность энергии когезии, *кал/см³*	набухание в смеси изооктан/толуол=70/30, %/°С	темп-ра хрупкости, °С	температурный предел эксплуатации, °С	предел прочности при разрыве, *кг/см²*	относительное удлинение при разрыве, %
Диметилсилоксановый	Диметилсилоксан	53,0	значительно	—73	250 (кратковременно 350)	50—60	400—450
Бутадиен-метилвинилпиридиновый	Бутадиен /2-метил-5-винилпиридин=85/15	69,3	53/70	—68	130—140	200—300	500—600
Хлоропреновый	Хлоропрен, 90%	81,0	60/22	—57	150—170	200—300	600—700
Тиокол	Тетрасульфид натрия, дихлорэтановый эфир, дихлорэтан	88,0	8/25	—47	120	50—70	200—300
Бутадиен-нитрильный	Бутадиен/акрилонитрил=74/26	90,0	36/20	—47	150—160	250—280	600—700
	Бутадиен/акрилонитрил=60/40	96,5	20/20	—26	160—170	270—300	550—650
Акрилатный	Бутилакрилат/акрилонитрил=87,5/12,5	—	34/177	—29	200	110—130	250—300
Булколлан	Адипиновая кислота, гликоль, диизоцианат	—	32/25	—38	100—120	250—350	550—750
Адипрен	Полиалкиленгликоль, диизоцианат	—	40/70	< —70	100—120	300—350	550—750
Фторопреновый	Фторопрен	—	70/100	—62	160—180	200—250	400—500
Кель эф	Винилиденфторид, трифторхлорэтилен	—	24/25	—43	205	250—270	500—550
Вайтон А	Винилиденфторид/гексафторпропилен=69/31	—	2.5/24	—44	315	160—170	330—370
Нитрозокаучук	Трифторнитрозометан, тетрафторэтилен	—	—	—	510° (10 минут)		—

и резин на их основе

Резины с активной сажей				
предел прочности при разрыве, *кг/см²*	относительное удлинение при разрыве, %	относительная износостойкость, % *	относительная усталостная выносливость (многократный изгиб), %	относительная эластичность в диапазоне 50—100°, %
150—200	500—650	90	130	50
170—240	400—600	95	110	105
100—150	350—450	80	40	70
250—350	600—850	100	100	100
200—300	600—800	95	85	95
160—190	400—600	140	45	105
200—250	550—650	95	50	85
200—300	600—700	105	200	80

рой смеси, так и модули, прочность, термостойкость, гистерезисные потери и износостойкость Р. Для снижения межмолекулярного взаимодействия в Р., т. е. улучшения высокоэластич. свойств, а также обрабатываемости сырой смеси на основе каучуков общего назначения, применяют мягчители — углеводороды (5—30 вес. ч.), органич. к-ты (1—2 вес. ч.) и смолы (3—10 вес. ч.). В каучуки специального назначения для тех же целей вводят эфиры, напр. дибутилфталат, и синтетические смолы (кумароно-инденовые, фенольные). Введение в исходную резиновую смесь хлорсодержащих соединений, напр. хлорпарафинов, уменьшает горючесть Р. Свойства типовых резин приведены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства типовых резин

Показатели	Протектор автомобильных шин	Подошва	Изоляция кабеля	Теплостойкая Р.	Маслобензостойкая Р.
Модуль при 100%-ном растяжении, *кг/см²*	25	50	5	30	40
Предел прочности при разрыве, *кг/см²*	190	120	70	110	240
Относительное удлинение при разрыве, %	550	320	800	550	270
Твердость, усл. ед.	55	90	—	70	70

О видах и механизме старения Р. см. *Резины старение*.

Лит.: Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С., Общая технология резины, 2 изд., М., 1958; Захаров Н. Д., Новые типы каучуков и области их практического использования, Ярославль, 1962; Пенн В. С., Технология переработки синтетических каучуков, пер. с англ., М., 1964; Kleemann W., Einführung in die Rezeptentwicklung der Gummiindustrie, Lpz., 1963. *А. Г. Шварц.*

РЕЗИНА ПОРИСТАЯ — *резина*, содержащая ячейки, наполненные газом. В отличие от газонаполненных пластмасс (см. *Пенопласты*, *Поропласты*), Р. п. обладает высокими эластичными свойствами, низкими гистерезисными потерями, способностью быстро восстанавливать первоначальные размеры после снятия нагрузки и выдерживать динамич. знакопеременные деформации в течение продолжительного времени.

В соответствии с характером пор Р. п. можно разделить на следующие группы.

Ячеистая резина содержит несообщающиеся между собой поры и, следовательно, не способна поглощать воду или другую жидкость, в к-рой не набухает полимер. Ячеистая резина обладает наиболее высокими упругими, теплоизоляционными и амортизационными свойствами. Упругость ее зависит от упругости полимера и газа, заключенного в ячейках. В резине такого типа эластичный полимер находится в напряженном (растянутом) состоянии; газ, заключенный в ячейках, диффундирует через стенки ячеек. Вследствие релаксации напряжения полимера (см. *Релаксация*) и диффузии газа происходит нежелательная усадка ячеистых резин в течение продолжительного времени. Наиболее эффективным способом ускорения усадки такой Р. п. является предварительная выдержка ее при повышенных темп-рах.

Губчатая резина содержит сообщающиеся поры и, следовательно, обладает высокой всасывающей способностью. Упругость такой резины зависит только от упругости полимера. Губчатые резины усаживаются незначительно и, кроме того, сразу же после их изготовления. Резина со смешанным характером пор — очень распространенная группа Р. п. В такой резине соотношение между количеством замкнутых и сообщающихся пор может колебаться в относительно широких пределах. Ниже представлены наиболее распространенные методы получения Р. п.

1) Механическое вспенивание латексов. Латекс, содержащий необходимые ингредиенты, в том числе вулканизующий агент, вспенивается введением в него воздуха. В конце вспенивания в латекс добавляют желатинирующий агент, вспененную массу выливают в форму, где происходит *вулканизация*. Этим методом получают губчатую резину определенной формы или в виде непрерывной ленты, к-рую используют для получения сидений, матрацев, подкладок для синтетич. покрытий полов и т. д.

2) Введение инертных газов под давлением. Сырую резиновую смесь помещают в автоклав высокого давления и насыщают газом (обычно азотом при охлаждении и под давлением ~300 *кг/см²*). Темп-ра затем поднимается и происходит подвулканизация, после чего давление резко снижается и масса расширяется. Вспененную массу довулканизовывают в прессах или котлах. При этом, как правило, получают ячеистую резину или резину со смешанным характером пор. Основное применение таких резин — герметизирующие или амортизирующие прокладки.

3) Введение порообразователей в резиновые смеси. Метод изготовления смесей для этого способа принципиально не отличается от изготовления смесей для обычных монолитных резин. В резиновую смесь, помимо обычных ингредиентов, вводится порообразователь (углекислый аммоний, диазосоединения или др.), темп-ра разложения к-рого должна быть выше темп-ры смешения. Сырую смесь вулканизуют в прессе или в автоклаве при различном давлении или же в жидкой инертной среде при темп-ре выше темп-ры разложения порообразователя. Выделившийся газ насыщает, а затем вспенивает резину, к-рая довулканизовывается во вспененном состоянии.

Пористая резина, получаемая таким способом, находит наиболее широкое применение в различных отраслях пром-сти как теплоизолирующий и амортизационный материал, а также в качестве подошвы для обуви.

Лит.: Берлин А. А., Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров, М., 1954; Монастырская М. С., Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1958, сб. № 10, 56—65. *Б. Н. Динзбург.*

РЕЗИНЫ РЕГЕНЕРАЦИЯ — превращение *резины* в пластичный материал (регенерат), к-рый можно

подвергать технологич. обработке и вулканизовать. Р. р.— основное и наиболее выгодное направление переработки изношенных резиновых изделий, так как введение регенерата в резиновые смеси дает экономию каучука и других ингредиентов.

Резину, подлежащую регенерации, сортируют по видам изделий, типу и количеству каучука. После удаления из резины металла и других нерезиновых материалов ее измельчают до частиц определенного размера и освобождают от ткани и мелких включений черного металла. Полученную резиновую крошку далее подвергают специфичной обработке (т. наз. «девулканизации»), превращающей ее в пластичный материал. Заключительной стадией процесса Р. р. является механич. очистка регенерата от посторонних включений и частиц недевулканизованной резины. Девулканизацию резин, особенно на основе синтетич. каучуков, осуществляют в присутствии одних мягчителей или с добавкой небольших (0,25—3,0% от веса резины) количеств органич. веществ, наз. активаторами. Последние (преим. меркаптаны, цинковые соли меркаптанов и дисульфиды) позволяют сократить длительность процесса и расход мягчителей, а также улучшают пласто-эластич. свойства регенерата и физико-механич. свойства его вулканизатов.

В случае парового, водонейтрального, щелочного и нек-рых других методов резину девулканизуют при 150—200° в присутствии кислорода воздуха за несколько часов. При регенерации другими методами (термомеханическим или реклейматор-процессом) девулканизация происходит под влиянием высокой темп-ры (170° и выше) и мощных механич. воздействий в течение 1—15 мин.

В СССР разработан процесс Р. р. диспергированием ее в водной среде, содержащей эмульгаторы. Образовавшуюся дисперсию коагулируют; высушенный коагулят обладает хорошими пластич. свойствами. Прочность резины из регенерата, полученного этим методом, приближается к прочности исходной регенерируемой резины.

Пластификация резины при регенерации обусловлена деструкцией трехмерной «сетки» полимера под влиянием тепла, кислорода и механич. воздействий, разрушением адсорбционных связей сажа—каучук и сажа — сажа, а также добавлением при регенерации мягчителя и образованием низкомолекулярных продуктов деструкции.

Лит.: Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, пер. с англ., Л., 1957, с. 573; Рогов Н. А., Производство регенерата, М., 1957; Дроздовский В. Ф., Каучук и резина, 1960, №6, 40, 1962, № 11, 17; Догадкин Б. А., Зачесова Г. Н., Шохин И. А., там же, 1961, № 12, 15.

В. Ф. Дроздовский.

РЕЗИНЫ СТАРЕНИЕ — изменение свойств резины в результате необратимых химич. превращений под влиянием тепла, света, кислорода и других факторов. Необратимые локальные разрушения под воздействием напряжения и окружающей среды (утомление, коррозионное растрескивание) также могут рассматриваться как процессы старения, несмотря на то, что химич. изменения при этом очень малы. Особенности старения резин, по сравнению с остальными типами полимеров, связаны с легкостью их окисления из-за наличия C=C-связей у большинства каучуков, а также с использованием резин как эластичного материала обычно в напряженном состоянии. В связи с этим характерными для резин являются процессы, связанные с их старением в напряженном состоянии: нек-рые виды химич. релаксации, озонное растрескивание и т. д. Старение резин, так же как и остальных полимеров, обычно связано с образованием свободных радикалов, инициирующих деструкцию или структурирование. Механич. напряжения способствуют развитию локальных деструктивных процессов вследствие уменьшения вероятности рекомбинации разорванных участков молекул, а в нек-рых случаях также из-за уменьшения энергии активации химич. реакции, протекающей при старении.

Одним из распространенных видов старения резин в напряженном состоянии является химическая релаксация. Она проявляется в том, что в деформированной резине в результате разрыва химич. связей пространственной сетки происходит полная релаксация напряжения и накопление остаточной деформации. В условиях постоянной деформации это приводит, напр., к утрате резиной герметизирующих свойств. Химич. релаксация в резинах обычно происходит при повышенных темп-рах под влиянием кислорода. Относительная скорость химич. релаксации в широком диапазоне напряжений не зависит от величины напряжения.

Озонное старение, протекающее под влиянием ничтожных концентраций атмосферного озона, заключается в появлении и росте трещин на деформированных (с растяжением) резинах. Характерным для озонного растрескивания является различный ход кривых зависимостей времени до появления трещин ($\tau_т$) и времени разрыва ($\tau_р$) от напряжения. С ростом деформации растяжения $\tau_т$ монотонно уменьшается, $\tau_р$ обычно проходит через минимальное значение в области наиболее опасной критич. деформации $\varepsilon_{кр.}$. У резин на основе таких каучуков, как натуральный, бутадиен-стирольный и подобных им, $\varepsilon_{кр.}$ составляет 5—20%, у резин из карбоксилсодержащих каучуков, наирита, бутилкаучука >40%. Для озонного старения характерна очень слабая, а в области деформаций, близких к $\varepsilon_{кр.}$, и аномальная зависимость скорости роста трещин от темп-ры. Это в основном связано с более равномерным распределением напряжений в устьях трещин из-за сильного увеличения их количества с ростом темп-ры. Солнечный свет обычно сильно ускоряет озонное растрескивание.

К наиболее сложным видам Р. с. относятся необратимые процессы, развивающиеся при периодич. наложении нагрузки. В этих условиях одновременно развиваются тепловое старение, химич. релаксация, озонное растрескивание и др. Особенно сильно тепловое старение проявляется в массивных изделиях из-за повышения темп-ры вследствие теплообразования.

Сопротивление резин утомлению увеличивается с ростом их химич. стойкости, уменьшением внутреннего трения и улучшением прочностных свойств. Тепловое старение резин тормозится содержащимися в их составе стабилизаторами (см. *Стабилизация полимеров*). В зависимости от назначения резин в них также вводятся стабилизаторы против озонного, светового, радиационного и других видов старения. Создаются специальные виды эластичных материалов, обладающих большой инертностью, напр. резины из фторсодержащих каучуков. См. также *Противостарители*, *Противоутомители*, *Старение полимеров*, *Утомление полимеров*.

Лит.: Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С., Окисление каучуков и резин, М., 1957; Старение и стабилизация полимеров. [Сборник], М., 1964; Бартенев Г. М., Зуев Ю. С., Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М., 1964.

Ю. С. Зуев.

РЕЗОНАНСА ТЕОРИЯ. Содержание:

Происхождение теории резонанса 612
Суперпозиция состояний и квантово-механический резонанс 613
Резонанс валентных структур 617
Энергия резонанса 619
Некоторые применения теории резонанса 620

Происхождение теории резонанса. Классическая теория химич. строения опирается на представление о локализованных химич. связях, всегда соединяющих непосредственно по два атома. Эта теория охватывает огромный фактич. материал химии. Но уже вскоре

после ее возникновения стали известны факты, указывающие на делокализацию нек-рых химич. связей. Проблема строения бензола побудила А. Кекуле выдвинуть гипотезу об осцилляции валентностей (1872). Стремление описать особенности свойств систем с сопряженными двойными связями привело к созданию теории парциальных валентностей (И. Тиле, 1899), в к-рой принималась в известном смысле дробимость валентностей.

Теория химич. строения вступила в новый этап развития, когда Г. Льюис отождествил ковалентную химич. связь с парой электронов, находящихся в совместном обладании двух атомов (1916). В ранних электронных теориях для описания делокализации связей использовались представления об электронных смещениях, получившие наиболее законченное выражение в теории *мезомерии* К. Ингольда (1926). Концепция мезомерии позволила систематизировать широкий круг фактов органич. химии, однако ее физич. основы были неясны, поскольку была неизвестна причина, вызывающая постулируемые теорией сдвиги электронных пар в цепях сопряжения (напр., в молекуле бензола).

Появление квантовой механики дало возможность В. Гейтлеру и Ф. Лондону (1927) раскрыть на примере молекулы H_2 физич. природу двухэлектронной химич. связи. Эта приближенная квантово-механич. трактовка была распространена Гейтлером, Ю. Б. Румером и Г. Вейлем (1930—32) на многоэлектронные системы. Более близкая к химич. представлениям форма решения той же задачи была развита (1931—1933) Дж. Слейтером и Л. Полингом (с использованием результатов Румера), она известна как метод валентных связей (электронных пар). При этом выяснилось, что в общем случае стационарные состояния многоэлектронной системы не совпадают с состояниями, отвечающими структурным формулам классич. теории строения, а являются суперпозицией, т. е. наложением, таких состояний. Этот результат квантово-механич. теории находится в соответствии с химич. представлениями о делокализации связей; он ведет к их физич. истолкованию, составляющему сущность теории резонанса.

Почти одновременно (1930—32) Э. Гюккель, используя иной приближенный квантово-механич. подход — метод молекулярных орбит, успешно разъяснил свойства ароматич. систем и линейных углеродных систем с сопряженными связями, полностью отказавшись при этом от представления об электронных парах, связывающих по 2 атома, в применении к подвижным электронам таких систем. Трактовка Гюккеля дальше отходит от классич. теории строения, чем метод валентных связей. В то же время она, как и метод валентных связей, позволяет предсказать отклонения от термохимич. аддитивности, с к-рыми непосредственно связано центральное понятие теории резонанса — энергия резонанса.

Описанный путь эволюции представлений о химич. связи привел к возникновению теории резонанса — качественной химич. теории, развивающей и обобщающей классич. теорию химич. строения в направлении, подсказываемом как химич. фактами, так и принципами квантовой механики. Эта теория была развита по преимуществу Полингом начиная с 1931.

Суперпозиция состояний и квантово-механический резонанс. Движение электронов в электрич. поле атомных ядер может быть описано с помощью волновой функции ψ, зависящей от координат электронов q_1, q_2 и т. д. и времени t. Значения ψ являются комплексными числами. Обозначим через dw вероятность того, что при определении координат в данный момент времени будут получены величины, лежащие в пределах от q_1 до q_1+dq_1, от q_2 до q_2+dq_2 и т. д. Физич. смысл ψ определяется тем, что

$$dw = C\,|\psi|^2\,d\tau \qquad (1)$$

где $|\psi|$ — модуль ψ, $d\tau = dq_1 dq_2 \ldots$, C — коэфф. пропорциональности. В дальнейшем будем предполагать, что функции ψ нормированы, т. е. удовлетворяют условию

$$\int |\psi|^2\,d\tau = 1 \qquad (2)$$

что достигается умножением ψ на соответствующий численный множитель. Тогда

$$dw = |\psi|^2\,d\tau \qquad (3)$$

Наглядно распределение в пространстве вероятности нахождения электрона представляют с помощью картины электронного облака, плотность к-рого равна $|\psi|^2$.

Условие (2) не устраняет полностью неопределенность в ψ. Как видно из (3), dw не изменится, если ψ умножить на любое число вида $e^{i\alpha}$, где α — действительное число, т. к. $|e^{i\alpha}| = 1$. Множитель $e^{i\alpha}$ наз. фазовым, потому что волновые функции, отличающиеся на такой множитель, можно сравнить с колебаниями, отличающимися по фазе. Квантовая механика дает правила предсказания среднего результата измерения энергии или других доступных измерению величин, если известна ψ. Эти правила таковы, что результат вычисления остается неизменным при введении в ψ произвольного фазового множителя. В соответствии с этим можно сформулировать следующее определение понятия состояния квантово-механич. системы: состояние эквивалентно совокупности функций $e^{i\alpha}\psi$, в к-рых t имеет данное значение, а α произвольна. Такое состояние будем называть «состояние ψ». С изменением t состояние системы, вообще говоря, изменяется. Поскольку ψ является функцией не только q_1, q_2,..., но и t, она описывает изменение состояния со временем.

Согласно принципу суперпозиции состояний, высказанному П. Дираком, если функции ψ_1 и ψ_2 описывают возможные изменения состояния со временем, то и функция

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \qquad (4)$$

где c_1 и c_2 — числовые коэфф. (действительные или комплексные), также представляют возможное изменение состояния системы со временем. Это положение без труда обобщается на большее число состояний. Если выполняется ур-ние (4), говорят, что состояние ψ является суперпозицией состояний ψ_1 и ψ_2. Состояние ψ имеет характер как бы смеси состояний ψ_1 и ψ_2. Но при суперпозиции складываются волновые функции, а не квадраты их модулей (не плотности электронных облаков). Как известно, при встрече когерентных световых пучков складываются амплитуды световых колебаний, а не интенсивности света, пропорциональные квадратам амплитуд; это приводит к явлению интерференции света. Сходным образом при суперпозиции волновых функций, описывающих движение электронов, также возникают эффекты, к-рые могут быть названы интерференционными.

Из ур-ния Шредингера, которому подчиняются функции ψ, вытекает возможность волновых функций вида

$$\psi = \psi_E e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} \qquad (5)$$

где ψ_E — нек-рая функция координат, но не времени, h — постоянная Планка, E — энергия системы. Если соблюдается ур-ние (5), то состояние системы не изменяется со временем, поскольку от t зависит лишь фазовый множитель. Такие состояния наз. стационарными. Функция ψ_E, являющаяся функцией ψ

при $t = 0$, наз. волновой функцией стационарного состояния. В химич. приложениях почти всегда можно ограничиться действительными функциями ψ_E, в этом случае, согласно ур-нию (5), $|\psi|^2 = \psi_E^2$.

В стационарном состоянии система имеет вполне определенную энергию E; нестационарное состояние обладает лишь нек-рой средней энергией (средний результат измерения энергии в этом состоянии); эту величину подразумевают, говоря об энергии нестационарного состояния. Обычно химика интересует *стационарное состояние молекулы, обладающее наименьшей энергией*,— осиовное состояние.

Соотношения, к-рые, следуя В. Гейзенбергу, обозначают как квантово-механический резонанс, возникают при суперпозиции состояний с равной или близкой энергией. Они могут быть показаны на простом примере взаимодействия атома H с ионом H^+. Система содержит 2 водородных ядра и 1 электрон. Волновую функцию такого состояния системы, в к-ром электрон движется у первого ядра так же, как в атоме H, обозначим ψ_I. Волновую функцию состояния, в к-ром электрон движется указанным образом у второго ядра, обозначим ψ_{II}. Эти функции— не что иное, как ψ_E основного состояния соответственным образом расположенного атома H; они действительны. В рассматриваемой системе они относятся к нек-рому определенному моменту времени. Для упрощения будем считать функции ψ_I и ψ_{II} ортогональными (неперекрывающимися), т. е. примем, что

$$\int \psi_I \psi_{II}\, d\tau = 0 \qquad (6)$$

Из симметрии задачи следует, что для приближенного описания стационарного движения электрона в поле обоих ядер пригодна какая-либо из следующих волновых функций:

$$(\psi_E)_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_I + \psi_{II}) \qquad (7)$$

$$(\psi_E)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_I - \psi_{II}) \qquad (8)$$

Они представляют собой такие суперпозиции состояний ψ_I и ψ_{II}, при к-рых одинаково вероятно найти электрон у каждого из ядер. Это видно из выражений для плотности электронного облака:

$$(\psi_E)_1^2 = \frac{1}{2}\left(\psi_I^2 + \psi_{II}^2\right) + \psi_I\psi_{II} \qquad (9)$$

и

$$(\psi_E)_2^2 = \frac{1}{2}\left(\psi_I^2 + \psi_{II}^2\right) - \psi_I\psi_{II} \qquad (10)$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ в равенствах (7) и (8) введен для нормировки.

Выражения (9) и (10) содержат интерференционные члены $\pm\psi_I\psi_{II}$. Энергия в состоянии $(\psi_E)_1$, к-рую обозначим E_1, ниже энергии E°, к-рую имела бы система, если бы интерференционного члена в электронном облаке не было, на нек-рую величину ε:

$$E_1 = E^\circ - \varepsilon \qquad (11)$$

Энергия в состоянии $(\psi_E)_2$ настолько же выше E°:

$$E_2 = E^\circ + \varepsilon \qquad (12)$$

Величина ε является примером т. н. энергии резонанса. В рассматриваемой задаче $\varepsilon = -\beta$, где β — резонансный интеграл (см. *Квантовая химия*).

При образовании состояния $(\psi_E)_1$ из H и H^+ освобождается энергия, поэтому возникает устойчивая система —ион H_2^+. Состояние $(\psi_E)_1$ является основным состоянием этого иона. Стационарное состояние $(\psi_E)_2$ имеет более высокую энергию, следовательно, это — возбужденное состояние.

Коэфф. в ур-ниях (7) или (8) могли быть выбраны на основе соображений симметрии. Общий метод определения коэфф. суперпозиции дает вариационный принцип квантовой механики. Согласно этому принципу, если основное состояние системы приближенно описывается при помощи волновой функции, зависящей от нек-рых параметров, то наилучшее приближение будет достигнуто при таких значениях параметров, к-рые делают вычисляемую энергию минимальной. Роль указанных параметров могут играть коэфф. c_1, c_2 и т. д. суперпозиции

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \ldots + c_n\chi_n \qquad (13)$$

где $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_n$— нек-рые заданные функции, φ — «пробная» функция (при учете условия нормировки из n коэффициентов независимыми будут $n-1$ коэффициент). Применение указанного принципа к системе H_2^+ вновь дает ур-ние (7).

Приведенное описание иона H_2^+ может быть названо «статическим». Перейдем к более полному «динамическому» описанию H_2^+, включающему зависимость волновых функций от времени. Для основного состояния, согласно ур-ниям (5) и (11)

$$\psi_1 = (\psi_E)_1\, e^{-\frac{2\pi i (E^\circ - \varepsilon) t}{h}} \qquad (14)$$

Возбужденное состояние описывается функцией

$$\psi_2 = (\psi_E)_2\, e^{-\frac{2\pi i (E^\circ + \varepsilon) t}{h}} \qquad (15)$$

Пусть вначале атом H и ядро H^+ находятся на весьма большом расстоянии, затем в нек-рый момент времени, к-рый обозначим как $t=0$, они мгновенно сближаются, так что возникает состояние ψ_I. Проследим последующие изменения состояния системы. Как видно из равенств (7), (8), (14) и (15), чтобы функция ψ, описывающая систему, удовлетворяла равенству $\psi = \psi_I$ при $t = 0$, нужно представить ψ в виде суперпозиции:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \qquad (16)$$

С помощью ф-лы Эйлера $e^{iu} = \cos u + i \sin u$, на основании равенств (14) и (15) находим, что

$$\psi = \left(\psi_I \cos\frac{2\pi\varepsilon t}{h} + i\psi_{II} \sin\frac{2\pi\varepsilon t}{h}\right) e^{-\frac{2\pi i E^\circ t}{h}} \qquad (17)$$

Из ур-ния (17) видно, что при $t = 0$, $\psi = \psi_I$; затем вероятность найти систему в состоянии ψ_I (другими словами, найти электрон у первого ядра) начинает непрерывно уменьшаться и одновременно начинает расти вероятность найти систему в состоянии ψ_{II}. При $t = h/4\varepsilon$, $\psi = e^{i\alpha}\psi_{II}$, т. е. система находится в состоянии ψ_{II}. При $t = h/2\varepsilon$, $\psi = e^{i\alpha'}\psi_I$ и т. д. Система все время переходит из состояния ψ_I в состояние ψ_{II} и обратно. Период, через к-рый система возвращается в исходное состояние, $T = h/2\varepsilon$, где $2\varepsilon = E_2 - E_1$— разность энергий стационарных состояний. Соответствующая частота $\nu = 1/T$ наз. частотой резонанса.

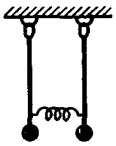
Если в момент $t = 0$ возникает состояние ψ_{II}, то последующие изменения состояния описываются функцией

$$\psi' = \left(\psi_{II} \cos\frac{2\pi\varepsilon t}{h} + i\,\psi_I \sin\frac{2\pi\varepsilon t}{h}\right) e^{-\frac{2\pi i E^\circ t}{h}} \qquad (18)$$

Они совпадают с рассмотренными выше при замене ψ_I на ψ_{II}, и наоборот. Нетрудно убедиться, что $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi + \psi') = \psi_1$, а $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi - \psi') = \psi_2$, так что эти суперпозиции

нестационарных состояний ψ и ψ' действительно являются стационарными состояниями при любом значении t. Подчеркнем, что в стационарных состояниях ψ_1 и ψ_2, в отличие от нестационарных состояний ψ и ψ', не происходят переходы электрона от одного ядра к другому.

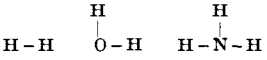
Гейзенберг указал на аналогию между такими квантово-механич. системами, как H_2^+ и хорошо известной из классич. механики системой двух одинаковых маятников, связанных слабой пружиной («симпатические маятники», см. рисунок). С этой аналогией связано происхождение термина «квантово-механический резонанс». Если толкнуть один из маятников, колебания этого маятника будут постепенно затухать, одновременно будет все больше раскачиваться второй маятник; затем маятники поменяются ролями и т. д. Движение имеет характер биений. Эти колебательные состояния аналогичны состояниям ψ и ψ'. Частота биений отвечает частоте резонанса. Аналогом стационарных состояний ψ_1 и ψ_2 являются нормальные колебания системы связанных маятников, к-рые возникают, если оба маятника одновременно отклонены от положения равновесия на одинаковый угол в одну сторону или навстречу друг другу.



Резонанс валентных структур. При данном расположении атомов, входящих в состав молекулы, возможны один или несколько способов локализации химич. связей между атомами, согласующихся с требованиями валентности. Каждый такой способ называется «валентной структурой» или, для краткости, просто «структурой».

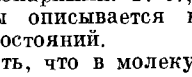
Предполагается существование нек-рого общего правила, позволяющего написать приближенную волновую функцию, отвечающую данной структуре. Такое правило дает, напр., метод валентных связей. Концепция резонанса валентных структур, ввиду ее качественного характера, не требует, однако, какой-либо конкретной формы указанного правила, поэтому ее следует считать независимой от метода валентных связей.

Если возможна лишь одна структура, как в случае молекул



эта структура описывает молекулу в соответствии с классич. теорией строения. Если возможно построение более одной структуры, такая молекула описывается посредством суперпозиции валентных структур. Это означает, что волновая функция стационарного состояния молекулы может быть приближенно представлена как линейная комбинация соответствующих волновых функций. Подобно состояниям ψ_I и ψ_{II} иона H_2^+, рассмотренным выше, состояния, отвечающие валентным структурам, если их несколько, являются нестационарными. Т. о., стационарное состояние молекулы описывается как суперпозиция нестационарных состояний.

Принято говорить, что в молекуле с несколькими структурами осуществляется резонанс структур. Для обозначения резонанса структур иногда применяют знак $\longleftrightarrow$; пользуясь им, можно записать строение молекулы бензола следующим образом:



В ряде случаев валентные структуры включают ионные состояния атомов. Примером могут служить структуры азотной к-ты:

При написании таких структур валентность иона считают равной валентности изоэлектронного атома (N^+ изоэлектронен с C, O^- изоэлектронен с F).

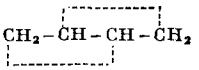
Наряду со структурами, в к-рых соединены смежные в пространстве атомы, могут иметь значение, хотя и меньшее, структуры со связями между удаленными атомами. Т. к. энергия химич. связи быстро уменьшается с увеличением межатомного расстояния, такие связи, называемые формальными, почти не дают вклада в энергию данной структуры; учет их необходим, однако, для соблюдения требований валентности. Формальные связи обозначают пунктиром. Напр., в молекуле бутадиена представлена наряду со структурой I также структура II:

В молекуле бензола, кроме приведенных выше «структур Кекуле», в резонансе участвуют «структуры Дьюара»

Рассмотренные примеры показывают, что часть связей сохраняется неизменной во всех структурах молекулы, это — локализованные связи. Остальные меняют положение при переходе от одной структуры к другой — это нелокализованные связи; образующие их электроны называют подвижными электронами.

Из вариационного принципа следует, что если резонирующие структуры имеют одинаковую энергию, как, напр., структуры азотной к-ты, они участвуют в суперпозиции с одинаковым весом (коэфф. суперпозиции равны по абс. величине). Структуры, менее выгодные энергетически, участвуют в суперпозиции с меньшим весом. Напр., в молекуле бутадиена «классическая» структура I играет бо́льшую роль, чем структура II, в молекуле бензола роль структур Дьюара меньше, чем структур Кекуле. Структуры, весьма невыгодные энергетически, участвуют в суперпозиции настолько мало, что их можно игнорировать. Руководствуясь этим положением, из совокупности возможных структур составляют набор, достаточный для описания свойств молекулы.

Для бутадиена нет надобности наряду со структурами I и II учитывать структуру (III)



(независимо от того, что она невыгодна энергетически). Волновые функции структур бутадиена ψ_I, ψ_{II} и ψ_{III}, написанные согласно методу валентных связей с учетом, наряду с пространственными координатами, также и спинов электронов, удовлетворяют тождеству

$$\psi_I + \psi_{II} + \psi_{III} = 0 \qquad (19)$$

к-рое показывает, что лишь две функции из трех, напр. ψ_I и ψ_{II}, являются линейно независимыми. Отсюда следует, что структура III при включении ее в суперпозицию, содержащую структуры I и II, не вносит ничего нового. Полный набор линейно независимых структур для данной молекулы может быть получен на основании теоремы Румера (см. *Квантовая химия*).

Чтобы правильно представлять соотношения между валентными структурами, нужно учитывать, что отвечающие им волновые функции неортогональны даже в простейшем приближении метода валентных связей, в к-ром принимается ортогональность атомных волновых функций, выражаемая равенствами, подобными (6). Так, для структур I и II бутадиена в

указанном приближении справедливо равенство

$$\int \psi_{\mathrm{I}} \psi_{\mathrm{II}}\, d\tau = \frac{1}{2} \qquad (20)$$

тесно связанное с равенством (19). Оно означает, что структуры I и II не исключают друг друга. Если молекула находится в состоянии I, то существует отличная от нуля, а именно — равная $\left(\frac{1}{2}\right)^2$, т. е. $\frac{1}{4}$, вероятность, что молекула наряду с этим находится также в состоянии II и наоборот.

Это можно пояснить след. образом. Согласно Гейтлеру и Лондону ковалентная связь образуется парой электронов с противоположно ориентированными спинами. Так как для проекции спина на данное направление допустимы только две ориентации, невозможно такое расположение спинов подвижных электронов молекулы бутадиена, при к-ром были бы связаны только атом 1 с атомом 2, а атом 3 с атомом 4. Пусть, напр., спины ориентированы так:

$$\overset{\uparrow}{\underset{1}{C}}H_2-\overset{\downarrow}{\underset{2}{C}}H-\overset{\uparrow}{\underset{3}{C}}H-\overset{\downarrow}{\underset{4}{C}}H_2$$

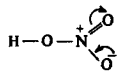
тогда подвижными электронами связаны не только атомы 1 с 2 и 3 с 4, но атомы 1 с 4 и 2 с 3, т. е. наряду со структурой I представлена структура II. Если спины ориентированы так:

$$\overset{\uparrow}{\underset{1}{C}}H_2-\overset{\downarrow}{\underset{2}{C}}H-\overset{\downarrow}{\underset{3}{C}}H-\overset{\uparrow}{\underset{4}{C}}H_2$$

то связаны не только атомы 1 с 2 и 3 с 4, но и атомы 1 с 3 и 2 с 4, т. е. наряду со структурой I представлена структура III и т. д.

Аналогичны взаимоотношения между структурами бензола и других соединений.

Привлечение для описания строения бутадиена в дополнение к структуре I структуры II раскрывает смысл трактовки Тиле, согласно к-рой атомы 1 и 4 бутадиена частично ненасыщены, а между атомами 2 и 3 имеется «скрытая двойная связь». Приведенные выше структуры азотной кислоты переходят одна в другую при смещениях пар электронов (указываемых стрелками):



и, следовательно, отвечают теории мезомерии. Т. обр., представление о строении молекул в теории резонанса согласуется с более ранними химич. теориями. Заметим, что стрелочный символ не пригоден для записи структуры с формальными связями; способ описания строения молекул с помощью набора валентных структур является более общим.

Энергия резонанса. Пример иона H_2^+, строение к-рого можно представить записью $^+HH \leftrightarrow H^+H$, показывает, что энергия основного состояния системы, в к-рой имеется резонанс структур, лежит ниже, чем энергия каждой из структур, участвующих в резонансе, в данном случае—структур ^+HH и H^+H. Этот вывод имеет общее значение, как следует из вариационного принципа. Пусть в ур-нии (13) χ_1, χ_2 и т.д. означают волновые функции различных валентных структур. Если выбрать c_1, c_2 и т. д. так, чтобы энергия в состоянии φ была минимальной, эта энергия будет, вообще говоря, меньше, чем в любом из состояний χ_1, χ_2 и т. д.; действительно, мы получим, напр., энергию состояния χ_1, если положим $c_2=c_3=\cdots=c_n=0$, а это, в общем случае, не наилучший выбор значений коэффициентов. Разность энергии наиболее энергетически выгодной валентной структуры и действительной энергии молекулы наз. э н е р г и е й р е з о н а н с а. Эту величину называют также энергией сопряжения, или энергией делокализации.

Термохимич. данные показывают, что энергия, освобождающаяся при образовании из атомов молекулы с локализованными связями, может быть вычислена с хорошим приближением как сумма энергий отдельных связей. В теории резонанса принимается, что эта аддитивность сохраняется и для отдельных валентных структур, используемых при описании строения молекул с нелокализованными связями. Благодаря существованию энергии резонанса, энергия молекулы с нелокализованными связями не будет отвечать термохимич. аддитивности. Т. обр., Р. т. приводит к важному выводу о существовании соответствия между отклонениями от термохимич. аддитивности и возможностью нескольких структур для данной молекулы. Она, кроме того, предсказывает знак этих отклонений: молекулы с нелокализованными связями дополнительно стабилизированы энергией резонанса.

Приведенные положения могут быть сопоставлены с опытными термохимич. данными. Напр., при гидрировании циклогексена выделяется 28,6 *ккал/моль*. Если бы бензол был циклогексатриеном (т. е. отвечал формуле Кекуле), его теплота гидрирования равнялась бы $28{,}6\times3 = 85{,}8$ *ккал/моль*. Фактически она равна лишь 49,8 *ккал/моль*, отсюда энергия резонанса бензола $85{,}8-49{,}8 = 36$ *ккал/моль*. Подобным путем находят, что энергия резонанса нафталина равна 69 *ккал/моль* и т. п.

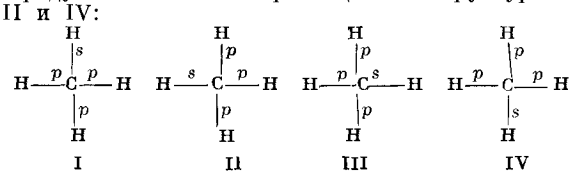
Дж. Ленард-Джонс указал, что энергия резонанса валентных структур должна вычисляться как разность действительной энергии молекулы и энергии, отвечающей классической структурной формуле, при одних и тех же положениях атомных ядер. Напр., в воображаемой молекуле циклогексатриена связи C=C должны быть растянуты, а связи C—C сжаты до расстояния между атомами C в молекуле бензола, прежде чем сравнивать ее энергию с энергией молекулы бензола. При таком подходе истинная энергия резонанса больше э н е р г и и с т а б и л и з а ц и и, т. е. величины отклонения от термохимической аддитивности.

М. Дьюар и Г. Шмейзинг, в соответствии с трактовкой Гюккеля, считают истинной энергией резонанса разность энергий подвижных электронов в молекуле с делокализованными связями и в соответствующей воображаемой молекуле с классической структурой, а не разность энергии этих молекул. Уменьшение напряжения локализованных связей при переходе от циклогексатриена к бензолу, по расчетам указанных авторов, понижает энергию молекулы, так что энергия резонанса меньше энергии стабилизации. В том же направлении действует изменение гибридизации атомов C (см. ниже). Обычно, когда говорят об энергиях резонанса, подразумевают энергии стабилизации (наз. также эмпирич. энергиями резонанса). Это допустимо ввиду качественного характера теории.

Энергия резонанса при прочих равных условиях будет наибольшей, если энергии отдельных структур равны, и делается малой, если энергия наиболее выгодной структуры сильно отличается от энергии остальных структур. Напр., энергия резонанса в бутадиене мала, потому что структура с формальной связью энергетически невыгодна.

Энергия резонанса двух структур практически равна нулю, если переход от одной структуры к другой принадлежит к запрещенным переходам, т. е. противоречит спектроскопич. правилам отбора. Это следует из связи энергии резонанса с периодом резонанса, разъясненной на примере H_2^+: для запрещенного перехода требуется весьма большое время. К запрещенным относятся переходы, сопровождающиеся изменением общего электронного спина молекулы, поэтому резонансные структуры должны обладать одинаковым числом неспаренных электронов.

Некоторые применения теории резонанса. Г и б р и д и з а ц и я в а л е н т н о с т е й. Атом C четырехвалентен, если один валентный электрон занимает орбиту $2s$ и три электрона — орбиты $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Когда атом C в таком состоянии присоединяет 4 атома H, образующиеся связи C—H неравноценны: обозначая для каждой связи характер исходной атомной орбиты C, получаем структуру молекулы метана I. Наряду с I возможны равноценные структуры II, III и IV:



I II III IV

Резонанс структур I—IV приводит к тому, что все связи С—Н в молекуле CH_4 одинаковы и образованы как бы на одну четверть *s*-электроном и на три четверти *p*-электронами атома С. Обычно используемая альтернативная трактовка заключается в том, что из *s*- и *p*-орбит путем суперпозиции составляются 4 одинаковые гибридные орбиты, к-рые затем образуют связи с атомами Н. В данном примере в гибридизации участвует одна *s*- и три *p*-орбиты, поэтому говорят о sp^3 гибридизации. Концепция гибридизации освобождает от необходимости отдельного рассмотрения таких резонансных структур, как I—IV. С изложенной точки зрения гибридизация валентностей есть частная форма резонанса структур.

Согласно распространенному способу описания, двойная связь складывается из σ- и π-связи, а тройная — из одной σ- и двух π-связей. Атомы С образуют π-связи за счет *p*-орбит, не участвующих в гибридизации, следовательно, атом С, образующий одну π-связь, находится в состоянии sp^2, а образующий две π-связи — в состоянии *sp*.

Дьюар и Шмейзинг принимают, что при возрастании *s*-характера атома С (т. е. в ряду sp^3, sp^2, *sp*) прочность σ-связи С — С значительно увеличивается и считают это единственной причиной отклонений от термохимической аддитивности в случае бутадиена и других соединений, для к-рых возможна только одна структура без формальных связей. Энергия резонанса, создаваемая делокализацией связей, отлична от нуля, согласно этим авторам, лишь у таких веществ, как бензол, для к-рых возможны две или более «классические» структуры. Эти заключения оспаривались другими авторами.

Полярность связей. Химич. связь между неодинаковыми атомами в той или иной степени полярна. В терминах Р. т. полярность связи может быть описана как резонанс между чисто ковалентной и ионной связью. Напр., в молекуле HCl представлен резонанс

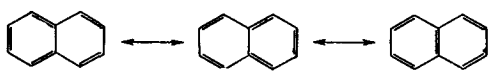
$$H{:}Cl \longleftrightarrow H^+Cl^-$$

Дипольный момент этой молекулы создается не только полярностью связи, но и гибридизацией в атоме Cl, приводящей к электрич. асимметрии облаков неподеленных электронных пар.

В обычных структурных формулах обозначение связи штрихом подразумевает присущую этой связи полярность, поэтому нет надобности выписывать в явной форме резонансные структуры, показывающие полярность связи.

Волновые функции ковалентной и ионной связей, записанные по методу валентных связей, ортогональны, если считать ортогональными атомные волновые функции; другими словами, соответствующие состояния взаимно исключают друг друга, если атомные орбиты валентных электронов не перекрываются. Поэтому, в отличие от обсужденного выше общего случая резонанса валентных структур, при резонансе ковалентного и ионного состояний в нек-ром грубом приближении имеет смысл говорить о доле (или проценте) каждой из составляющих структур в общей сумме.

Ароматичность. Особая устойчивость ароматич. соединений объясняется их большой энергией резонанса, обусловленной возможностью различных структур с равной или почти равной энергией. Напр., для нафталина возможны 3 структуры без формальных связей:

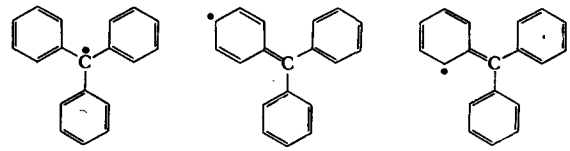


(и большое число менее существенных структур типа структур Дьюара для бензола). В отличие от соединений, содержащих несопряженные кратные связи, ароматич. соединения более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения, потому что присоединение приводит к потере энергии резонанса.

Свободные радикалы. Гексафенилэтан в инертных растворителях при обычной темп-ре диссоциирует в нек-рой степени на свободные радикалы:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C$$

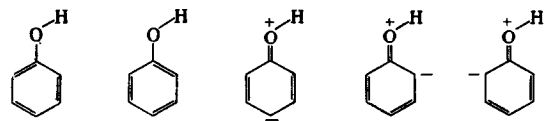
Этому можно дать следующее объяснение. В радикале трифенилметиле дополнительно к резонансу в фенильных группах появляются новые возможности резонанса. Наряду со структурами типа I (точка обозначает неспаренный электрон) возможны близкие по энергии структуры типов II и III:



I II III

причем неспаренный электрон может находиться в каждой из трех фенильных групп. Многочисленность структур радикала приводит к появлению настолько большой энергии резонанса, что последняя компенсирует затрату энергии на разрыв связи С—С в молекуле гексафенилэтана.

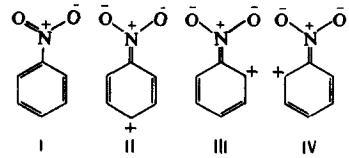
Ориентация заместителей. В молекуле фенола основные структуры I и II сопровождаются структурами *III*, *VI* и *V*



I II III IV V

(содержащими трехвалентный C^-). Благодаря структурам III—V электронная плотность у пара- и орто-атомов С повышена. Поэтому атака электрофильных реагентов (напр., иона $\overset{+}{N}O_2$ при нитровании) направляется преим. в пара- и орто-положения.

Напротив, в молекуле нитробензола, вследствие резонанса основных структур типа I со структурами II, III и IV электронная плотность в орто- и пара-положениях понижена и атака электрофильных реагентов направляется в мета-положения. В отличие от фенола, она не облегчена, а затруднена по сравнению с бензолом.



I II III IV

Полное обсуждение правил ориентации требует учета не только резонансного эффекта, иллюстрируемого приведенными примерами, но также индуктивного эффекта (существенного в тех случаях, когда резонансный эффект отсутствует; см. *Ориентации правило*).

Рассмотренные применения теории резонанса используют «статическую» концепцию резонанса. Следующие примеры покажут плодотворность «динамической» концепции в случаях, когда состояния меняются со временем.

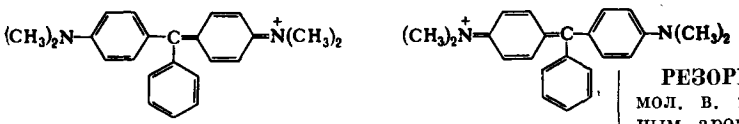
Цветность. Вопрос о том, какие особенности строения делают вещество окрашенным, т. е. сообщают ему способность поглощать свет в видимой области спектра, представляет значительный интерес для органич. химии. Длины волн видимого света велики по сравнению с размерами молекул, поэтому электрич. поле световой волны на расстояниях порядка молекулярных размеров можно считать постоянным в пространстве и зависящим только от времени. Чтобы описать наглядно поглощение энергии такого поля молекулой, вновь используем простейший пример — ион H_2^+. В отсутствии электрич. поля волновая функция основного состояния $(\psi_E)_1$ описывается ур-нием

(7), структуры HH+ (I) и H+H(II) представлены в ней с равными весами.

Вообразим, что внезапно возникает постоянное электрич. поле, направленное по оси иона; тогда энергия структур I и II становится различной и состояние $(\psi_E)_1$, существовавшее в момент $t = 0$, уже не будет стационарным — более выгодным энергетически будет состояние, в к-ром с бо́льшим весом представлена структура с дипольным моментом, направленным по полю. Поэтому возникнут колебания электронного облака с частотой резонанса ν, подобные рассмотренным ранее колебаниям, возникающим при внезапном сближении H и H+, но гораздо более слабые, поскольку изменение энергий структур под действием поля мало, так что начальное состояние лишь незначительно отличается от стационарного. Если ион H_2^+ находится в электрич. поле, периодически изменяющемся с частотой ν, то его электронное облако при каждом изменении поля получает как бы новый толчок и все более «раскачивается», подобно качелям; различие в коэфф. при ψ_I и ψ_{II} все возрастает. В результате система переходит в возбужденное состояние $(\psi_E)_2$, определяемое ур-нием (8), за счет энергии поля. При этом выполняется условие частот Бора:

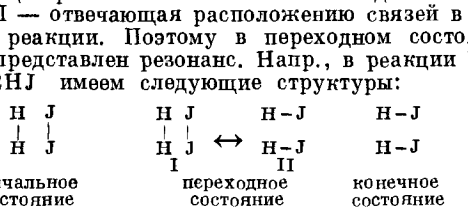
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Возможность поглощения света молекулой создается тем, что ее основное и возбужденное состояния являются различными суперпозициями структур, отличающихся друг от друга направлением или величиной дипольного момента. Чтобы соединение было окрашено, соответствующая частота резонанса должна отвечать видимой области спектра. Рассмотрение строения молекул органич. красителей показывает, что они всегда характеризуются наличием такого резонанса структур, при к-ром имеется возможность осцилляции электрич. заряда. Напр., катион малахитового зеленого обладает основными структурами след. типов:



Для более полного объяснения большой интенсивности окраски этого и подобных веществ существен также учет возможности второстепенных структур, содержащих C+.

Резонанс в переходном состоянии. В стабильных молекулах часто все связи локализованы; в таких молекулах нет резонанса структур. В противоположность этому для переходного состояния (активированного комплекса), возникающего в элементарном акте химич. реакции, по самой его природе возможны две валентные структуры: I — отвечающая расположению связей в исходных веществах и II — отвечающая расположению связей в продуктах реакции. Поэтому в переходном состоянии всегда представлен резонанс. Напр., в реакции $H_2 + J_2 = 2HJ$ имеем следующие структуры:



Энергии структур I и II в переходном состоянии почти равны, потому что переходное состояние соответствует пересечению потенциальных кривых структур I и II; в соответствии с этим энергия резонанса обычно значительна; она снижает энергию активации по сравнению с тем значением, какое было бы в отсутствии резонанса.

В нек-рых реакциях, в первую очередь — сопровождающихся изменением числа неспаренных электронов, энергия резонанса в переходном состоянии близка к нулю. Период резонанса T для структур I и II тогда велик. Между тем, конфигурации реагирующей системы атомов, достаточно близкие к точке пересечения потенциальных кривых для того, чтобы был возможен переход от структуры I к структуре II, существуют лишь малое время Δt. Согласно соотношению неопределенностей, $\Delta E \cdot \Delta t \approx h$, энергия конфигураций, существующих время Δt, содержит неопределенность ΔE. Когда разность энергий структур I и II в результате перемещения атомов становится больше ΔE, переход от структуры I к структуре II становится невозможным, т. к. он несовместим с сохранением энергии. Этим определяется величина Δt. Если $\Delta t \ll T$, переход от структуры I к структуре II мало вероятен и поэтому образование конфигурации переходного состояния в большинстве случаев не приводит к перестройке химич. связей, требующейся для осуществления реакции. Такие реакции наз. неадиабатическими (см. *Переходного состояния метод*).

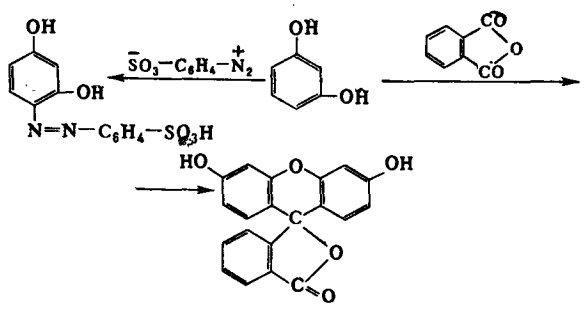
Как видно из приведенных примеров, хотя понятия, используемые в теории резонанса, подобно понятиям классич. теории химич. строения (напр., простая, двойная связь и т. п.), не допускают чрезмерного уточнения, это не мешает им быть весьма полезными для качественных суждений. Теория резонанса расширяет язык, на к-ром химик мыслит и сообщает свои мысли.

Лит.: Pauling L., The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, 3 ed., Ithaca [N. Y.], 1960 (рус. пер. 2 изд.—Паулинг Л., Природа химической связи, М.—Л., 1947); Wheland G. W., Resonance in organic chemistry, N. Y., 1955 (рус. пер. 1 изд.—Уэланд Д., Теория резонанса и ее применение в органической химии, М., 1948); Полинг Л., Природа теории резонанса, в сб.: Перспективы развития органической химии, пер. с англ., М., 1959, с. 13; его же, Теория резонанса в химии, пер. с англ., Ж. Всес. хим. о-ва, 1962, 7, № 4, 462; его же, Значение резонанса для природы химической связи и структуры молекул, Усп. химии, 1938, 7, № 9, 1312; Мортимер К., Теплоты реакций и прочность связей, пер. с англ., М., 1964, гл. 3 и 4.

М. И. Темкин.

РЕЗОРЦИН (*м*-диоксибензол, 1,3-диоксибензол), мол. в. 110,11 — бесцветные кристаллы с характерным ароматич. запахом, обладающие сладким вкусом; т. пл. 110,8°; т. кип. 280,8°/760 *мм*, 209,8°/100 *мм*, 152,1°/10 *мм*; d^{15}_{4} 1,272; константы диссоциации (30°): $K_1 = 7{,}11 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 4{,}78 \cdot 10^{-12}$; образует пикрат, т. пл. 89—90°.

Р. является восстановителем, однако более слабым, чем пирокатехин (окисляется аммиачным р-ром серебра только при нагревании). При взаимодействии Р. с диазотированной сульфаниловой к-той получается краситель резорциновый желтый. Конденсация Р. с фталевым ангидридом приводит к фенолфталеину:

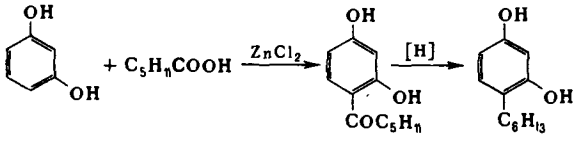


Р. легко ацетилируется в ядро при взаимодействии с карбоновыми к-тами и хлористым цинком. Эта реакция используется в пром-сти для получения эффектив-

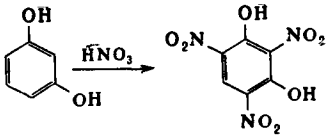
Растворимость резорцина в г/100 г растворителя при 20° и 60°

Растворитель	20°	60°
Вода	58,4	83,5
Этанол	61,0	73,2
Ацетон	66,9	75,1
Бензол	2,2	14,1
Хлороформ	—	1,2
Четыреххлористый углерод	—	0,3
Нитробензол	6,0	6,8

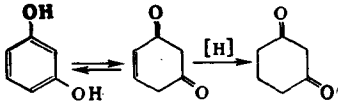
ного антисептика 4-гексилрезорцина:



При действии на Р. разб. азотной к-ты образуется стифниновая к-та:

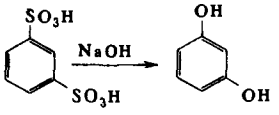


В нек-рых реакциях Р. реагирует в таутомерной кетонной форме. Так, напр., он очень легко восстанавливается амальгамой натрия (подобно другим 1,2-ненасыщенным кетонам) до дигидрорезорцина:



Для качественного определения Р. используют реакцию с хлорным железом (появление темно-фиолетового окрашивания, переходящего в черное) и реакцию с винной к-той в присутствии конц. серной к-ты (появление красно-фиолетового окрашивания). Количественно Р. определяют весовым способом по продукту конденсации с фурфуролом.

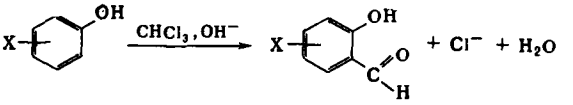
В пром-сти Р. синтезируют щелочным плавлением *м*-бензолдисульфокислоты:



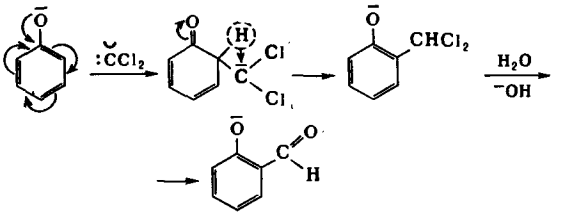
Р. может быть получен также наряду с пирокатехином и флороглюцином при сплавлении фенола с едким натром и при гидролизе *м*-дигалогенобензолов.

Р. используют как лекарственное вещество при кожных заболеваниях (реже как дезинфицирующее средство при желудочно-кишечных расстройствах), применяют для открытия и колориметрич. определения цинка, свинца и др. элементов, для колориметрич. определения фурфурола, сахаров; при открытии кетоз по Селиванову, как реагент на лигнин. В пром-сти Р. применяют для получения полимеров, красителей, лекарственных веществ, стабилизаторов и пластификаторов высокомолекулярных соединений, стифниновой к-ты, растворителей. *Э. Е. Нифантьев.*

РЕЙМЕРА — ТИМАНА РЕАКЦИЯ — синтез ароматич. *о*-оксиальдегидов взаимодействием фенолов с хлороформом в присутствии щелочи:

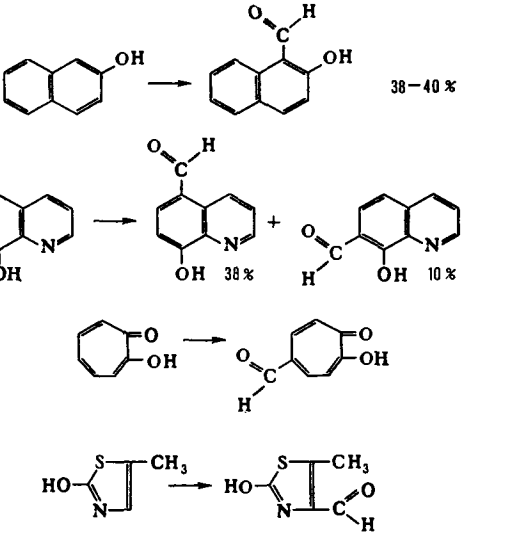


Образующийся при действии щелочи на хлороформ дихлоркарбен (см. *Карбены*) атакует фенолят-анион в *о*-положение с образованием дихлорметильного производного, к-рое затем гидролизуется по альдегида:

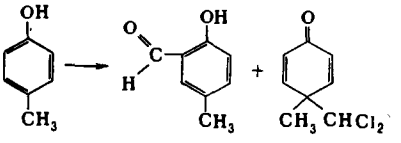


Наряду с *о*-оксиальдегидом, как правило, образуются незначительные количества *п*-изомера, в особенности в тех случаях, когда *о*-положение в исходном феноле занято.

В Р.—Т. р. вступают алкил-, алкокси- и галогенофенолы, причем легче всего реагируют соединения, содержащие указанные заместители в *п*-положении к оксигруппе. Наличие сульфо-, карбокси- или нитрогруппы в молекуле фенола несколько снижает выход соответствующего оксиальдегида. В реакцию легко вступают оксипроизводные ряда нафталина, хинолина, тропола, тиазола и др.

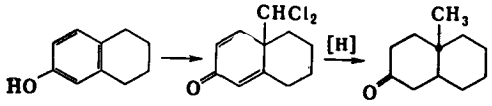


В случае *о*- и *п*-алкил- или арилфенолов электрофильной атаке дихлоркарбена могут подвергаться также и те положения ароматич. ядра, в к-рых уже находится заместитель. При этом образуются *гем*-замещенные производные ряда циклогексадиенона:

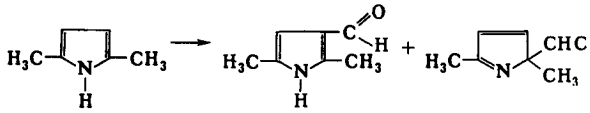


По такой схеме синтезированы бициклич. кетоны,

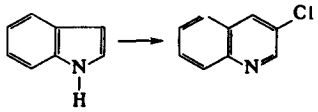
содержащие ангулярную метильную группу:



Электронные аналоги фенолов — пиррол, индол и их производные — легко вступают в Р.—Т. р. с образованием соответствующих альдегидов и *гем*-замещенных производных ряда пирролина и индоленина:



В нек-рых случаях в условиях Р.—Т. р. наблюдалось расширение кольца вследствие внедрения дихлоркарбена (см. *Чамичана реакция*)



Р.—Т. р. обычно осуществляют нагреванием фенола с избытком хлороформа и щелочи при 60—70° в течение нескольких часов. В качестве растворителя могут применяться пиридин, этанол и др. Реакция была открыта К. Реймером и Ф. Тиманом в 1876.

Лит.: 1) Серрей А., Справочник по органическим реакциям, М., 1962, с. 219; 2) Chem. Revs, 1960, 60, № 2, 169.

Л. С. Герман.

РЕЙНЕКЕ СОЛЬ (тетрароданоаминохромиат аммония) $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]\cdot H_2O$, мол. в. 354,43 — кристаллы красного цвета; хорошо растворяются в воде, спирте, эфире, образуя р-ры красного цвета; в водном р-ре Р. с. постепенно разлагается, причем р-р синеет и выделяется свободная HCN; аналогично Р. с. разлагается в кипящем спирте. При нагревании до 100—120° Р. с. теряет воду и далее разлагается; при нагревании с р-ром NaOH также происходит постепенное разложение с образованием $Cr(OH)_3$. Применяют Р.с.для осаждения Hg_2^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, первичных и вторичных аминов, пролина, оксипролина и нек-рых аминокислот для отделения Cd^{2+} от Zn^{2+} в присутствии тиомочевины, с алкалоидами в водном р-ре образует малорастворимую соль.

Лит.: Химические реактивы и препараты, под общ. ред. В. И. Кузнецова, М., 1953, с. 124; Гиллебранд В. Ф. [и др.], Практическое руководство по неорганическому анализу, пер. с англ., М., 1957; Багбанлы И. Л., Изв. АН Азерб. ССР, 1946, № 11, 81.

Д. Н. Васкевич.

РЕКТИФИКАЦИЯ — разделение жидких смесей, основанное на диффузионном обмене вещества между неравновесными фазами (жидкостью и паром) и сопровождаемое межфазным теплообменом. Процесс Р. управляется законами диффузии и равновесного распределения, имея в своей основе стремление системы к равновесию. Напр., если пар состава y_n приходит в тесный и достаточно продолжительный контакт с неравновесной жидкой фазой состава x_{n+1}, то такая система будет претерпевать изменения до тех пор, пока она не придет в состояние равновесия (рис. 1).

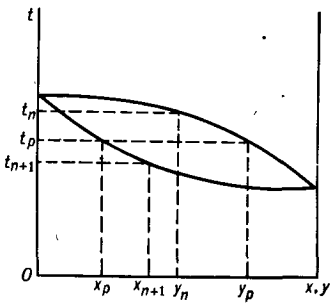


Рис. 1. Взаимодействие пара и жидкости.

При этом пар обогатится низкокипящим компонентом ($y_p > y_n$) и его темп-ра понизится ($t_p < t_n$), а жидкость обогатится высококипящим компонентом ($x_{n+1} > x_p$) и ее темп-ра соответственно повысится ($t_p > t_{n+1}$). Р. используется для разделения как жидких, так и ожиженных газовых смесей. Темп-рный диапазон рабочих процессов Р. весьма широк: порядка 1000° (при разделении расплавов с целью получения чистых металлов Zn, Pb, Cd и др.) и ниже 0° (при разделении воздуха, изотопов водорода и др.). Рабочие давления процесса Р. колеблются от десятков атмосфер (Р. этан-пропиленовой смеси) до нескольких *мм рт. ст.* (Р. высших жирных к-т).

Р. осуществляется в ректификационных колоннах, простейшая схема к-рых изображена на рис. 2. Ректификационная колонна состоит из куба-испарителя I, колонны II с внутренними распределительными устройствами и конденсатора III. Образовавшиеся в кубе-испарителе пары проходят через колонну снизу вверх, контактируя со стекающей жидкостью. Из колонны пар поступает в конденсатор, откуда часть образовавшегося конденсата, наз. флегмой, или орошением, возвращается в верхнюю часть колонны, а остаток представляет собой конечный продукт — дистиллят. Флегма стекает вниз, контактируя с паром, и попадает в куб-испаритель, где вновь испаряется. Внутреннее распределительное устройство, предназначенное для контакта жидкости и пара, представляет собой тарелки различных конструкций (колпачковые, ситчатые, решетчатые) или *насадки* (напр., кольца Рашига, седла Берля и др.). На практике весьма распространены т. наз. колпачковые тарелки; пар пронизывает жидкость, как это показано на рис. 3, обогащаясь низкокипящим компонентом.

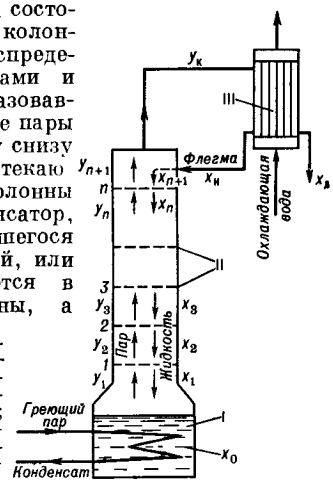


Рис. 2. Схема ректификационной колонны: I—куб-испаритель; II—распределительные устройства; III — конденсатор; *1, 2, 3, ...*—тарелки; x_1, x_2, x_3, ..., x_n—концентрация низкокипящего компонента в жидкости, стекающей с тарелок *1, 2, 3, ..., n*; y_1, y_2, y_3,..., y_n — концентрация низкокипящего компонента в парах, поступающих на *1, 2, 3, ..., n* тарелку; x_0 и $x_д$ — концентрация низкокипящего компонента в кубовой жидкости и дистилляте.

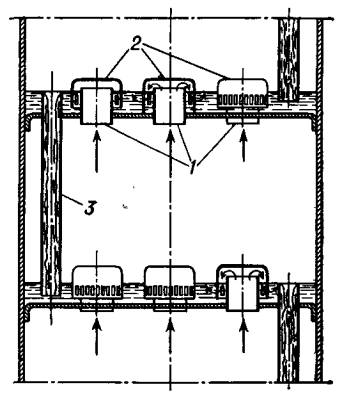


Рис. 3. Схема колпачковой тарелки: *1* — патрубок; *2* — колпачок; *3* — сливная трубка.

Для удобства анализа и практич. оценки работы ректификационных аппаратов вводят понятие об идеальной или теоретич. ректификационной тарелке (или ступени равновесия), т. е. о такой тарелке, на к-рой взаимодействующие фазы достигают равновесия. Исходя из этого понятия, рабочий процесс ректификационной колонны можно представить след. образом (см. рис. 2). В ректификационной колонне, содержащей $n+1$

теоретич. тарелок и установленной над дистилляционным кубом, на самую верхнюю тарелку поступает жидкость с преимущественным содержанием низкокипящего компонента бинарной смеси (x_n *моль/моль*). Восходящий поток пара, образующийся в дистилляционном кубе, содержит оба компонента, причем концентрация низкокипящего компонента равна y_1 *моль/моль*. На первой (самой нижней) тарелке уходящие пар и жидкость имеют равновесные составы y_2 и x_1 и взаимодействие фаз прекращается. При этом фазы разделяются и пар, пройдя через вторую тарелку, покидает ее с концентрацией низкокипящего компонента y_3, а на эту тарелку притекает жидкость неравновесного состава x_3. На второй тарелке снова наступает фазовое равновесие, пар и жидкость достигают равновесных концентраций (y_3 и x_2) и уходят на следующие тарелки: пар на третью, жидкость на первую; при достаточном числе тарелок пар на выходе из ректификационной колонны будет состоять практически из одного низкокипящего компонента ($y_к \approx 1$). Таким образом, поступающие на каждую тарелку потоки пара и жидкости неравновесны друг другу, в результате чего между ними происходит массо- и теплообмен: пар обогащается низкокипящим компонентом (темп-ра пара падает), а жидкость — высококипящим компонентом (ее темп-ра повышается). Для получения на выходе из ректификационной колонны пара, содержащего практически чистый низкокипящий компонент разделяемой смеси, необходим контакт пара в этом месте с жидкостью примерно того же состава. Такой жидкостью является флегма, возвращающаяся на верхнюю тарелку колонны из конденсатора.

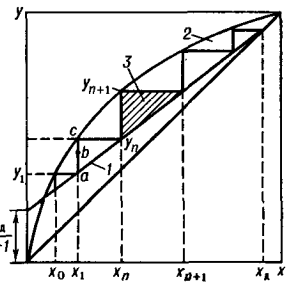


Рис. 4. Диаграмма $y - x$: *1* — рабочая линия; *2* — линия равновесия; *3* — теоретич. тарелка.

Наиболее удобной для анализа процесса Р. и для определения требуемого числа теоретич. тарелок при заданной степени разделения жидких смесей является диаграмма $y - x$ (см. рис. 4), описывающая зависимость между равновесными молярными концентрациями паровой (y) и жидкой (x) фаз. Вид кривой равновесия в этой диаграмме существенно зависит от свойств жидких смесей, к-рые могут быть гомогенными (при неограниченной взаимной растворимости компонентов) или гетерогенными (при частичной взаимной растворимости компонентов). На элементарной поверхности контакта фаз dF обогащение паровой фазы низкокипящим компонентом Ddy равняется обеднению жидкой фазы Wdx, поэтому:

$$Ddy = Wdx \qquad (1)$$

В ур-нии (1) принято, что молярные потоки фаз (D — паровой и W — жидкой) по высоте аппарата постоянны. Отсюда

$$D(y_к - y) = W(x_н - x) \qquad (2)$$

где y и x — концентрации пара и жидкости в произвольном сечении колонны. При полной конденсации выходящих из колонны паров $y_к = x_н = x_д$. Из ур-ния (2) следует:

$$y = \frac{x_д}{R+1} + \frac{R}{R+1}x \qquad (3)$$

где $R = W/П$ — флегмовое число, а $П = D - W$ — количество отбираемого дистиллята.

Ур-ние (3) в диаграмме $y - x$ представляет прямую, наз. рабочей линией (рис. 4). В диаграмме $y - x$ теоретич. тарелка представляет собой треугольник, построенный между рабочей линией и кривой равновесия (заштрихованный треугольник). При концентрации низкокипящего компонента в кубовой жидкости x_0 и дистилляте $x_д$ число теоретич. тарелок, необходимых для осуществления заданного процесса разделения, определяется ступенчатым построением между кривой равновесия и рабочей линией (по числу треугольников). Число теоретич. тарелок n, характеризующее трудность разделения смеси, зависит от конфигурации линии равновесия, диапазона концентраций ($y_н$ и $y_к$ или $x_к$ и $x_н$) и от флегмового числа R. С увеличением R число потребных тарелок (n) уменьшается. Для идеальных смесей, у к-рых коэфф. относительной летучести $\alpha = \text{const}$ (отношение давлений паров обоих компонентов при темп-ре кипения смеси), возможно аналитич. определение n. Флегмовое число R во многом характеризует экономичность процесса Р. С увеличением R увеличивается количество паров, образующихся в кубе-испарителе колонны:

$$D = W + П = П(R+1)$$

С количеством образовавшихся паров связаны расход тепла в кубе и расход охлаждающих средств (воды, холодильного рассола и т. д.) в конденсаторе. Предельными значениями R являются: 1) $R = \infty$ и $П = 0$ (колонна работает без отбора дистиллята), когда рабочая линия совпадает с диагональю диаграммы $y - x$; при этом n минимально; 2) $R = R_{мин.}$, когда рабочая линия пересекает линию равновесия в точке с абсциссой x_1, соответствующей составу исходной смеси; в этом случае для разделения требуется бесконечно большое n.

Минимальное значение флегмового числа

$$R_{мин.} = \frac{x_д - y_1}{y_1 - x_1} \qquad (4)$$

где y_1 — концентрация низкокипящего компонента в паре, равновесном жидкости состава x_1.

На практике ректификационные колонны работают с флегмовым числом $R = R_{мин.}\sigma$, где σ — коэфф. избытка флегмы, принимаемый чаще всего в пределах 1,25—3 (а в отдельных случаях и выше). Оптимальное значение R определяется экономич. соображениями, исходя из того, что с ростом σ уменьшается стоимость колонны, но возрастают эксплуатационные затраты, и наоборот.

Различают периодич. и непрерывную Р. При **периодической** Р. вся разделяемая жидкость загружается в куб колонны одновременно. По мере отбора дистиллята кубовая жидкость обедняется низкокипящими компонентами. В связи с этим для получения дистиллята постоянного состава ($x_д = \text{const}$) необходимо непрерывно увеличивать флегмовое число R (рабочая линия приближается к диагонали), вследствие чего при том же числе теоретич. тарелок, несмотря на непрерывное обеднение кубовой жидкости, дистиллят сохраняет постоянный состав. При периодич. Р. возможна работа и при $R = \text{const}$, но тогда в получаемом дистилляте будет непрерывно падать концентрация низкокипящих компонентов; в результате процесса при $R = \text{const}$ получается дистиллят средней концентрации $(x_д)_{средн.}$

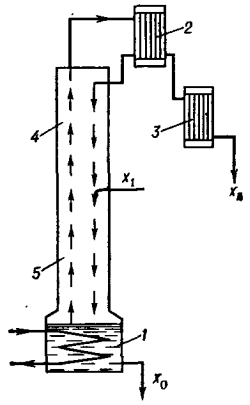


Рис. 5. Схема ректификационной колонны непрерывного действия: *1* — куб-испаритель; *2* — дефлегматор; *3* — конденсатор; *4* — укрепляющая колонна; *5* — отгонная колонна.

При **непрерывной** Р. (рис. 5) исходная смесь с концентрацией низкокипящих компонентов x_1 поступает на одну из промежуточных тарелок колонны, дистиллят постоянного состава $x_д$ непрерывно отводится из конденсатора, а обедненная низкокипящими компонентами жидкость состава x_0 — из куба. Местом ввода смеси колонна непрерывного действия делится на верхнюю и нижнюю части. В верхней части (укрепляющая колонна) происходит укрепление (обогащение) паров низкокипящими компонентами, а в нижней (отгонная колонна) происходит отгонка низкокипящих компонентов из стекающей жидкости.

Для отгонной части колонны соотношение между концентрациями низкокипящего компонента в стекающей жидкости (x) и восходящем паре (y) в любом сечении устанавливается соотношением:

$$y = -\frac{x_0}{R_0 - 1} + \frac{R}{R_0 - 1}x \qquad (5)$$

где R_0 — флегмовое число отгонной колонны, выражающее количество стекающей жидкости на единицу отводимой кубовой жидкости.

В диаграмме $y - x$ ур-ние (5) представляет рабочую линию отгонной колонны. Число теоретич. тарелок для отгонной части колонны определяется так же, как и для укрепляющей колонны, т. е. ступенчатым построением между линией равновесия и рабочей линией. Положение точки пересечения рабочих линий укрепляющей и отгонной колонн зависит от агрегатного состояния и темп-ры поступающей в колонну смеси. Основные варианты показаны на рис. 6. При значительном различии темп-р кипения и молярных скрытых теплот парообразования разделяемых компонентов потоки пара и жидкости не остаются постоянными по высоте колонны, поэтому рабочие линии на диаграмме $y - x$

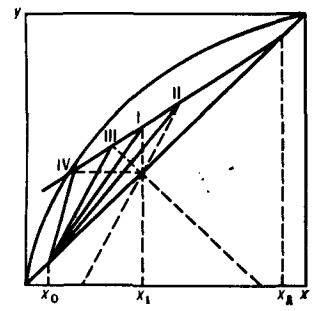


Рис. 6. Положение точки пересечения рабочих линий при различных агрегатных состояниях и темп-рах исходной смеси: I — смесь поступает при темп-ре кипения; II — смесь поступает при темп-ре ниже точки кипения; III — поступает парожидкостная смесь; IV — смесь поступает в виде насыщенного пара.

искривляются. В этих случаях расчет процесса Р. удобно производить при помощи диаграммы $i - a$ (энтальпия — состав). Из-за ограниченной поверхности и кратковременности контакта темп-ры жидкости и пара на тарелке в действительности не выравниваются и диффузионный обмен между фазами не завершается. Вследствие этого уходящие с тарелки пар и жидкость практически не достигают равновесного состояния, а лишь приближаются к нему. На реальной тарелке действительное обогащение паров ab всегда меньше теоретического ac (см. рис. 4), поэтому число действительных тарелок (или ступеней контакта) $n_д$ всегда больше теоретич. n. Отношение $n/n_д$ — средний кпд всех тарелок колонны (η), выражающий степень приближения уходящих с тарелок потоков к равновесию. В промышленных ректификационных колоннах η изменяется в диапазоне 0,2—0,8. Зависимость η от большого числа разнообразных факторов (относительной летучести компонентов разделяемой смеси, их вязкости, плотности пара и жидкости, величины коэфф. диффузии, скоростей фаз, конструкции тарелки и др.) не позволяет иметь единой математич. зависимости, отражающей влияние всех перечисленных величин на η. В связи с этим при выборе величины η ориентируются либо на опытные данные, полученные в аналогичных условиях (размеры и конструкция аппарата, скорости потоков), либо на эмпирич. зависимости, полученные в аналогичных условиях работы.

Наряду с колпачковыми тарелками применяют тарелки других конструкций (рис. 7); важнейшими из них являются: а) Тарелки «Юнифлекс» (рис. 7, *а*), характеризующиеся малым гидравлическим сопротивлением и состоящие из стандартных соединяющихся между собой желобов, одна сторона к-рых сплошная, а другая имеет зубчатые прорези. Пар проходит через прорези по всей длине желоба в одном направлении, что позволяет поддерживать одинаковый уровень жидкости на тарелке. б) Решетчатые тарелки (рис. 7, *б*), к-рые представляют собой металлич. решетку с прямоугольными прорезями. Тарелки обычно устанавливают без переливных стаканов. Свободное сечение решетчатой тарелки составляет ок. 40% от полного сечения колонны (для колпачковых и «Юнифлекс» примерно 10—13%), благодаря чему их производительность больше при меньшем гидравлич. сопротивлении. в) Ситчатые тарелки (рис. 7, *в*), представляющие собой горизонтальные диски, в к-рых равномерно распределены мелкие отверстия (0,8—2,5 *мм*). Для слива жидкости и регулирования ее уровня служат переливные стаканы, погруженные в гидравлич. затворы. Пар проходит через отверстия тарелки и барботирует через жидкость. Разновидностью таких тарелок являются тарелки, изображенные на рис. 7, *г* (т. наз. тарелки Кителя), компонуемые попарно. На нижней тарелке каждой пары жидкость движется от периферии к центру, а на верхней — от центра к периферии. Такое движение жидкости обеспечивается за счет кинетич. энергии потока пара, проходящего через отверстия ромбовидной формы, ориентированные так, чтобы пар выходил под нек-рым углом к плоскости тарелки. Преимуществом таких тарелок является относительно высокий кпд при сравнительно низких скоростях пара (~0,2 *м/сек*). г) Каскадные тарелки (рис. 7, *д*), состоящие из параллельных лопастей, к-рые служат для изменения направления поднимающегося пара из вертикального в горизонтальное; характеризуются относительно высоким кпд и незначительным гидравлич. сопротивлением.

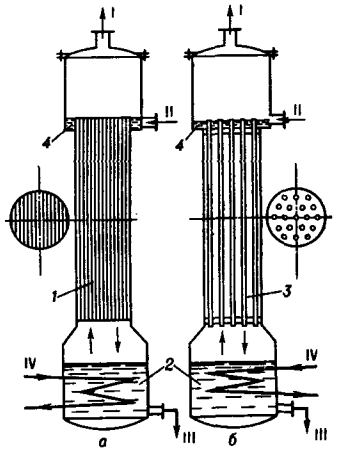


Рис. 8. Пленочные колонны: *а* — колонна с плоско-параллельной насадкой; *б* — колонна с трубчатой насадкой; *I* — пар в конденсатор; II — флегма; III — кубовая жидкость; IV — греющий пар; *1* — плоско-параллельная насадка; *2* — куб-испаритель; *3* — трубчатая насадка; *4*—распределитель жидкости.

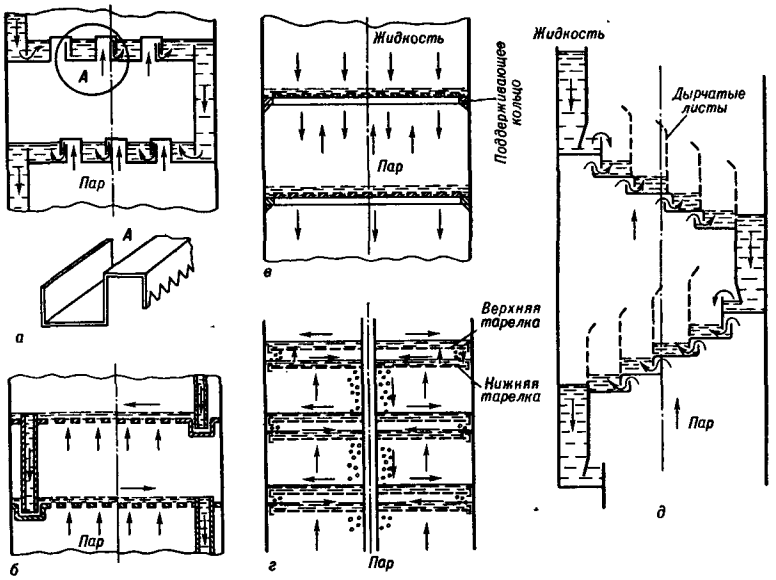


Рис. 7. Конструкции тарелок ректификационных колонн: *а* — тарелка «Юнифлекс»; *б* — решетчатая тарелка; *в* — ситчатая тарелка; *г* — ситчатая тарелка Кителя; *д* — каскадная тарелка.

При применении насадочных колонн последние заполняют инертными материалами в виде кусков определенных размеров или специально для этой цели изготовляемыми телами (кольца Рашига, седла Берля и т. п. — см. *Насадки*). Насадочные колонны отличаются простотой устройства, дешевизной изготовления, возможностью применения недефицитных материалов и относительно низким гидравлич. сопротивлением. Недостаток этих колонн — более низкая по сравнению с тарельчатыми эффективность (на единицу высоты) из-за неравномерного распределения потоков жидкости и пара по сечению колонны. Разновидностью насадочных колонн являются пленочные колонны с плоско-параллельной (рис. 8,*а*) или трубчатой (рис. 8,*б*) насадкой. Они имеют высокую производительность при малом гидравлич. сопротивлении, что весьма важно при работе под вакуумом. По эффективности, однако, они часто уступают даже насадочным колоннам.

Массообмен при Р. является многостадийным процессом: первая стадия — перенос переходящих компонентов к поверхности раздела между фазами, вторая — переход из фазы в фазу, третья — отвод компонентов в основную массу (ядро) новой фазы. Суммарная скорость процесса определяется, очевидно, скоростью наиболее медленной стадии (оставаясь мень-

ше этой скорости). Количество вещества G, переходящее из фазы в фазу, можно выразить ур-нием:

$$G = K \cdot \Delta_{ср.} F \cdot \tau \qquad (6)$$

где K — коэфф. массопередачи, *кг-моль/м² час* ($\Delta_{ср.} = 1$); $\Delta_{ср.}$ — средний градиент концентраций; F — поверхность контакта фаз, *м²*; τ — время, *час* (для стационарного процесса $\tau = 1$). В ур-нии (6) коэфф. массопередачи K характеризует влияние всех факторов, определяющих кинетику массообмена (скорость фаз, тип распределительного устройства, в частности насадки, физико-химич. свойства систем и т. д.). Численное значение величины K определяется экспериментальным путем, а в ряде случаев — по критериальным ф-лам, составленным на основе обобщения опытных данных методом теории подобия. Стремление взаимодействующих фаз в любом сечении аппарата достигнуть равновесия создает потенциальный градиент между рабочими концентрациями фаз (для паровой фазы y) и возможными в случае достижения равновесия (для паровой фазы $y_р$). Локальное значение градиента концентрации $\Delta = y_р - y$ меняется от сечения к сечению аппарата и выражается вертикальным отрезком, заключенным между равновесной и рабочей линиями. Среднее значение движущей силы по поверхности массообмена:

$$\Delta y_{ср.} = \frac{1}{F} \int_F (y_р - y)\, dF = \frac{y_к - y_н}{\int_{y_н}^{y_к} \frac{dy}{y_р - y}} \qquad (7)$$

где $y_к$ и $y_н$ — конечная и начальная концентрации низкокипящего компонента в паровой фазе. Ур-ния (6) и (7) при известном значении K позволяют определять поверхность массообмена, необходимую для осуществления заданного процесса Р. Практически эти ур-ния применимы для аппаратов с фиксированной поверхностью контакта фаз (пленочные, насадочные), а их использование для тарельчатых аппаратов встречает пока большие затруднения.

Заметим, что рабочая высота (H) пленочных и насадочных ректификационных колонн часто определяется также через число теоретич. тарелок n:

$$H = h_э n \qquad (8)$$

где $h_э$ — высота аппарата, обеспечивающая изменение концентрации в паровой или жидкой фазах, эквивалентное одной теоретич. тарелке. Величина $h_э$ зависит от массовых скоростей пара и жидкости, степени смачиваемости поверхности насадки, диаметра колонны, отношения диаметра колонны к размеру насадки, высоты слоя насадки, распределения потоков по сечению колонны, физико-химич. свойств жидкости и пара и др. При любой конструкции тарелок или других распределительных устройств высота тарельчатой ректификационной колонны определяется числом действительных тарелок и выбранным расстоянием между ними. Диаметр колонны определяется пропускной способностью выбранного распределительного устройства по паровой и жидкой фазам. Чем больше допускаемая нагрузка по пару, тем меньше диаметр аппарата. Предельную скорость парового потока можно определять по эмпирич. зависимостям.

Для колонн с колпачковыми тарелками:

$$W = \frac{3,4}{d_к^{2/3}} \sqrt{\frac{\gamma_ж}{\gamma_п}}\, h \ \textit{см/сек}$$

где h — расстояние между верхом колпачка и вышележащей тарелкой, *см*; $d_к$ — диаметр колпачка, *см*; $\gamma_ж$ и $\gamma_п$ — плотности жидкости и пара, *кг/м³*.

Для колонн с ситчатыми тарелками:

$$W = 5 \sqrt{\frac{\gamma_ж}{\gamma_п}} \ \textit{см/сек}$$

В насадочных колоннах скорость пара не может превышать нек-рого предельного ее значения, по достижении к-рого жидкость, не будучи в состоянии преодолеть скоростной напор парового потока, перестает стекать вниз. Эта «критическая» скорость, называемая скоростью захлебывания ($W_{зах.}$), зависит от физич. свойств жидкости и пара, соотношения их потоков и геометрич. характеристики насадки. На практике рабочая скорость паров в насадочных колоннах допускается на 10—15% ниже значения $W_{зах.}$

В одной ректификационной колонне возможно получение практически чистых компонентов лишь при разделении бинарных смесей. Для разделения m-компонентной смеси на практически чистые компоненты требуется $m-1$ ректификационных колонн. При этом число возможных вариантов схем разделения быстро возрастает с увеличением числа компонентов смеси. В качестве примера на рис. 9 приведены схемы разделения четырехкомпонентной смеси (компоненты A, B, C, D), из к-рых A является наиболее низкокипящим, а D — наиболее высококипящим. Практически чистые компоненты, в зависимости от варианта рабочей схемы, могут отбираться в виде кубовых остатков из отдельных колонн или в виде дистиллятов после дефлегматоров этих колонн. Так, по первому варианту (рис. 9, I) компоненты D, C и B отводятся в виде кубовых остатков из колонн, а компонент A — в виде дистиллята из последней колонны. Выбор того или иного варианта рабочего процесса производится на основании технико-экономич. расчета, учитывающего расход тепла, размеры отдельных ректификационных колонн и теплообменных аппаратов, а также достигаемую степень разделения исходной жидкой смеси.

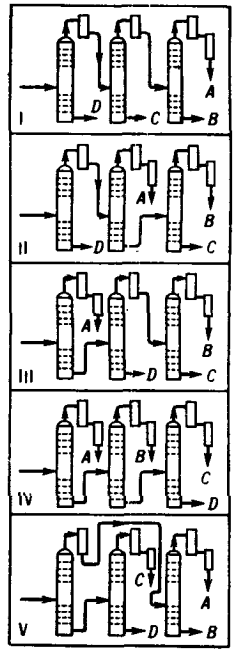


Рис. 9. Варианты ректификации четырехкомпонентной смеси.

Расчет Р. тройных смесей выполняют при помощи треугольной диаграммы фазового равновесия. Для четырехкомпонентной системы расчет процесса иногда ведут в пространственной диаграмме, а при большем числе компонентов графич. представление фазового равновесия уже невозможно. Это обстоятельство, а также поливариантность системы затрудняет расчет процесса и изучение влияющих на него факторов. Из предложенных методов расчета наиболее точным является метод «от тарелки к тарелке», трудоемкость к-рого значительно уменьшается в случае применения электронных счетных машин.

С уменьшением рабочего давления в аппарате понижается темп-ра процесса и увеличивается, как правило, коэфф. относительной летучести α, что облегчает Р. (уменьшается потребное число теоретич. тарелок). Методом вакуум-Р. пользуются также в случае разделения термолабильных жидкостей. Темп-ра процесса может быть также понижена при осуществлении его в токе водяного пара или инертного газа. Аппараты для вакуум-Р. должны обладать низким гидравлич. сопротивлением.

В пром-сти часто приходится разделять жидкие смеси, компоненты к-рых образуют либо *азеотропные смеси*, либо обладают очень низкой относительной летучестью. Разделение таких смесей, практически неосуществимое описанными ранее методами, оказывается возможным при применении азеотропной и экстрактивной Р. В обоих случаях к разделяемой смеси добавляется новый компонент (разделительный агент) S, вызывающий либо образование новой азеотропной смеси, либо изменение относительной летучести разделяемых компонентов.

Ректификация азеотропная основана на том, что добавляемый компонент S образует новый азеотроп с одним или бо́льшим числом компонентов смеси, но с более глубоким минимумом (больше 90% известных азеотропных смесей), или более высоким максимумом темп-ры кипения. При этом в новом азеотропе количественное соотношение компонентов должно быть иным, чем в ректифицируемой исходной смеси. Т. обр., из ректификационной колонны уходят дистиллят и кубовый остаток, из к-рых один приближается по составу к новой азеотропной

смеси (чаще всего — дистиллят), а второй содержит преим. целевой компонент.

В качестве примера азеотропной Р. на рис. 10 приведена схема получения абсолютного этилового спирта, образующего с водой азеотропную смесь, содержащую 95,57 вес. % этанола. В качестве добавляемого компонента используется бензол, образующий тройную азеотропную смесь: бензол — этанол — вода (т. кип. 64,85°) с соотношением компонентов (в вес. %): 74,1 : 18,5 : 7,4; 95%-ный этанол вместе с расчетным количеством бензола вводится в колонну *1*, из куба к-рой отводится чистый спирт, а сверху — тройная азеотропная смесь, в к-рой этанол и вода находятся в соотношении 18,5 : 7,4 (при соотношении в исходной смеси 95,57 : 4,43). После конденсации тройная азеотропная смесь проходит в разделительный сосуд *2*, откуда богатый бензолом верхний слой используется как флегма, а нижний направляется в колонну *3*. Сверху колонны *3* отводится бинарная азеотропная смесь бензол—этанол (67,4 : 32,4, при т. кип. 68,2), а снизу — слабый этанол, поступающий в колонну *4*, из куба к-рой отводится вода, а дистиллят представляет 95%-ный этанол, присоединяемый к исходной смеси. В этой схеме, благодаря расслаиванию образующейся тройной азеотропной смеси на два слоя, облегчается возврат бензола в колонну *1*.

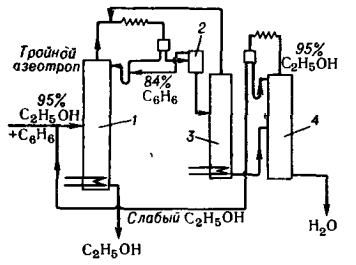


Рис. 10. Схема процесса азеотропной ректификации: *1*, *3*, *4* — колонны; *2* — разделительный сосуд.

Процесс в 1-й колонне можно наглядно проследить в треугольной диаграмме фазового равновесия системы бензол — этанол — вода (рис. 11), где вершины соответствуют чистым компонентам, а стороны — их бинарным смесям; пунктирная кривая *K* ограничивает область расслаивающихся р-ров. Компоненты смеси этанол — бензол — вода образуют три бинарные смеси с азеотропными точками M_1, M_2 и M_3 на сторонах треугольника. Так как состав тройной азеотропной смеси характеризуется точкой *M*, то в поле равностороннего треугольника образуются три участка (*a*, *b*, и *c*), ограниченные линиями MM_1, MM_2 и MM_3. Точка *M* расположена в области между кривой *K* и нижним основанием треугольника. Жидкие смеси, расположенные внутри каждого участка (*a*, *b*, *c*), при Р. могут быть разделены на смеси, составы к-рых лежат в пределах того же участка, но во всех случаях одним из продуктов будет азеотропная смесь, характеризуемая точкой *M*. Так, смесь участка *a* может быть разделена на этанол и смесь состава *M* (если состав исходной смеси располагается на прямой *m*, соединяющей точку *M* с вершиной треугольника, соответствующей чистому этанолу). Следовательно, для выделения чистого этанола из бинарной смеси вода — этанол (точка *F*) необходимо прибавить к ней бензол (процесс смешения идет по прямой, соединяющей *F* с вершиной чистого бензола) в таком количестве, чтобы результирующая тройная смесь расположилась на прямой *m* (точка *E*). Такая смесь образуется перед входом в 1-ю колонну (рис. 13).

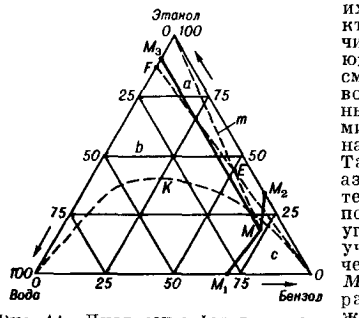


Рис. 11. Диаграмма фазового равновесия азеотропной смеси бензол—этанол—вода.

Ректификация экстрактивная основана на том, что добавляемый компонент *S* (экстрагент) либо просто увеличивает относительную летучесть α разделяемых компонентов, либо даже вызывает исчезновение азеотропа. На рис. 12, *а* показана диаграмма *y—x* для системы, имеющей незначительную относительную летучесть (линия равновесия — сплошная) и состоящую, напр., из близкокипящих соединений одного гомологич. ряда (бутан—бутен или бутен—бутадиен). На рис. 12, *б* показана диаграмма *y—x* для бинарной смеси с азеотропной точкой (линия равновесия — сплошная), но компоненты к-рой имеют значительную разность темп-р кипения (этанол—вода или толуол—октан). При добавке компонента *S* линии фазового равновесия принимают форму пунктирных кривых, вполне благоприятных для процесса разделения. Очевидно, в случае азеотропной смеси добавляемый компонент *S* должен настолько изменить

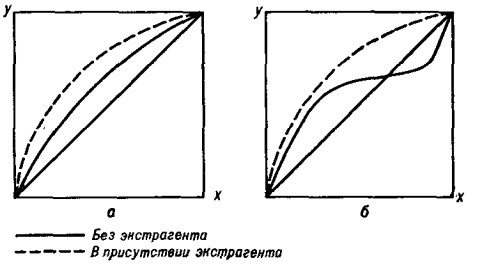


Рис. 12. Влияние экстрагента на фазовое равновесие при экстрактивной ректификации: *а* — диаграмма *y — x* для бинарных смесей с незначительной относительной летучестью; *б* — диаграмма *y—x* для азеотропных бинарных смесей.

коэфф. активности компонентов (γ_A, γ_B), чтобы в интервале рабочих темп-р колонны $\gamma_A/\gamma_B \neq P_A/P_B$ (в азеотропной точке $\alpha_P = \gamma_A/\gamma_B \cdot P_A/P_B = 1$).

Процесс экстрактивной Р. можно рассмотреть на примере разделения бензола и циклогексана (рис. 13), имеющих при атмосферном давлении весьма близкие темп-ры кипения и образующих азеотропную смесь при концентрации бензола 51,5 мол. %. При добавке сильно полярного фенола значительно увеличивается относительная летучесть смеси бензол — циклогексан. В этом процессе сырьевой поток, содержащий бензол и циклогексан, непрерывно вводится в точке *F* колонны, а фенол в нек-рой точке *N* между тарелкой подачи сырья и верхом колонны. Фенол значительно менее летуч, чем бензол или циклогексан; он стекает вниз вместе с кубовой жидкостью. На всех тарелках колонны ниже точки *N* поддерживается высокая концентрация фенола ($\sim$ 80—90%). Часть колонны ниже точки подачи сырья используется для отпарки циклогексана из бензола и фенола. В секции между точками *F* и *N* происходит экстракция бензола из паровой фазы, поэтому выше точки *N* в парах практически содержатся лишь циклогексан и фенол. В части колонны над точкой ввода фенола происходит отделение циклогексана от фенола. Выходящие пары представляют практически чистый циклогексан. Кубовая жидкость колонны *1*, содержащая весь бензол и фенол, направляется в колонну *4* регенерации экстрагента, где бензол отгоняется, а регенерированный фенол выводится из куба-испарителя и возвращается на линию подачи в колонну *1*.

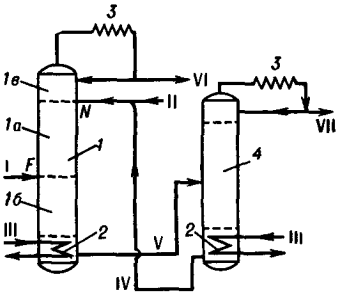


Рис. 13. Разделение бензола и циклогексана экстрактивной ректификацией: I — смесь бензола с циклогексаном; II — свежий фенол; III — водяной пар; IV — циркулирующий экстрагент (фенол); V — бензол—фенол; VI — циклогексан; VII — бензол; *1* — колонна экстрактивной ректификации (*1а* — экстракционная секция, *1б* — отпарная секция; *1в* — секция регенерации экстрагента); *2* — кипятильник; *3* — конденсатор; *4* — колонна регенерации экстрагента.

Одной из важнейших проблем при расчете как экстрактивной, так и азеотропной Р. является определение относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии разделительного агента. Расчетные методы обычно дают правильное представление о качественных зависимостях для равновесных фаз, но не всегда обеспечивают получение необходимых количественных данных. Выбор разделительного агента во многом определяет эффективность азеотропной и экстрактивной Р. Для экстрактивной Р. смесей из химически неблизких компонентов разделительным агентом может служить вещество, обладающее большим химич. сходством с одним из компонентов. Для таких смесей хорошим разделительным агентом часто являются высококипящие гомологи одного

из компонентов (напр., бутилацетат при разделении этилацетата и этанола). Для смесей же, разделяемые компоненты к-рых химически близки (рис. 12, *а*), особенно если они являются гомологами с близкими темп-рами кипения или стереоизомерами, подбор подходящего разделительного агента весьма затруднителен. Наибольшее промышленное применение в качестве разделительного агента получили: фурфурол, нитробензол, нитротолуол, фенол, анилин, ацетофенон, диметилформамид, ацетон, ацетонитрил и др. В нек-рых случаях в качестве разделительного агента используются и минеральные вещества (напр., $CaCl_2$ при получении абс. этилового спирта, CH_3COONa при разделении изопропилового и этилового спиртов). При выборе разделительного агента, способного образовать азеотропы с компонентами разделяемых смесей, полезным является метод, базирующийся на характере водородных связей. В случаях, когда водородные связи между разноименными молекулами смеси слабее, чем между одноименными, обнаруживается положительное отклонение от закона Рауля (минимум темп-ры кипения), и наоборот. При равенстве этих связей смесь приближается к идеальной. Оптимальный разделительный агент, помимо способности увеличивать относительную летучесть разделяемых компонентов или образовывать новую азеотропную смесь, должен быть термостойким, дешевым и нетоксичным и не должен вступать во взаимодействие с компонентами исходной смеси и обладать корродирующим действием. Темп-ра кипения разделительного агента должна быть значительно выше (экстрактивная ректификация) или ниже (азеотропная ректификация) темп-р кипения компонентов исходной смеси. Если состав азеотропной смеси значительно изменяется с давлением (напр., этанол—вода, вода—муравьиная к-та), то возможно разделение азеотропных смесей без добавки третьего вещества. В этом случае применяется двухколонная схема разделения, при к-рой в первой колонне, работающей под давлением P_1, разделение ведется до состава $x_д$, близкого к азеотропному. При подаче этой смеси во вторую колонну, работающую под давлением P_2, она уже находится за пределами азеотропной точки, а поэтому в ней возможно получение чистого низкокипящего компонента. Гетероазеотропные смеси (напр., *н*-бутанол—вода) можно разделять по схеме (рис. 14), в к-рой две колонны работают под одинаковым давлением. Переход через азеотропную точку здесь достигается за счет расслаивания дистиллятов обеих колонн. При этом один слой направляется обратно в 1-ю колонну, а второй во 2-ю колонну. В таком процессе практически чистые компоненты смеси отводятся из кубов обеих колонн.

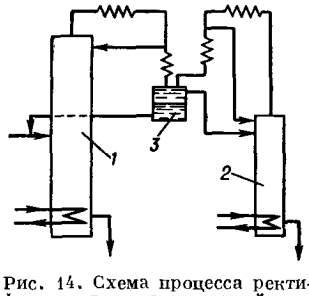


Рис. 14. Схема процесса ректификации гетероазеотропной смеси: *1* — первая колонна; *2* — вторая колонна; *3* — разделительный сосуд.

Лит.: Гельперин Н. И., Дистилляция и ректификация, М.—Л., 1947; Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 7 изд., М., 1961; Ціборовский Я., Процессы химической технологии, пер. с польск., Л., 1958; Багатуров С. А., Теория и расчет перегонки и ректификации, М., 1961; Коган В. Б., Азеотропная и экстрактивная ректификация, Л., 1961; Додж Б. Ф., Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии, пер. с англ., М., 1950; Скобло А. И., Трегубова И. А., Егоров Н. Н., Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, М., 1962; Кафаров В. В., Основы массопередачи, М., 1962; Перегонка, пер. с англ., под ред. М. Г. Гоникберга, М., 1954; Robinson C. S., Gilliland E. R., Elements of fractional destillation, 4 ed., N. Y. — [a. o.], 1950; Kirschbaum E., Destillier- und Rektifiziertechnik, 3 Aufl., B.—[u. a.], 1960; Coulson J. M., Richardson J. F., Chemical engineering, v. 1—2, L., 1955; Treybal R. E., Mass-transfer operations, N. Y.—[a. o.], 1955; Perry J. H. [ed.], Chemical engineer's handbook, 3 ed., N. Y.— [a. o.], 1950; Гельперин Н. И., Пебалк В. Л., Хим. пром-сть, 1963, № 6, 40.
Н. И. Гельперин, В. Л. Пебалк.

РЕКТИФИКАЦИЯ АЗЕОТРОПНАЯ — см. *Ректификация.*

РЕЛАКСАЦИЯ механическая в полимерах — изменение напряженного состояния полимера при переходе от неравновесного расположения элементов его структуры (цепных макромолекул, пачек макромолекул, микрокристаллов и т. д.) к равновесному. Р. вызывается механич. воздействиями и, в зависимости от их режима, развивается по тому или иному пути. Простейшие формы Р. в полимерах: Р. напряжения — убывание напряжения со временем при поддержании постоянной величины деформации (например, сдвига, одноосного растяжения или сжатия), Р. деформации (ползучесть, упругое последействие) — возрастание деформации при непрерывном и постоянном по величине механич. напряжении или убывание ранее развившейся деформации после снятия внешнего напряжения; *гистерезис механический.* Скорость Р., определяемая, в конечном счете, скоростью молекулярных перегруппировок, резко зависит от темп-ры. Мерой скорости Р. является время, в течение к-рого отклонение от равновесия уменьшается в *е* раз по сравнению с начальным значением. Р. механическая в полимерах — сложный процесс, к-рый условно можно расчленить на ряд простых процессов, вследствие чего приходится иметь дело не с одним временем Р., а с широким набором (спектром) времен. Если известен набор времен Р. напряжения, то при небольших деформациях и напряжениях, в принципе, могут быть рассчитаны как времена Р. деформации, наз. временами запаздывания, так и скорости релаксационных процессов для любых других режимов деформации.

Р. проявляется наиболее явно, когда скорость акта механич. воздействия сравнима со скоростью Р. процесса. Поскольку набор времен Р. для полимеров нередко охватывает длительности от 10^{-3} сек. до нескольких лет, это условие обычно выполняется, т. е. при деформации полимерных тел практически всегда наблюдаются релаксационные явления. Однако для каждого полимера существуют темп-рные области наибольшего проявления Р. Это обусловлено темп-рной зависимостью времен релаксации τ_i, имеющей вид:

$$\tau_i = \tau_{i0} e^{\frac{U}{RT}}$$

где T — абс. темп-ра, R — газовая постоянная, τ_{i0} и U — постоянные, характерные для данного полимера ($i = 1,2...$). При достаточно низких темп-рах все τ_i очень велики и Р. не успевает развиться за время воздействия, а при очень высоких темп-рах величины τ_i очень малы и Р. проходит практически мгновенно.

При изотермич. периодич. воздействиях обнаруживаются частотные области максимального проявления Р., соответствующие периодам воздействия, сравнимым с временами Р. при темп-ре опыта. При больших частотах Р. не успевает развиваться за период воздействия, а при малых проходит за небольшую его долю. В областях наибольшего проявления релаксационных процессов, расположенных вблизи темп-р стеклования и текучести (см. *Стеклование полимеров*, *Вязкость полимеров*), наблюдается взаимная компенсация влияний темп-ры и частоты воздействия (повышение темп-ры можно компенсировать повышением частоты).

Вследствие Р. формально вычисляемые модули упругости и коэфф. вязкости зависят от длительности воздействий, т. е. нарушаются законы Гука для упругих полимерных тел и закон вязкости Ньютона для текучих полимерных тел. Поэтому изучение Р. имеет наряду с теоретическим (определение изменений структуры тел при их деформации) важнейшее технич. значение (расчет конструкций из полимеров, определение параметров процессов переработки полимеров в изделия и пр.). В связи с этим широкое распространение получило *термомеханическое исследование полимеров.*

Для расчета Р. пользуются ур-ниями: упруго-вязкого тела по Максвеллу

$$\frac{d\sigma}{dt} = E\frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau}$$

и вязко-упругого тела по Фойгту и Кельвину

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\frac{d\varepsilon}{dt}$$

а также более точным ур-нием Больцмана

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) - \int_0^t f(t-\theta)\,\varepsilon(\theta)\,d\theta$$

[σ — напряжение, ε — деформация, t — время, τ — время Р., E — модуль упругости, η — вязкость, $f(t-\theta)$ — функция воспоминаний, характеризующая влияние предыдущей истории воздействия на механич. состояние тела в данный момент]. Вольтерра с помощью теории функционалов дал наиболее общие формальные ур-ния релаксационных явлений в любых телах. После выяснения строения полимерных тел цель исследований Р. — установление связей между ранее найденными формальными описательными закономерностями и структурой полимерных тел, а также дальнейшее развитие количественных методов описания Р.

Несмотря на значительное углубление знаний о механизме и законах Р. механической в полимерах и других телах, до сих пор полная теория Р. не создана. Основная трудность состоит в исключительном разнообразии форм проявления Р. и громоздкости количественного описания. Причиной этого, несомненно, являются обнаруженные в последние годы сложные *структуры надмолекулярные полимеров.*

Лит.: Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960; Тобольский А., Свойства и структура полимеров, пер. с англ., М., 1964; Александров А. П., Лазуркин Ю. С., Ж. техн. физ., 1939, 9, вып. 14, 1249; Слонимский Г. Л., ДАН СССР, 1961, 140, № 2, 343. *Г. Л. Слонимский.*

РЕНЕЯ НИКЕЛЬ (скелетный никель)— никелевый катализатор, изготовленный по способу Ренея (предложен в 1925). Получается сплавлением Ni с Al (реже Ni с Si, Mg или Zn). Сплавление Ni с Al производится при 1200°. Содержание Ni в сплаве Ренея составляет от 20 до 50%. Al удаляют из сплава растворением его в конц. (10—35%-ном) р-ре NaOH, после чего промывают Р. н. водой и спиртом в атмосфере H_2. Р. н. — серо-черный или черный порошок; он очень пирофорен и поэтому хранится под слоем воды или спирта. Р. н. обладает высокой пористостью и уд. поверхностью и содержит значительные количества водорода. Применяют его гл. обр. как активный катализатор гидрирования и восстановления органич. соединений. На Р. н. уже при комнатной темп-ре гидрируются олефиновые и ацетиленовые углеводороды, а при 100—200° — бензол и др. ароматич. соединения. На Р. н. легко протекает восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, восстановление карбоновых к-т, нитрилов, оксимов, обессеривание органич. соединений и др. реакции.

Лит.: Либер К., Мориц Ф., Скелетные никелевые катализаторы и их применение, в сб.: Катализ, катализаторы органических реакций, пер. с англ., М., 1955, с. 108; Богословский Б. М., Казакова З. С., Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии, М., 1957. *О. В. Крылов.*

РЕНИЙ (Rhenium) Re — химич. элемент VII гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 75; ат. в. 186,21. В природном Р. два изотопа: стабильный Re^{185} (37,07%) и слаборадиоактивный Re^{187} (62,93%, $T_{1/2} = 10^{11}$ лет). Из искусственных радиоактивных изотопов Р. в качестве индикаторов используют Re^{184} ($T_{1/2} = 50$ дней), Re^{186} ($T_{1/2} = 88{,}9$ часа), Re^{188} ($T_{1/2} = 16{,}7$ часа). Электронная конфигурация атома Р. $5d^5 6s^2$. Энергии ионизации (в *эв*): $Re^0 \to Re^+ \to Re^{2+} \to Re^{3+} \to Re^{4+} \to Re^{5+} \to Re^{6+} \to Re^{7+}$ соответственно равны 7,87; 16,6; 26,0; 37,7; 51; 64; 79. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Р. 86 *барн.*

Д. И. Менделеев в 1869 предсказал существование двух элементов VII гр., аналогов марганца. Об их открытии в последующие 53 года сообщали многие исследователи, но без достаточных оснований. В 1922 В. и И. Ноддак начали систематич. поиски аналогов Mn в различных минералах; в 1925 они сообщили об открытии элемента с п. н. 75 в колумбите. Несколько месяцев спустя И. Друце и Ф. Лоринг сообщили об открытии элемента в пиролюзите. Первое промышленное произ-во Р. было организовано в начале 30-х гг. в Германии. В настоящее время Р. получают также в СССР, США, Англии, Франции и ФРГ.

Р.— типичный рассеянный элемент. Его содержание в земной коре 10^{-7} вес. %. Опубликованы сообщения о существовании трех минералов: окисла Р., сульфида Р. и сульфорената меди $CuReS_4$ (минерал джезказганит). Однако ни один из них не выделен в чистом виде и состав их точно не установлен. Повышенные концентрации Р. отмечены в колумбитах, танталитах, цирконатах (альвит), минералах иттриевых и эрбиевых земель (тортвейтит, гадолинит), сульфидах меди и особенно в молибденитах, служащих основным источником Р. Связь Р. с молибденитами обусловлена изоморфизмом MoS_2 и ReS_2. Содержание Р. в них от 0,1% до 10^{-5} вес. %. Более богаты Р. молибдениты медно-молибденовых месторождений. Важный источник Р.— нек-рые медные сульфидные концентраты, в к-рых он содержится в пределах 0,002—0,005%.

Физические свойства. Р.— светло-серый металл, кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решетке ($a = 2{,}760$ Å, $c = 4{,}458$ Å). Атомный радиус 1,373 Å; ионные радиусы Re^{4+} 0,72 Å, Re^{7+} 0,56 Å; плотн. 21,04; т. пл. 3180°±20°; т. кип. 5900°. Давление пара над твердым Р. (*мм рт. ст.*): $5{,}88 \cdot 10^{-9}$ (2027°); $5{,}07 \cdot 10^{-6}$ (2327°); $5{,}1 \cdot 10^{-4}$ (2727°). Теплота плавления 7,9 *ккал/г-атом*; теплота сублимации 185,4 *ккал/г-атом.* Уд. теплоемкость 0,03653 *кал/г·град* (0—1200°); термич. коэфф. линейного расширения $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ (20—500°). Уд. электросопротивление ($ом \cdot см \cdot 10^6$): 19,3 (20°); 80,5 (110°); 98,5 (1700°); 109,0 (2300°); термич. коэфф. электросопротивления $3{,}9 \cdot 10^{-6}$. Темп-ра перехода в состояние сверхпроводимости 1,699° K; работа выхода электрона 4,80 *эв.* Р. парамагнитен, атомная магнитная восприимчивость $68{,}7 \cdot 10^{-6}$. В отличие от вольфрама, Р. пластичен в литом и рекристаллизованном состоянии и деформируется на холоду. Модуль упругости Р. 47 000 *кГ/мм²*, что выше, чем у всех металлов, за исключением осмия и иридия. Это обусловливает высокое сопротивление деформации и быстрый наклеп при обработке давлением. Так, предел прочности на растяжение отожженной проволоки 120 *кГ/мм²*, а после протяжки на холоду (обжатие 15%) — 235 *кГ/мм²*. Твердость по Виккерсу отожженного Р. 250, деформированного 800. Р. отличается высокой длительной прочностью при

1000—2000°. При горячей деформации Р. на воздухе наблюдается его горячеломкость, связанная с образованием легкоплавкой окиси по границам зерен.

Химические свойства. Р. устойчив на воздухе при обычной темп-ре. Окисление металла с образованием окислов (ReO_3, Re_2O_7) наблюдается начиная с 300° и интенсивно протекает выше 600°. Р. не реагирует с водородом вплоть до темп-ры плавления и непосредственно не взаимодействует с азотом (нитрид $ReN_{0,43}$ получается по реакции между $ReCl_3$ и NH_3 при 300—350°). Р. в значительно меньшей степени, чем вольфрам, взаимодействует со следами паров воды в вакууме или атмосфере инертного газа при высоких темп-рах (1700—2000°). Р. не образует карбидов, в отличие от других тугоплавких металлов. Фтор и хлор реагирует с Р. при нагревании с образованием ReF_6 и $ReCl_5$, с бромом и иодом металл непосредственно не взаимодействует (см. *Рения галогениды*). Пары серы при 700—800° реагируют с Р. с образованием ReS_2 (см. *Рения сульфиды*). В парах, содержащих летучие соединения бора (бораны, галогениды бора), при 1750° и выше Р. образует бориды, состав и свойства к-рых мало изучены. При нагревании с кремнием или в парах соединений кремния (хлориды, силаны) образуются силициды: ReSi, Re_3Si, $ReSi_2$. Р. не корродирует в соляной и плавиковой к-тах любых концентраций на холоду и при нагревании до 100°. В азотной к-те, горячей конц. H_2SO_4, перекиси водорода металл растворяется с образованием рениевой к-ты. В р-рах щелочей при нагревании Р. медленно корродирует, расплавленные щелочи быстро растворяют металл с образованием перренатов. Р. устойчив к действию расплавленных Sn, Zn, Ag и Cu, слегка разъедается Al и быстро растворяется в расплавленных Fe и Ni.

Для Р. известны все валентные состояния от +7 до —1, что обусловливает многочисленность и разнообразие его соединений. Наиболее характерны и устойчивы соединения 7-валентного Р.

Среди важнейших кислородных соединений 7-валентного Р. — рениевый ангидрид Re_2O_7 (см. *Рения окислы*), рениевая кислота $HReO_4$ и ее соли — перренаты. $HReO_4$ — сильная одноосновная к-та, к-рая, в отличие от марганцовой к-ты, бесцветна и является сравнительно слабым окислителем (потенциал $MnO_4^-/MnO_2 = 1,68$ *в*; $ReO_4^-/ReO_2 = 0,51$ *в*). Рениевая к-та получается при растворении Re_2O_7 в воде, окислении Р., а также Re_2S_7 перекисью водорода или азотной к-той. Конц. к-та (более 60% $HReO_4$), получаемая при выпаривании разб. р-ров, представляет собой тяжелую вязкую жидкость. При темп-ре ок. 180° $HReO_4$ полностью обезвоживается, превращаясь в Re_2O_7. Теплота образования рениевой к-ты $\Delta H^\circ_{298} = -182,2$ *ккал/моль*. При взаимодействии $HReO_4$ с щелочами, окислами или карбонатами металлов образуются перренаты. Среди них малорастворимы в воде перренаты Tl, K, Rb, Cs, Ag; умеренно растворимы соли аммония и свинца; хорошо растворимы соли Na, Mg, Ca, Cu, Fe и др. Растворимость в воде нек-рых перренатов при 30° (в *г*/100 *г* воды): $NaReO_4$ 145; $KReO_4$ 1,47; NH_4ReO_4 8,7; $Ca(ReO_4)_2$ 187; $Cu(ReO_4)_2$ 210,4. Известно большое число перренатов комплексных и органич. катионов. Напр., получены $[Ag(NH_3)_2]ReO_4$; $[Ag\ (пиридин)_4]\ ReO_4$ и подобные им соли с Co, Cr, Zn, Cd, Cu. Из солей 7-валентного Р. с органич. катионами известны перренат нитрона $C_{20}H_{16}N_4$ $HReO_4$ (малорастворимая соль, применяется в весовом анализе Р.); перренат с основанием метиленового голубого; соли трипафлавина, бруцина, стрихнина и ряд др. Ион ReO_4^- устойчив как в щелочных, так и кислых средах. При действии $SnCl_2$, $CrCl_2$, $TiCl_3$, VCl_2, Zn и др. в кислой среде ReO_4^- восстанавливается до соединений низшей валентности.

При пропускании H_2S в слабокислые или нейтральные р-ры перренатов образуются тиопроизводные ($HReO_3S$, $MeReO_3S$). Из кислых р-ров осаждается Re_2S_7.

Из простых соединений 6-валентного Р. известны трехокись ReO_3, гексафторид и ряд оксигалогенидов, являющихся легко летучими соединениями. Ренистая к-та H_2ReO_4 в свободном виде не выделена, но получены нек-рые ее соли — ренаты Me_2ReO_4, неустойчивые в воде и спирте: они диспропорционируют с образованием перрената и двуокиси Р. Присутствие ионов ReO_4^{2-} обнаруживают по характерной зеленой окраске растворов (аналогично окраске манганатов), к-рая быстро исчезает. Известны комплексные соединения 6-валентного Р. Так, ионы ReO_4^- в присутствии родан-ионов восстанавливаются $SnCl_2$ с образованием ионов $[ReO_2(SCN)_4]^{2-}$, окрашенных в желтый или красный цвет (в зависимости от концентрации Р.). Эта реакция используется в аналитич. химии Р. Описан также комплексный ион состава $[Re(CN)_8]^{2-}$ и др.

Из простых соединений 5-валентного Р. получены ReF_5 и $ReCl_5$. Водой они быстро разлагаются с образованием ReO_2 и $HReO_4$. В водных р-рах 5-валентный Р. устойчив лишь в виде нек-рых комплексных ионов в кислых средах. Так, в солянокислых р-рах $ReCl_5$ образует анионы $[ReOCl_5]^{2-}$. Выделены соответствующие этому аниону оксихлороренаты калия $K_2[ReOCl_5]$ и аммония $(NH_4)_2[ReOCl_5]$, окрашенные в желтый цвет. При восстановлении перренат-ионов $SnCl_2$ в солянокислой среде (4 н.) в присутствии ферроцианидов образуются комплексные анионы $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$ и $[Re(CN_3)]^{3-}$ коричневого цвета. Получены комплексные соединения Re^{5+} с пиридином (Py) и этилендиамином (En): $[ReO_2(En)_2]Cl$ и $[ReO_2(Py)_2]Cl$. Недавно описаны устойчивые в сильнокислых средах комплексные соединения с *о*-фениленбисдиметиларсином (D) состава: $[ReD_2Cl_4]ClO_4$ и $[(ReD_2Cl_2)O](ClO_4)_4$.

Из простых соединений 4-валентного Р. известны двуокись ReO_2, дисульфид ReS_2 и галогениды — ReF_4, $ReBr_4$ и ReJ_4. Производными неизвестной к-ты H_2ReO_3 являются рениты — соли состава Me_2ReO_3. Рениты натрия и калия—соли коричневого цвета, получаются сплавлением ReO_2 с NaOH или KOH в отсутствии кислорода. Na_2ReO_3 и K_2ReO_3 устойчивы в инертной среде при нагревании до 600°. Разб. к-ты медленно их разлагают с образованием осадков гидратированной двуокиси Р. Для 4-валентного Р. характерно образование комплексных галогенорениитов типа $Me_2[ReX_6]$, где X = F, Cl, Br, Me = $= NH_4^+$, K^+, Na^+. Они имеют, подобно соединениям платины, октаэдрич. расположение лигандов и окрашены в зелено-желтый цвет. Хлорорениты аммония и щелочных металлов могут быть получены восстановлением соответствующего перрената в солянокислом р-ре водородом. При 425—450° $(NH_4)_2[ReCl_6]$ разлагается с одновременным восстановлением Re^{4+} аммиаком до элементарного Р. Синтезированы и изучены аминогалогенорениты, в состав катиона к-рых входят пиридин, дипиридин, хинолин, этилендиамин с общей ф-лой $(AH)_2\ [ReCl_6]$, где A — соответствующий амин. Все они окрашены в зеленый или желто-зеленый цвет.

Из галогенидов 3-валентного Р. известны хлорид, бромид и иодид. Существование Re_2O_3 достоверно неустановлено. В солянокислых р-рах (8—9 н.) Re (III) образует комплексную к-ту $H\ [ReCl_4]$ и соответствующие ей соли $Me\ [ReCl_4]$. Эти соединения могут быть получены восстановлением перренатов $SnCl_2$ или $CrCl_3$ в р-рах HCl. Известны галогенидные

комплексы Re (III), напр.

$$ReCl_3Py; \quad Re(Py)_4Cl_3; \quad [Re(NH_3)_4]Cl_3$$

и др.

Простые безводные галогениды 2-валентного Р. неизвестны. При восстановлении ионов ReO_4^- в солянокислых растворах водородом под давлением 100—110 *атм* при 300—325° получаются синие растворы, из которых были выделены кристаллогидраты хлористых соединений Re(II): $ReCl_2 \cdot 4H_2O$ и $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$, являющиеся мало устойчивыми соединениями. В воде они гидролизуются с образованием гидроксо-и аквокомплексов. По нек-рым данным, существует гидратированная окись $ReO \cdot H_2O$, к-рая осаждается при восстановлении $HReO_4$ кадмием в разб. HCl.

Среди простых соединений одновалентного Р. известны иодид ReJ, образующийся при термич. разложении ReJ_4, и закись Re_2O, выделяющаяся в составе $Re_2O \cdot 2H_2O$ при восстановлении рениевой к-ты цинком в разб. HCl. Синтезированы нек-рые комплексные соединения одновалентного Р.:

$$[Re(CN_6)^{5-}; \quad Re(CO)_5J; \quad Re(CO)_4(CN)_2]^-$$

и нек-рые др.

Из соединений Р. с нулевой валентностью синтезирован и изучен карбонил $Re_2(CO)_{10}$, который получается действием CO на соединения Р. (напр., $KReO_4$) при 250—270° и 320—400 *атм*. Плотн. карбонила 2,79, т. пл. 155—161°. Давление пара карбонила (в *мм рт. ст.*) до темп-ры плавления выражается зависимостью $\lg p = 10{,}68 - 4152/T$; теплота сублимации 19,0 *ккал/моль*. Выше 250° карбонил разлагается на металл и CO, быстрое разложение наблюдается при 400—420°. Это используется для получения рениевых покрытий. При восстановлении ионов ReO_4^- в кислой среде, например амальгамой цинка, получают окрашенные растворы, в к-рых Р. присутствует в валентном состоянии — 1. Это косвенно подтверждается тем, что при титровании требуется 8 эквивалентов окислителя для возвращения Р. в семивалентное состояние. В 1954 был синтезирован ренид калия $KRe \cdot xH_2O$ [или, по другим данным, комплекс типа $KRe(H_2O)_4$], что считали новым подтверждением существования валентного состояния Р.—1. Однако на основании более поздних спектроскопич. исследований этому соединению приписывают формулу $KReH_4 \cdot 2H_2O$, где Р. 3-валентен.

Аналитическое определение. Качественно Р. преим. открывают по окраске (от желтой до красной) комплексного соединения с родан-ионом, образующегося при восстановлении ионов ReO_4^- хлористым оловом в солянокислой среде; окрашенное соединение экстрагируется эфиром. Используют также реакцию восстановления ReO_4^- хлористым оловом в присутствии диметилглиоксима (оранжево-желтая окраска). Применяют также спектральные методы обнаружения Р. Для количественного определения Р. в рудах, рудных концентратах и полупродуктах их переработки навеску материала обычно разлагают либо обжигом с окисью кальция с последующим выщелачиванием спека водой (Р. извлекается в раствор, а Mo, Cu, Fe и др. остаются в остатке), или сплавлением с NaOH с добавкой окислителей ($NaNO_3$, Na_2O_2) с выщелачиванием плава водой. В этих продуктах Р. определяют фотоколориметрич. методами, основанными на образовании окрашенных комплексных соединений, образуемых 6- или 5-валентным Р. с родан-ионами или с тиомочевиной.

Для определения малых количеств Р. применяют также спектральный анализ (для содержаний от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-2}$% с ошибкой до 10—12%) и радиоактивационный анализ. Большие количества Р. (в солях, сплавах) определяют весовыми или объемными методами. Сплавы разлагают разб. азотной к-той или смесью $HNO_3 + HF$ (напр., сплавы Р. с Ti и Ta). Из весовых методов наиболее распространен метод осаждения и взвешивания в виде перрената нитрона. Применяют также осаждение в виде перрената тетрафениларсония из нейтральных р-ров. Объемный метод определения заключается в восстановлении ReO_4^- иодистым калием в солянокислом р-ре и титровании выделившегося иода тиосульфатом натрия.

Получение. Основным источником Р. служат молибденитовые концентраты с содержанием Р. 0,02—0,04%. При окислительном обжиге концентратов (см. *Молибден*) Р. летит с газами в составе семиокиси Re_2O_7 (т. кип. 360°), к-рая концентрируется в продуктах систем пылеулавливания (растворах, шламах). Часть Р., содержащаяся в продукте обжига (огарке), переходит вместе с молибденом в аммиачные или содовые р-ры выщелачивания и остается в маточных р-рах после выделения соединений молибдена (полимолибдатов, молибдата кальция). Содержание Р. в них колеблется от 20 до 100 *мг/л*. Т. обр., источниками Р. при переработке молибденитовых концентратов могут служить р-ры мокрых пылеуловителей, пыли и шламы систем газоочистки, маточные (сбросные) р-ры гидрометаллургич. переработки молибденовых огарков. С целью извлечения Р. из пылей и шламов систем газоочистки применяют выщелачивание материала водой (или слабой H_2SO_4) с добавкой пиролюзита для окисления соединений Р. низших валентностей. Из полученных растворов, а также р-ров мокрых пылеуловителей молибден осаждают известью в виде молибдата кальция вместе с гидроокисями железа и меди.

Из р-ров Р. выделяют различными способами: а) осаждением малорастворимого перрената калия хлористым калием после предварительного выпаривания раствора до концентрации Р. 10—20 *г/л*; осажденный $KReO_4$ очищают перекристаллизацией; б) сорбцией на активированном угле или ионообменных смолах (для относительно бедных Р. растворов) с целью концентрирования Р.; для сорбции Р. наиболее эффективны сильноосновные аниониты; в) экстракцией органич. растворителями — трибутилфосфатом, триоктиламином, изоамиловым спиртом из кислых р-ров; Р. затем реэкстрагирует р-рами аммиака, выделяя из них перренат аммония; последний должен содержать не более 0,01% калия (т. к. эта примесь затрудняет получение ковкого Р.), а также тысячных долей % примесей ряда других элементов. Для получения порошка Р. перренат аммония восстанавливают водородом в трубчатых печах в молибденовых лодочках при максимальной температуре 800°. Рениевый порошок затем превращают в компактный металл (см. ниже).

Среди других способов получения Р. следует упомянуть электролитич. его выделение из водных р-ров и термич. диссоциацию галогенидов Р. Оба способа используются гл. обр. для получения рениевых покрытий. Электролитич. выделение Р. ведут из растворов $KReO_4$ или NH_4ReO_4, содержащих H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$. В зависимости от состава электролита и плотности тока получают на катоде покрытие Р. или порошок Р., причем величина зерен порошка больше, чем у металла, получаемого восстановлением перрената аммония водородом. Для получения Р. или его покрытий термич. диссоциацией используют $ReCl_5$ или монооксидетрахлорид $ReOCl_4$. Оба соединения при 1200—1400° термически разлагаются на нагретой поверхности (напр., на вольфрамовой проволоке) с отложением Р. Разложение $ReOCl_4$ протекает по реакции: $3ReOCl_4 \rightarrow 2Re + ReO_3Cl + 5\frac{1}{2}Cl_2$. Преи-

мущества использования $ReOCl_4$ состоят в большей скорости отложения.

Компактный Р. получают из порошков методом порошковой металлургии. Порошки прессуют в стальных прессформах под давлением 4—5 *т/см*^{2} в прямоугольные заготовки (штабики), к-рые для упрочнения спекают при 1200—1300° в водороде, а затем подвергают высокотемп-рному спеканию при 2700—2850° в водороде, нагревая их прямым пропусканием тока, как это делается в произ-ве вольфрама и молибдена. Спеченные штабики с плотностью ок. 90% от теоретической уплотняют ковкой или прокаткой на холоду с промежуточными отжигами. Кроме способа порошковой металлургии, для получения компактного Р. применяют плавку в электронно-лучевых печах. Глубокую очистку Р. можно производить безтигельной зонной плавкой в высоком вакууме.

Применение. К настоящему времени определились области эффективного применения Р., причем спрос на металл превышает его произ-во. Р. и его сплавы с вольфрамом применяют в произ-ве электроламп и электровакуумных приборов (когда требуется более длительный срок службы деталей в условиях динамич. нагрузки); для изготовления высокотемп-рных термопар (ТЭДС термопары из сплавов W + 5% Re/ W + 20% Re в пределах 0—2500° линейно зависит от темп-ры); для изготовления электроконтактов для корабельных и автомобильных магнето.

Жаропрочные и тугоплавкие сплавы Р. с другими тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом, танталом) находят применение для изготовления ответственных деталей сверхзвуковых самолетов и ракет. В приборостроении Р. и его сплавы применяют для изготовления деталей точных приборов; опор весов, осей геодезич. аппаратуры, шарнирных опор, пружин и т. п. С целью защиты от коррозии и износа применяют покрытия Р. меди, серебра, никеля, а также деталей из тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена) в радиоэлектронике. Р. и его соединения — эффективные катализаторы ряда химич. процессов: окисления аммиака и метана, гидрирования этилена, спиртов, превращения SO_2 в SO_3 и др. Наиболее эффективный катализатор — порошок Р. Использование Р. в этой области ограничено его дефицитностью. Мировое произ-во Р. (без СССР) в 1963 находилось на уровне примерно 2500 *кг* в год. В перспективе оно может быть доведено до 10—15 *т*.

Лит.: Друце И., Рений, пер. с англ., М., 1951; Tribalat S., Rhénium et technétium, P., 1957; Лебедев К. Б., Рений, [2 изд.], М., 1963; Рений. Труды Всес. совещ. по проблемам рения, 26—27 мая 1958 г., М., 1961; Рений. Труды II Всес. совещания по проблемам рения, 19—21 ноября 1962 г., М.,1964; Джаффи Р.И., Майкат Д. Дж., Дуглас Р.У., Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы, пер. с англ., М., 1963; Phenium. Papers presented at the symposium on rhenium of the electrothermics and metallurgy division of the electrochemical society. May 3 and 4, 1960, Chicago, ed. B. W. Gonser, Amst.—N. Y., 1962; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 69/70, Masurium/Rhenium, B., 1955; Mellor, v. 12, L.—N. Y.—Toronto, 1947, то же, v. 12, 1953; Pascal, t. 16, P., 1960; Ullmann, Bd 14, München—B.,1963, S. 682—85; Kirk, v. 71, N. Y., 1953, p. 721—30.

А. Н. Зеликман.

РЕНИН — протеолитич. фермент из почек, катализирующий превращение гипертензиногена (ангиотензиногена) в гипертензин (ангиотензин); относится к пептидогидролазам, систематич. номер 3.4.4.15 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*).

Р. — часть биохимич. системы, осуществляющей регуляцию кровяного давления в организме путем изменения тонуса кровеносных сосудов. Поступая из почек в кровь, Р. воздействует на один из белков крови гипертензиноген, в результате чего из последнего образуется пептид гипертензин, или ангиотензин, обладающий способностью повышать давление крови. Образование Р. в почках изменяется в зависимости от артериального давления и водно-солевого баланса, увеличиваясь в ответ на уменьшение давления крови.

Р. может быть получен экстракцией измельченной ткани почек солевыми р-рами с последующим фракционированием NH_4Cl; в кристаллич. виде Р. не выделен. Оптимум активности Р. лежит при pH 7,5—8,5. Активность препаратов Р. определяют по их способности повышать артериальное давление при внутривенном введении; за единицу принято количество Р., вызывающее повышение давления на 30 *мм*.

Лит.: Вадковская Ю. Д., Бюл. эксперим. биол. и мед.,1952, 33, № 6, 44; Серебровская Ю.А., Патология, физиология и эксперим. терапия, 1964, 8, № 3, 87; Braun-Menendez E., Pharmacol. Revs, 1956, 8, 25.

В. Б. Спиричев.

РЕНИЯ ГАЛОГЕНИДЫ — соединения рения с галогенами, в к-рых рений проявляет валентность от +1 до +7. Устойчивость высших состояний валентности рения для галогенидов уменьшается в ряду F→Cl→Br→J. В результате частичного окисления галогенидов кислородом или при взаимодействии окислов рения с галогенами при темп-рах выше 100° образуется ряд оксигалогенидов 6- и 7-валентного Re. Для 4-валентного Re известны комплексные соединения типа R_2 [$ReГ_6$] (R — атом одновалентного металла или органич. основания; Г — F, Cl, Br, J).

С фтором Re образует фториды ReF_4, ReF_6 (возможно ReF_5, ReF_7) и оксифториды $ReOF_5$, $ReOF_4$, ReO_2F_3, ReO_3F_2 (возможно ReO_3F). При действии фтора на рений при 125° образуется шестифтористый рений ReF_6 — бледно-желтые кристаллы; т. пл. 18,8°, т. кип. 47,6°; плотн. жидкого ReF_6 изменяется от 3,616 при 18,8° до 3,371 при 47,6°. Теплота образования ΔH°_{298}=—278 *ккал/моль*. Давление пара над ReF_6 (*мм рт. ст.*): 167 (0°), 356 (14,9°), 590 (26,9°). ReF_6 растворяется в HNO_3; взаимодействует с бензином, спиртом, эфиром, ацетоном и др. органич. веществами; сильно разъедает стекло. Гидролизуется в воде и во влажном воздухе. С металлами ReF_6 реагирует обычно выше 100°. Водород при 200° восстанавливает его до четырехфтористого рения. ReF_4 — твердое вещество темно-зеленого цвета; плотн. 5,4 (при 26°), т. пл. 124,5°, т. кип. ок. 735°, в воде гидролизуется. Оксифториды рения — твердые при обычной темп-ре вещества, получают при взаимодействии рения со смесью фтора и кислорода или при частичном окислении фторидов, а также при фторировании окислов рения. Соотношение образующихся оксифторидов определяется давлением кислорода, валентностью исходного окисла и темп-рой. Легколетучие продукты могут быть разделены ректификацией или перегонкой.

Наиболее изучены и важны из галогенидов рения хлориды $ReCl_5$, $ReCl_3$ и оксихлориды $ReOCl_4$, ReO_3Cl. Пятихлористый рений $ReCl_5$ — коричнево-черные кристаллы, т. пл. ~ 260°, т. кип. ~ 360°. ΔH°_{298}ок.—87 *ккал/моль*. Выше 150° сублимирует, давление пара над твердым $ReCl_5$ lgp = = —2670/T + 7,06 (*мм рт. ст.*). При 190° начинает заметно разлагаться по реакции $ReCl_{5тв.} \rightleftarrows ReCl_{3тв.}$ + + Cl_2, давление диссоциации lgp = —5600/T + +12,5 (*мм рт. ст.*). Выше 600° в атмосфере инертного газа диссоциирует $2ReCl_5 \rightleftarrows 2Re + 5Cl_2$, что может быть использовано для получения рения и рениевых покрытий. $ReCl_5$ растворим в ряде органич. веществ. На влажном воздухе дымит, в воде диспропорционирует на производные 4- и 7-валентного Re. В солянокислых р-рах образует ионы $ReOCl_5^{2-}$ и соответствующие соли — оксихлорренаты (см. *Рений*). Водород легко восстанавливает $ReCl_5$ до металла; при нагревании с кислородом $ReCl_5$ реагирует со вспышкой,

образуя оксихлориды, а в атмосфере инертного газа при 190—360° разлагается на хлор и $ReCl_3$. Получают $ReCl_5$ действием на рениевый порошок хлора при 500—600° с последующей очисткой от следов оксихлоридов вакуумной дистилляцией последних при 120—130°. Трехлористый рений $ReCl_3$— темно-красные сильно блестящие кристаллы гексагональной формы, $\Delta H^\circ_{298} = -63$ *ккал/моль*. При 400—450° $ReCl_3$ сублимирует с разложением (диспропорционирует): $5ReCl_3 \rightleftarrows 3ReCl_5 + 2Re$. Вблизи т. кип. (~800—850°) испаряется без разложения. Выше 1000° диссоциирует: $2ReCl_3 \rightleftarrows 2Re + 3Cl_2$. На воздухе при комнатной темп-ре $ReCl_3$ устойчив и долгое время не разлагается; в присутствии влаги образует дигидрат $ReCl_3 \cdot 2H_2O$. Водородом восстанавливается до металла; при нагревании на воздухе или в кислороде дает оксихлориды и хлор. Образует ряд соединений с органич. веществами. Получают $ReCl_3$ термич. диссоциацией $ReCl_5$ или разложением хлорренатa серебра $Ag_2[ReCl_6]$.

Монооксителрахлорид рения $ReOCl_4$ — бурые кристаллы, т. пл. 30°, т. кип. 228°. ΔH°_{298} ок. —116 *ккал/моль*. Испаряется и кипит без разложения. Давление пара над жидким $ReOCl_4$ $\lg p = -2380/T + 7{,}63$ (*мм рт. ст.*). В парах не полимеризован и устойчив до 650°; выше диспропорционирует: $3ReOCl_4 \rightarrow 2ReO_3Cl + 5\frac{1}{2}Cl_2$. Термич. диссоциация $ReOCl_4$ в атмосфере чистого инертного газа используется для получения чистого рения и рениевых покрытий. $ReOCl_4$ растворим в эфире, бензоле и др. Вода переводит его в рениевую к-ту и гидратированную двуокись рения. Получают $ReOCl_4$ в смеси с ReO_3Cl окислением хлоридов рения кислородом, а также при взаимодействии двуокиси рения с хлором при 300—400°. Сопутствующие примеси, в том числе и ReO_3Cl, отделяются ректификацией. Триоксимонохлорид рения ReO_3Cl — бесцветная прозрачная жидкость, т. пл. 4°, т. кип. 132°. ΔH°_{298} ок. —147 *ккал/моль*. Газообразный ReO_3Cl термически устойчив до 2000°. Солнечные лучи окрашивают ReO_3Cl в фиолетовый цвет; в темноте окраска вновь исчезает. В воде ReO_3Cl гидролизуется. Получают ReO_3Cl взаимодействием ReO_3 и хлора при 160—190°, ReO_2 и хлора выше 300°, а также окислением $ReCl_5$ кислородом.

До сих пор не удалось получить бромиды и иодиды рения прямым синтезом из элементов. Однако описано получение $ReBr_3$ термич. разложением $Ag_2[ReBr_6]$ в вакууме. При бромировании Re_2O_7 получены оксибромиды ReO_3Br и ReO_2Br_2. Иодид ReJ_4 получен осаждением из холодных р-ров, содержащих $HReO_4$ и HJ. При нагревании в вакууме ReJ_4 разлагается на ReJ_3 и ReJ, к-рые выше 100—120° также неустойчивы.

Лит.: Рысс И. Г., Химия фтора и его неорганических соединений, М., 1956; Барышников Н. В., Зеликман А. Н., Изв. Высш. уч. зав. Цветная металлургия, 1962, № 6, 98; Peacock R. D., Welch A. J., Wilson L. F., J. Chem. Soc., 1958, 52, № 19—21, 2901. См. также лит. при ст. *Рений*.

Н. В. Варышников.

РЕНИЯ ОКИСЛЫ— соединения рения с кислородом. В литературе имеются сведения о существовании Re_2O_8, Re_2O_7, ReO_3, Re_2O_5, ReO_2, Re_2O_3, ReO и Re_2O, из к-рых достоверно установлены и изучены только Re_2O_7, ReO_3 и ReO_2.

Рениевый ангидрид, Re_2O_7 — светло-желтые кристаллы, решетка гексагональная, $a = 15{,}25$ Å, $c = 5{,}48$ Å, плотн. 8,2; т. пл. 300,3°; т. кип. 362,4°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -296{,}5$ *ккал/моль*. Давление пара над твердой семиокисью выражается ур-нием: $\lg p = -7320/T + 12{,}78$ (*мм рт. ст.*). В газовой фазе молекулы Re_2O_7 не полимеризованы. Re_2O_7 легко реагирует с водой, образуя рениевую к-ту. Семиокись растворима в этиловом спирте, ацетоне, пиридине; плохо растворима в эфире и четыреххлористом углероде. Окисью углерода и сернистым газом Re_2O_7 восстанавливается только до низших окислов, водородом при 300° — до двуокиси рения, а выше 500° — до металла. Получают Re_2O_7 окислением рения, его сульфидов и низших окислов кислородом выше 200°, а также в результате дегидратации $HReO_4$ при 180°. Re_2O_7— важный продукт в технологии *рения*.

Трехокись рения ReO_3 — красные кристаллы с металлич. блеском, плотн. 7,3, $\Delta H^\circ_{298} = -146$ *ккал/моль*, давление пара над твердым окислом в интервале 325—420° $\lg p = -10882/T + 12{,}28$ (*мм рт. ст.*). В инертной атмосфере выше 400° диспропорционирует: $3ReO_3 \rightleftarrows Re_2O_7 + ReO_2$. На воздухе трехокись устойчива при нагревании до 110°, выше — легко окисляется до семиокиси. Водород восстанавливает ReO_3 сначала до двуокиси, а затем до металла. Горячая соляная к-та не действует на ReO_3; при действии азотной к-ты образуется $HReO_4$. С избытком р-ра щелочи трехокись образует перренат и неустойчивый ренат, а при сплавлении с Na_2O или K_2O — перренат и ренит (см. *Рений*). Получают ReO_3 нагреванием смеси Re с Re_2O_7 в инертной атмосфере при 200—250°, а также при неполном сгорании на воздухе рения или его сульфида.

Двуокись рения ReO_2 — черные гексагональные кристаллы, плотн. 11,4; $\Delta H^\circ_{298} = -101{,}5$ *ккал/моль*. Давление пара над твердым окислом в интервале 650—785° $\lg p = -14347/T + 8{,}77$ (*мм рт. ст.*). Выше 750—800° ReO_2 диспропорционирует: $7ReO_2 \rightleftarrows 3Re + 2Re_2O_7$. Двуокись рения устойчива в кислых и слабощелочных р-рах; азотная к-та и перекись водорода окисляют ее до $HReO_4$. При сплавлении с щелочами на воздухе образуется перренат, а в вакууме — ренаты и рениты. Водород выше 500° восстанавливает ReO_2 до металла. Получают ReO_2 восстановлением высших окислов водородом или длительным нагреванием рения с Re_2O_7 при 600—650°, а также прокаливанием перрената аммония при 400° в инертной атмосфере.

Имеющиеся в литературе сведения о существовании других окислов рения отрывочны, а в отдельных случаях недостаточно убедительны. Возможность образования четырехокиси рения ReO_4 подвергнута сомнению многими исследователями. Высказано предположение об образовании гидрата пятиокиси рения Re_2O_5 при электролизе р-ра рениевой к-ты в сернокислой среде. Полуторная окись рения Re_2O_3 в гидратированной форме была получена гидролизом $ReCl_3$. При восстановлении рениевой к-ты кадмием и цинком в разб. соляной к-те под вакуумом выделены осадки, отвечающие по составу соответственно $ReO \cdot H_2O$ и $Re_2O \cdot 2H_2O$.

Лит.: Деев В. И., Смирнов В. И., ДАН СССР, 1961, 140, № 4, 822. См. также лит. при ст. *Рений*.

Н. В. Варышников.

РЕНИЯ СУЛЬФИДЫ— соединения рения с серой, из к-рых наиболее изучены Re_2S_7 и ReS_2. В литературе описаны также низшие сульфиды Re_2S_3, ReS, оксисульфиды $Re_2S_3O_2$, ReSO и сульфохлориды $Re_2S_3Cl_4$, $ReSCl_2$.

Семисернистый рений Re_2S_7 — черные кристаллы, структура тетрагональная с параметрами решетки $a = 13{,}66$ Å, $c = 5{,}53$ Å; плотн. 4,87; теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -107{,}9 \pm 1{,}8$ *ккал/моль*. В инертной атмосфере выше 300° Re_2S_7 диссоциирует по реакции $Re_2S_7 \rightleftarrows 2ReS_2 + 3S$, давление диссоциации $\lg p = -4800/T + 8{,}86$ (*мм рт. ст.*). Re_2S_7 получают осаждением сероводородом из р-ров перре-

натов в солянокислой среде. Вместо H_2S как осадителя может быть применен тиосульфат натрия, однако в этом случае наблюдается соосаждение серы. Свободную серу отмывают кипящим толуолом или удаляют нагреванием осадка в вакууме при 275°. Re_2S_7 нерастворим в воде, в соляной и серной к-тах; с растворами сульфидов щелочных металлов и аммония образует сульфосоли. Азотная к-та и перекись водорода переводят Re_2S_7 в рениевую к-ту. При 500—600° Re_2S_7 сгорает на воздухе до Re_2O_7, а водородом восстанавливается до металла. Активно взаимодействует с хлором, фтором и, вероятно, с другими галогенами. Процесс хлорирования Re_2S_7 протекает с образованием ряда серусодержащих производных рения $Re_2S_7 \xrightarrow{120^\circ} \ldots Re_2S_3Cl_4 \xrightarrow{450^\circ} \ldots ReSCl_2 \xrightarrow{500^\circ} ReCl_5$, из к-рых наиболее устойчивы $Re_2S_3Cl_4$ и $ReSCl_2$.

Двухсернистый рений ReS_2 — черные кристаллы, плотн. 7,5. Подобно молибдениту имеет гексагональную структуру слоистого типа с параметрами $a = 3{,}14$ Å, $c = 12{,}2$ Å, что обусловливает неограниченный изоморфизм ReS_2 и MoS_2 в сульфидных молибденовых рудах (см. *Рений*). Теплота образования ReS_2 $\Delta H^\circ_{298} = -42{,}7 \pm 1{,}2$ *ккал/моль*. Давление пара над твердым ReS_2 $\lg p = -4976/T + 3{,}214$ (*мм рт. ст.*). ReS_2 устойчив на воздухе до 180—200°. Выше 300° сгорает до семиокиси. Водород восстанавливает его до металла. ReS_2 нерастворим заметным образом в щелочах, соляной и серной к-тах. Окислители (HNO_3, H_2O_2) переводят его в $HReO_4$. Получают ReS_2 нагреванием смеси рениевого порошка с серой при 900—1000° в запаянной эвакуированной трубке или атмосфере инертного газа, а также в результате разложения Re_2S_7 в атмосфере инертного газа.

Низшие сульфиды Re_2S_3 и ReS — порошки темно-серого цвета, скрыто-кристаллической структуры; получены восстановлением сульфохлоридов водородом при 350—500°:

$$Re_2S_3Cl_4 + 2H_2 = Re_2S_3 + 4HCl$$
$$ReSCl_2 + H_2 = ReS + 2HCl$$

Низшие сульфиды устойчивы на воздухе и более стойки к действию окислителей (HNO_3, H_2O_2), чем Re_2S_7 и ReS_2.

Сульфохлориды $Re_2S_3Cl_4$ и $ReSCl_2$ — аморфные порошки коричневого цвета. Выделены при осторожном хлорировании Re_2S_7:

$$Re_2S_7 + 4Cl_2 \xrightarrow{120^\circ} Re_2S_3Cl_4 + 2S_2Cl_2$$
$$2Re_2S_7 + 9Cl_2 \xrightarrow{400-500^\circ} 4ReSCl_2 + 5S_2Cl_2$$

Сульфохлориды растворимы в этиловом спирте; в воде гидролизуются. При высокотемпературном гидролизе (350—500°) образуются сульфоокиси $Re_2S_3O_2$ и ReSO — черные аморфные порошки. Сульфиды рения могут быть использованы в качестве катализаторов.

Лит.: Деев В. И., Смирнов В. И., ДАН СССР, 1961, 140, № 4, 822; Глухов И. А. [и др.], Ж. неорг. химии, 1961, 6, № 6, 1264; 1963, 8, № 1, 94; Роде Е. Я., Лебедев Б. А., там же, 1961, 6, № 5, 1198. См. также лит. при ст. *Рений*.

Н. В. Барышников.

РЕННИН (химозин, сычужный фермент) — протеолитич. фермент, катализирующий гидролитич. расщепление пептидных связей в белках; относится к пептидогидролазам, систематич. номер 3.4.4.3 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*).

Чистый Р. — кубич. кристаллы, мол. в. 40 000, p*I* 4,5. Молекула Р. имеет структуру полипептидной цепи с глицином на N-концевом участке и лейцином или изолейцином на C-концевом участке. Подобно пепсину, Р. расщепляет только пептидные связи и не влияет на эфирные и амидные; Р. особенно активен по отношению к связям, образованным тирозином и фенилаланином. Оптимум активности Р. наблюдается при pH 3,7. Ионы Ca^{2+} и трехвалентных металлов активируют Р.; одновалентные катионы подавляют его активность. Специфич. ингибитором Р. является смешанный 0,0001 *M* раствор H_2S и $MgCl_2$.

Р. присутствует в желудочном соке молодых животных (телят), где он образуется из своего предшественника прореннина (химогена). Физиологич. роль Р. состоит в переваривании белков молока, к-рым питаются молодые животные. У взрослых животных секреция Р. прекращается и, вместо Р., с желудочным соком начинает выделяться пепсин — фермент, родственный Р. по своей природе и свойствам.

В пром-сти Р. получают экстракцией измельченного телячьего желудка р-ром борной к-ты и NaCl при 40°. Чистый Р. получают фракционированием экстрактов коммерческого препарата NaCl. Активность Р. измеряют количеством молока, к-рое свертывается за 35—40 *мин* 1 *г* ферментного препарата. Активность сухих препаратов Р. составляет обычно 100 000, активность лучших образцов достигает 7,6 млн.

Препараты Р. применяют в сыроварении для ускорения процессов створаживания молока.

Лит.: Нортроп Д., Кунитц М., Херриотт Р., Кристаллические ферменты, пер. с англ., М., 1950; The enzymes, v. 1, pt 2, N. Y., 1951, p. 1079; v. 4, N. Y.—L., 1960, p. 91—92; Ullmann, 3 Aufl., Bd 7, München.—B., 1956, S. 401—402.

В. Б. Спиричев.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ — электромагнитные колебания весьма малой длины волны, сравнимой с атомными размерами, возникающие при воздействии на вещество быстрыми электронами. Открыты В. Рентгеном в 1895. Волновая природа Р. л. установлена в 1912 М. Лауэ (совместно с В. Фридрихом и П. Книппингом), открывшим явление интерференции Р. л. в кристаллах; это открытие явилось также основой развития *рентгеноструктурного анализа*. Р. л., невидимые для глаза, обладают способностью вызывать яркую видимую флюоресценцию в нек-рых естественных (цинковая обманка, платиносинеродистый барий и др.) и в искусственно изготовляемых кристаллич. веществах (люминофорах); они действуют на фотоэмульсию и вызывают ионизацию газов. Всеми этими явлениями пользуются для обнаружения, исследования и практич. использования Р. л. Длины волн Р. л., используемых в практич. целях, лежат в пределах от нескольких Å до сотых долей Å (тогда как самая короткая длина волны видимой части спектра составляет ок. 4000 Å), что соответствует энергии электронов, вызывающих Р. л., от 10^3 до 10^5 *эв*.

Различают два типа Р. л.: тормозное и характеристическое излучение. Тормозное излучение возникает при торможении электронов антикатодом рентгеновской трубки; оно разлагается в сплошной спектр, имеющий резкую границу со стороны малых длин волн. Положение этой границы определяется энергией падающих на вещество электронов (чем больше эта энергия, тем в большей мере коротковолновая граница спектра смещается в сторону более коротких волн) и не зависит от природы вещества. Характеристич. Р. л. образуются при выбивании электрона одного из внутренних слоев атома с последующим переходом на освободившуюся орбиту электрона с какого-либо внешнего слоя. Они обладают линейчатым спектром, аналогичным оптич. спектрам газов. Однако между теми и другими спектрами имеется принципиальная разница: структура характеристич. спектра Р. л. (число, относительное расположение и относительная яркость линий), в отличие от оптич. спектра газов, не зависит от вещества (элемента), дающего этот спектр. Зависимость от вещества проявляется только в том, что с увеличением порядкового номера элемента в системе Менделеева весь его характеристич. рентгеновский спектр смещается в сторону

более коротких волн. Г. Мозли в 1913 показал, что квадратный корень из частоты (или обратной длины волны) данной спектральной линии связан линейной зависимостью с атомным номером элемента *Z*. *Мозли закон* сыграл весьма важную роль в физическом обосновании *периодической системы элементов Менделеева*.

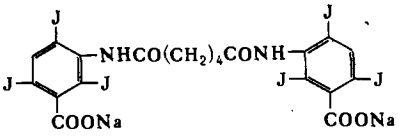
Другой весьма важной особенностью характеристич. спектров Р. л. является то обстоятельство, что каждый элемент дает свой спектр независимо от того, возбуждается ли этот элемент к испусканию Р. л. в свободном состоянии или в химич. соединении. Эта особенность характеристич. спектра Р. л. используется для идентификации различных элементов в сложных соединениях и является основой *рентгеноспектрального анализа*. Спектральные линии характеристич. спектра Р. л. образуют закономерные последовательности или серии. Эти серии обозначаются буквами *K*, *L*, *M*, *N*..., причем длины волн этих серий возрастают от *K* к *L*, от *L* к *M* и т. д. Наличие этих серий теснейшим образом связано со строением электронных оболочек атомов (см. *Атом*). Химич. и биологич. действие Р. л. аналогично действию γ-лучей (см. *Радиационная химия*).

Р. л. широко используются в науке и технике. Рентгеноструктурный анализ позволяет определять не только кристаллич. структуру вещества, но и проводить прецизионный фазовый анализ сложных систем. Высокая проникающая способность Р. л. служит основой для многих методов рентгеновской дефектоскопии изделий из различных материалов. Р. л. широко используются также в медицине и биологии.

Лит.: Шпольский Э. В., Атомная физика, т. 1, 4 изд., М.—Л., 1951; Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; Ормонт Б. Ф., Структуры неорганических веществ, М.—Л., 1950; Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия, М., 1955; Бокий Г. Б., Кристаллохимия, 2 изд., М., 1960.

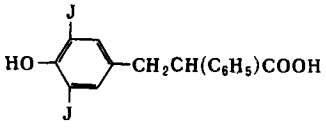
РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ — вещества, применяемые в рентгенологии для исследования таких органов, которые без введения Р. п. плохо дифференцируются. Так, при исследовании пищеварительного тракта применяют *бария сульфат*; при исследовании других органов пользуются органич. соединениями, содержащими J; важнейшие из них приведены ниже.

Билигност [адипиодон, билиграфин, Na-соль N-адипил-ди-(3-амино)-2,4,6-трииодфенилкарбо-



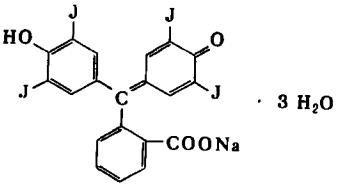
новой кислоты] $C_{20}H_{12}J_6N_2Na_2O_6$, мол. в. 1183,74 — белый порошок, легко растворим в воде. Билигност получают действием иода на *м*-аминобензойную к-ту; образовавшуюся 2,4,6-трииод-3-эминобензойную к-ту ацилируют $ClOC(CH_2)_4COCl$. Билигност применяют в виде 20%-ного водного р-ра (pH 5,5) для рентгенографии желчных путей и желчного пузыря (холецистография).

Билитраст [билиселектан, холетраст, приодакс, β-(4-окси-3,5-дииодфенил)-α-фенилпропионовая к-та] $C_{15}H_{12}J_2O_3$, мол. в. 494,07, белый или желтоватый порошок со слабым запахом; т. пл. 158—162°; нерастворим в воде, легко растворим в спирте.



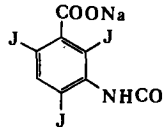
Билитраст получают конденсацией анисового альдегида по *Перкина реакции* с $C_6H_5CH_2COONa$ в уксусном ангидриде. После восстановления полученной α-фенил-*п*-метоксикоричной к-ты амальгамой Na (или гидрирования над скелетным Ni) снятия метоксигруппы 48%-ной HBr и иодирования получают билитраст. Препарат применяют как контрастное средство для холецистографии.

Иодогност (иодтетрагност, водный раствор тетраиодфенолфталеина натрия) $C_{20}H_9J_4NaO_4 \cdot 3H_2O$, мол. в. 919,93, прозрачный р-р темно-синего цвета (в отраженном свете) или красно-фиолетового (в проходящем). Тетраиодфенолфталеин-натрий получают действием на фенолфталеин в р-ре едкого натра р-ром иода в р-ре KJ. Иодогност применяют для тех же целей, что и предыдущие препараты.

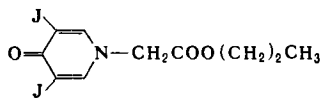


Иодолипол (липоиодол, иодипин, иодированное масло), прозрачная маслянистая жидкость желтого или буровато-желтого цвета; нерастворим в воде, почти нерастворим в спирте, по запаху и вкусу напоминает касторовое масло, смешивается с эфиром, $CHCl_3$. Иодированное подсолнечное масло содержит ок. 30% J, плотн. 1,22. Иодолипол получают действием на масло KJ в среде CH_3COOH, насыщенной HCl. Иодолипол применяют при исследованиях трахеи, бронхов, матки и фаллопиевых труб.

Трийотраст (иодопак, урокон, Na-соль 3-ацетамидо-2,4,6-трииодбензойной к-ты) $C_9H_5J_3NaO_3$, мол. в. 564,84, белый кристаллич. порошок; т. пл. 260—272°; растворим в воде; водные р-ры прозрачны, бесцветны или слегка окрашены в желтый цвет. Для получения трийотраста 3-амино-2,4,6-трииодбензойную к-ту ацетилируют уксусным ангидридом. Трийотраст применяют для исследования почечных лоханок, мочеточников, мочевого пузыря, а также кровеносных сосудов и сердца.



Пропилйодон (дионозил, пропиликс, *н*-пропиловый эфир 3,5-дииод-4-пиридон-N-уксусной кислоты) $C_{10}H_{11}J_2NO_3$, молекулярный вес 447,01 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 186—187° (разл.), нерастворим в воде, эфире, едких щелочах и к-тах, трудно растворим в спирте. Пропилйодон применяют в виде 60%-ной масляной эмульсии для исследования бронхов.



Количественное определение Р. п., содержащих иод, проводят по J, к-рый определяют в препаратах (кроме иодолипола) так же, как в *кардиотрасте*. Для анализа иодолипола его омыляют спиртовой щелочью и образовавшийся иодгд титруют $Na_2S_2O_3$. См. также *кардиотраст* и *сергозин*.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960, с. 597; Budešinský Z., Protiva M., Synthetische Arzneimittel, B., 1961, S. 677; Государственная фармакопея СССР, 9 изд., М., 1961, ст. 58, 65, 88, 265, 266, 442; Машковский М. Д., Лекарственные средства, Дополнение I, М., 1964, с. 217.

Л. Ш. Городецкий.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ — раздел аналитич. химии, использующий рентгеновские спектры элементов для химич. анализа веществ. В рентгеновской спектроскопии для получения спектра используется явление дифракции лучей на кристаллах или (в области 15—500 Å) на дифракционных штриховых решетках, работающих при

малых (1—12°) углах скольжения. Основой рентгеновской спектроскопии высокого разрешения является закон Вульфа — Брегга, к-рый связывает длину

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad (1)$$

волны рентгеновских лучей λ, отраженных от кристалла в направлении θ, с межплоскостным расстоянием кристалла d. Угол θ наз. углом скольжения. Он образован направлением падающих на кристалл или отраженных от него лучей с отражающей поверхностью кристалла. Число n характеризует т. н. порядок отражения, в к-ром при заданных λ и d может наблюдаться дифракционный максимум.

Частота колебания рентгеновских лучей ($\nu = c/\lambda$), испущенных к.-л. элементом, линейно связана с его атомным номером:

$$\sqrt{\nu/R} = A(Z - \sigma) \qquad (2)$$

где ν — частота излучения, Z — ат. номер элемента, R — постоянная Ридберга, равная 109737,303 $см^{-1}$, σ — средняя константа экранирования, в небольших пределах зависящая от Z, A — постоянная для данной линии величина.

Р. а. основан на использовании зависимости частоты излучения линий характеристич. спектра элементов от их ат. номера (см. *Мозли закон*) и связи между интенсивностью этих линий и числом атомов, принимающих участие в излучении.

Рентгеновское возбуждение атомов вещества может возникать в результате бомбардировки образца электронами больших энергий или при его облучении рентгеновскими лучами. Первый процесс называют прямым возбуждением; последний — вторичным или флюоресцентным. В обоих случаях энергия электрона или кванта первичной рентгеновской радиации, бомбардирующих излучающий атом, должна быть больше энергии, необходимой для вырывания электрона из определенной внутренней оболочки атома. Электронная бомбардировка исследуемого вещества приводит к появлению не только характеристич. спектра элемента, но и, как правило, достаточно интенсивного непрерывного излучения; флюоресцентное излучение содержит только линейчатый спектр. В ходе первичного возбуждения спектра происходит интенсивное разогревание исследуемого вещества, отсутствующее при вторичном возбуждении. Наконец, первичный метод возбуждения лучей предполагает помещение исследуемого вещества внутрь откачанной до высокого вакуума рентгеновской трубки, в то время как для получения спектров флюоресценции исследуемые образцы могут располагаться на пути пучка первичных рентгеновских лучей вне вакуума и легко сменять друг друга. Поэтому приборы, использующие спектры флюоресценции (несмотря на то, что интенсивность вторичного излучения в тысячи раз меньше интенсивности лучей, полученных первичным методом), в последние годы почти полностью вытеснили из практики установки, в к-рых осуществляется возбуждение рентгеновских лучей с помощью потока быстрых электронов.

Аппаратура. Рентгеновский флюоресцентный спектрометр (рис. 1) состоит из трех основных узлов: рентгеновской трубки, излучение к-рой возбуждает спектр флюоресценции исследуемого образца, кристалла-анализатора для разложения лучей в спектр и детектора для измерения интенсивности спектральных линий. В наиболее часто используемой на практике конструкции спектрометра источник излучения и детектор располагаются на одной окружности, наз. окружностью изображения, а кристалл — в ее центре. Он может вращаться вокруг оси, проходящей через центр этой окружности. При изменении угла скольжения на величину θ детектор поворачивается на угол 2θ. Для увеличения светосилы спектрографов с плоским кристаллом применяются коллиматоры, т. н. диафрагмы Соллера, к-рые располагаются на пути рентгеновских лучей между кристаллом-анализатором (обладающим большой отражательной поверхностью), источником и детектором. Они имеют сотообразное строение и представляют собой набор плоско-параллельных металлич. пластин, изготовленных из сильно поглощающих лучи материалов и расположенных вдоль пучка на относительно небольших (по сравнению с их длиной) расстояниях друг от друга. Расходимость пучка лучей, прошедших коллиматор, тем меньше, чем меньше отношение расстояния между пластинами к их длине. Наряду со спектрометрами с плоским кристаллом широкое распространение получили фокусирующие рентгеновские спектрометры, работающие «на отражение» (методы Капицы—Иоганна и Иоганссона) и «на прохождение» (методы Коуша и Дю-Монда). Они могут быть одно- и многоканальными. Последние (т. н. рентгеновские квантометры, аутрометры и др.) позволяют одновременно определять большое число элементов и автоматизировать процесс анализа. Обычно они снабжаются специальными рентгеновскими трубками и устройствами, обеспечивающими высокую степень стабилизации интенсивности рентгеновских лучей. Область длин волн, в к-рой может использоваться спектрометр, определяется межплоскостным расстоянием кристалла-анализатора (d). В соответствии с ур-нием 1 кристалл не может «отражать» лучи, длина волн к-рых превосходит $2d$. Число кристаллов, используемых в Р. а., довольно велико. Наиболее часто применяют кварц, слюду, гипс и LiF. В качестве детекторов рентгеновского излучения, в зависимости от области спектра, с успехом используют счетчики Гейгера, пропорциональные, кристаллич. и сцинтилляционные счетчики квантов.

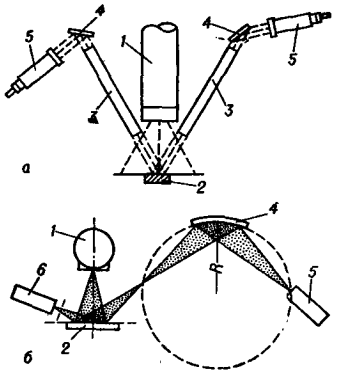


Рис. 1. Схема рентгеновского многоканального флюоресцентного спектрометра с плоским (*а*) и изогнутым (*б*) кристаллами: *1* — рентгеновская трубка; *2* — анализируемый образец; *3* — диафрагма Соллера; *4* — плоский и изогнутый (радиус — $2R$) кристалл-анализаторы; *5* — детектор излучения; *6* — т. н. монитор, дополнительное регистрирующее устройство, позволяющее осуществлять измерение относительной интенсивности спектральных линий при отсутствии стабилизации интенсивности источника рентгеновского излучения; R — радиус т. н. окружности изображения.

Применение. Р. а. может быть использован для количественного определения элементов от Mg^{12} до U^{92} в материалах сложного химич. состава — в металлах и сплавах, минералах, стекле, керамике, цементах, пластмассах, абразивах, пылях и различных продуктах химич. технологии. Наиболее широко Р. а. применяют в металлургии и геологии для определения макро- (1—100%) и микрокомпонентов (10^{-1}—10^{-3} %). Иногда для повышения чувствительности Р. а. его комбинируют с химич. и радиометрич. методами. Предельная чувствительность Р. а. зависит от ат. номера определяемого элемента и среднего ат. номера образца. Оптимальные условия реализуются при определении элементов среднего ат. номера в образце, содержащем легкие элементы. Точность Р. а. обычно 2—5 относит. %. Вес образца — неск. граммов. Длительность анализа от неск. минут до 1—2 часов. Наибольшие трудности возникают при анализе элементов с малыми Z и работе в мягкой области спектра. На результаты анализа влияют общий состав пробы (поглощение), эффекты селективного возбуждения и поглощения излучения элементами-спутниками, а также фазовый состав и зернистость образцов. Р. а. хорошо зарекомендовал себя при определении Pb и Br в нефтях и бензинах, серы в газолине, примесей в смазках и продуктах износа в машинах, при анализе катализаторов, при осуществлении экспрессных силикатных анализов и др. Для возбуждения мягкого излучения и его использования в анализе успешно применяется бомбардировка образцов α-частицами (напр., от полониевого источника). Важной областью применения Р. а. является определение толщины защитных покрытий без нарушения поверхности изделий. В тех случаях, когда не требуется высокого разрешения в разделении

характеристич. излучения от образца и анализируемые элементы отличаются по ат. номеру более чем на два, с успехом м. б. применен бескристальный метод Р. а. В нем используется прямая пропорциональность между энергией кванта и амплитудой импульса, к-рый создается им в пропорциональном или сцинтилляционном счетчиках. Это позволяет выделить и исследовать импульсы, соответствующие спектральной линии элемента с помощью амплитудного анализатора.

Важным методом Р. а. является анализ микрообъемов вещества. Основу микроанализатора (рис. 2) составляет микрофокусная рентгеновская трубка, объединенная с оптич. металлмикроскопом. Специальная электронно-оптич. система формирует тонкий электронный зонд, к-рый бомбардирует небольшую (~1—2 *мк*) область исследуемого шлифа, помещенного на аноде, и возбуждает рентгеновские лучи, спектральный состав к-рых далее анализируется с помощью спектрографа с изогнутым кристаллом. Такой прибор позволяет проводить Р. а. шлифа «в точке» на несколько элементов или исследовать распределение одного из них вдоль выбранного направления. В созданных позднее растровых микроанализаторах электронный зонд обегает заданную площадь поверхности анализируемого образца и позволяет наблюдать на экране телевизора увеличенную (в десятки раз) картину распределения химич. элементов на поверхности шлифа. Известны как вакуумные (для мягкой области спектра), так и невакуумные варианты таких приборов. Абс. чувствительность метода 10^{-13}—10^{-15} *г*. С его помощью с успехом анализируют фазовый состав легированных сплавов и исследуют степень их однородности, изучают распределения легирующих добавок в сплавах и их перераспределение в процессе старения, деформации или термообработки, исследуют процесс диффузии и структуры диффузионных и др. промежуточных слоев, изучают процессы, сопровождающие обработку и пайку жаропрочных сплавов, а также исследуют неметаллич. объекты в химии, минералогии и геохимии. В последнем случае на поверхности шлифов предварительно напыляют тонкий слой (50—100 Å) алюминия, бериллия или углерода.

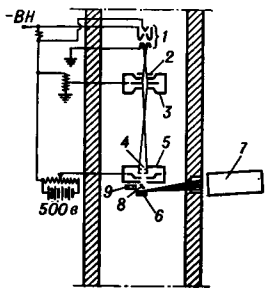


Рис. 2. Схема рентгеновского микроанализатора Кастена и Гинье: *1* — электронная пушка; *2* — диафрагма; *3* — первая собирающая электростатическая линза; *4* — апертурная диафрагма; *5* — вторая собирающая электростатическая линза; *6* — исследуемый образец; *7* — рентгеновский спектрометр; *8* — зеркало; *9* — объектив металлографического оптического микроскопа; *ВН* — высокое напряжение.

Самостоятельным разделом Р. а. является исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения и эмиссии атомов в химич. соединениях и сплавах. Детальное изучение этого явления открывает пути для экспериментального исследования характера междуатомного взаимодействия в химич. соединениях, металлах и сплавах и изучения энергетич. структуры электронного спектра в них, определения эффективных зарядов, сосредоточенных на различных атомах в молекулах, и решения др. вопросов химии и физики конденсированных сред.

Лит.: Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, 2 изд., М., 1957; его же, Методы рентгеноспектральных исследований, М., 1959; Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, М.—Л., 1950; его же, Методы количественного рентгеноспектрального анализа, М., 1956; его же, Светосильная аппаратура для рентгеноспектрального анализа, М., 1957; Advances in spectroscopy, ed. H. W. Thompson, v. 2, N. Y., 1961, p. 57—100; Рентгеновские лучи, пер. с нем. и англ., под ред. М. А. Блохина, М., 1960; Вайнштейн Э. Е., Ж. структурной химии, 1960, 1, № 3; Блохин М. А., Лосев Н. Ф., Заводск. лабор., 1961, 27, № 9, 1091; Лосев Н. Ф. [и др.], там же, 1964, 30, № 4, 420. *Э. Е. Вайнштейн.*

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ — метод исследования строения тел, использующий явление *дифракции рентгеновских лучей*. Р. а. является основным методом определения структуры *кристаллов* (см. также *Кристаллическое состояние*). Наибольшую информацию Р. а. дает при исследовании кристаллов, однако он доставляет ценные сведения и при исследовании тел с менее упорядоченной структурой, таких, как *жидкости*, аморфные тела (см. *Аморфное состояние*), *жидкие кристаллы*, полимеры (см. *Кристаллическое состояние полимеров*) и др.

В ходе Р. а. исследуемый образец помещают на пути рентгеновских лучей и регистрируют дифракционную картину, возникающую в результате взаимодействия лучей с веществом. На следующем этапе исследования анализируют дифракционную картину и расчетным путем устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины. Р. а. кристаллич. веществ распадается на два этапа. 1) Определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрии расположения частиц (т. н. пространственной группы); эти данные получаются путем анализа геометрии расположения дифракционных максимумов. 2) Расчет электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, к-рые отождествляются с положением максимумов электронной плотности; эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

Методы рентгеновской съемки кристаллов. Существуют различные экспериментальные методы получения и регистрации дифракционной картины. В любом случае имеется источник рентгеновского излучения, система для выделения узкого пучка рентгеновских лучей, устройство для закрепления и ориентирования образца в пучке и приемник рассеянного образцом излучения. Приемником служит фотопленка, либо ионизационные или сцинтилляционные счетчики рентгеновских квантов. Метод регистрации с помощью счетчиков (дифрактометрический) обеспечивает значительно более высокую точность определения интенсивности регистрируемого излучения. Из условия Вульфа—Брэгга (см. *Дифракция рентгеновских лучей*) непосредственно следует, что при регистрации дифракционной картины один из двух входящих в него параметров — λ (длина волны) или θ (угол падения), должен быть переменным. Основными методами рентгеновской съемки кристаллов являются: метод Лауэ, метод порошка (метод дебаеграмм), метод вращения и его разновидность — метод качания и различные методы рентгенгониометра.

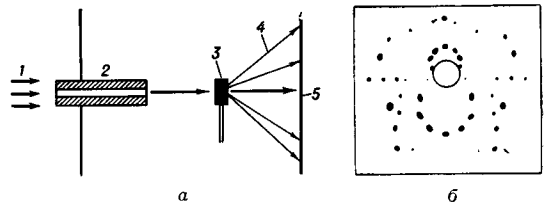


Рис. 1. *а* — схема метода рентгеновской съемки по Лауэ (*1* — пучок рентгеновских лучей, падающих на монокристаллич. образец, *2* — коллиматор, *3* — образец, *4* — дифрагированные лучи, *5* — плоская фотопленка); *б* — типичная лауэграмма.

В методе Лауэ на монокристаллич. образец падает пучок немонохроматич. («белых») лучей (рис. 1, *а*). Дифрагируют лишь те лучи, длины волн

к-рых удовлетворяют условию Вульфа — Брэгга. Дифракционные пятна на лауэграмме (рис. 1, *б*) располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка. Важное свойство лауэграммы состоит в том, что при соответствующей ориентировке кристалла симметрия расположения этих кривых отражает симметрию кристалла. Индицирование же отдельных пятен лауэграммы [т. е. установление индексов (hkl) соответствующих дифрагирующих плоскостей кристалла] весьма затруднительно. Поэтому метод Лауэ применяют исключительно для нахождения нужной ориентировки кристалла и определения его элементов симметрии.

В методе порошка (рис. 2, *а*), так же как и во всех остальных описываемых ниже методах рентгеновской съемки, используется монохроматич. излучение. Переменным параметром является угол падения θ, т. к. в поликристаллич. порошковом образце всегда присутствуют кристаллики любой ориентации по отношению к направлению первичного пучка. Лучи от всех кристалликов, у к-рых плоскости с данным межплоскостным расстоянием d_{hkl} находятся в «отражающем положении», т. е. удовлетворяют условию Вульфа — Брэгга, образуют вокруг первичного луча конус с углом р-ра 4θ. Каждому d_{hkl} соответствует свой дифракционный конус. Пересечение каждого конуса дифрагированных рентгеновских лучей с полоской фотопленки, свернутой в виде цилиндра, ось к-рого проходит через образец, приводит к появлению на ней следов, имеющих вид дужек, расположенных симметрично относительно первичного пучка (рис. 2, *б*). Зная расстояния между симметричными «дугами», можно вычислить соответствующие им межплоскостные расстояния *d* в кристалле. Метод порошка наиболее прост и удобен с точки зрения техники эксперимента, однако единственная поставляемая им информация — набор межплоскостных расстояний — позволяет расшифровать только самые простые структуры.

Рис. 2. *а* — схема рентгеновской съемки по методу порошка (*1* — первичный пучок, *2* — порошковый или поликристалл. образец, *3* — фотопленка, свернутая по окружности, *4* — дифракционные конусы, *5* — «дуги» на фотопленке, возникающие при пересечении ее поверхности с дифракционными конусами); *б* — типичная порошковая рентгенограмма (дебаеграмма).

В методе вращения (рис. 3, *а*) переменным параметром является угол θ. Съемка производится на цилиндрич. фотопленку. В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографич. направлением и с осью образуемого планкой цилиндра. Дифракционные лучи идут по образующим конусов, к-рые при пересечении с пленкой дают линии, состоящие из пятен (т. н. слоевые линии, см. рис. 3, *б*). Метод вращения дает экспериментатору более богатую информацию, чем метод порошка. По расстояниям между слоевыми линиями можно рассчитать период решетки в направлении оси вращения кристалла. В рассматриваемом методе упрощается индицирование пятен рентгенограммы. Так, если кристалл вращается вокруг оси *c* решетки, то все пятна на линии, проходящей через след первичного луча, имеют индексы (h , k, 0), на соседних с ней слоевых линиях — соответственно (h, k, 1) и (h, k, 1̄) и т. д. Однако и метод вращения не дает всей возможной информации, т. к. никогда неизвестно, при каком угле поворота кристалла вокруг оси вращения образовалось то или иное дифракционное пятно.

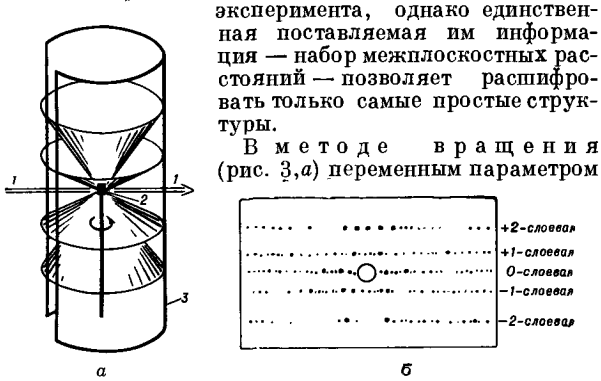


Рис. 3. *а* — схема рентгеновской съемки по методу вращения [*1* — первичный пучок, *2* — образец (вращается по стрелке), *3* — фотопленка цилиндрич. формы]; *б* — типичная рентгенограмма вращения.

В методе качания, к-рый является разновидностью метода вращения, образец не совершает полного вращения, а «качается» вокруг той же оси в небольшом угловом интервале. Это облегчает индицирование пятен, т. к. позволяет как бы получать рентгенограмму вращения по частям и определять с точностью до величины интервала качания, под каким углом поворота кристалла к первичному пучку возникли те или иные дифракционные пятна.

Наиболее богатую информацию дают методы рентгенгониометра. Один из них — метод Вайссенберга, является дальнейшим развитием метода вращения. В отличие от последнего, в рентгенгониометре Вайссенберга (рис. 4) все дифракционные конусы, кроме одного, закрываются цилиндрической ширмой, а пятна оставшегося дифракционного конуса (или, что то же, слоевой линии) «разворачиваются» на всю площадь фотопленки путем ее возвратно-поступательного осевого перемещения синхронно с вращением кристалла. Это позволяет определить, при какой ориентации кристалла возникло каждое пятно вайссенбергограммы. Существуют и другие методы съемки, в к-рых применяется одновременное синхронное движение образца и фотопленки. Важнейшими из них являются метод фотографирования обратной решетки и прецессионный метод Бюргера. Во всех этих методах использована фотографич. регистрация дифракционной картины. Однако все более широко применяется дифрактометрич. метод регистрации.

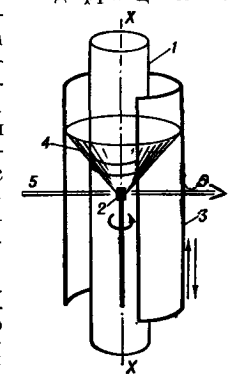


Рис. 4. Принципиальная схема рентгенгониометра Вайссенберга: *1* — неподвижная ширма, пропускающая только один дифракционный конус; *2* — кристалл, поворачивающийся вокруг оси X — X; *3* — цилиндрич. фотопленка, двигающаяся поступательно вдоль оси X — X синхронно с вращением кристалла *2*; *4* — дифракционный конус, пропущенный ширмой; *5* — первичный пучок.

Путь структурного анализа. Для проведения Р. а. надо располагать монокристаллами малых размеров (десятые доли миллиметра), обладающими достаточно совершенной структурой. Монокристалл укрепляют на гониометрич. головке, позволяющей изменять его ориентировку и положение по отношению к направлению первичного пучка рентгеновских лучей. С помощью оптич. гониометра и съемки по методу Лауэ находят главные кристаллографич. направления и получают представление о симметрии кристаллич.

решетки. Выбирают методы рентгеновской съемки и получают рентгенограммы, причем экспозиции обычно бывают весьма продолжительными (от нескольких часов до нескольких суток). По расположению дифракционных пятен и расстояниям между ними определяют параметры элементарной ячейки. Систематич. отсутствие ряда дифракционных пятен позволяет определить пространственную группу, т. е. набор элементов симметрии, свойственных данной кристаллич. решетке. Этим завершается первый этап Р. а. Для самых простых структур, в которых атомы размещены в узлах кристаллической решетки (например, чистые металлы), на этом Р. а. заканчивается.

Второй этап Р. а. требует знания интенсивности дифракционных пятен. При фотографич. способе регистрации рентгеновских лучей значения интенсивности определяются визуально (сравнением с эталонами почернения) либо фотометрически. При дифракциометрическом методе регистрации непосредственно измеряют интенсивности дифракционных максимумов.

В экспериментальные величины интенсивностей I вносят поправки, зависящие лишь от геометрич. условий взаимодействия кристалла с излучением. Полученные значения I_{hkl} называются структурными факторами и обозначаются F^2_{hkl}. От F^2_{hkl} можно перейти к т. н. структурным амплитудам F_{hkl}, к-рые оказываются известными лишь по абс. величине. В F_{hkl} вносят вклад все атомы, находящиеся в элементарной ячейке. Вклад каждого атома зависит от координат атома в элементарной ячейке, от атомной функции рассеяния f (к-рая зависит от атомного номера Z) и от индексов hkl. Кроме того, этот вклад зависит от тепловых колебаний атома, характеризуемых температурным фактором B. Аналитич. вид структурной амплитуды:

$$F_{hkl}=\sum_i f_i \exp\left(-2B_i\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\cdot\exp 2\pi i\,(hx_i+ky_i+lz_i)$$

где i — индекс атома и x, y, z — координаты атома в элементарной ячейке. Набор структурных амплитуд $|F_{hkl}|$ является вместе с параметрами элементарной ячейки экспериментальной основой для проведения гармонич. анализа.

При взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллом происходит их рассеяние на электронах атомов, составляющих кристаллы. Кристалл можно рассматривать как непрерывную среду с периодически повторяющимся трехмерным распределением электронной плоскости, к-рая, следовательно, м. б. разложена в ряд Фурье. Разложение в ряд Фурье функции электронной плотности ρ в точке элементарной ячейки с координатами (x, y, z) имеет вид (для кристаллов с центром симметрии):

$$\rho\,(x,\,y,\,z)=\frac{1}{V}\left\{\sum_h\sum_k^{+\infty}\sum_l F_{hkl}\cos\left[2\pi\,(hx+ky+lz)\right]\right\}$$

где V — объем элементарной ячейки. В отличие от обычной математич. задачи — разложения функции в ряд Фурье — в Р. а. решается обратная задача нахождения значений функции ρ (x, y, z) по известным коэфф. разложения F_{hkl}. Однако знаки F_{hkl} из эксперимента не определяются, поэтому прямое вычисление ρ (x, y, z) оказывается невозможным.

Знаки F_{hkl} могут быть рассчитаны, если известна хотя бы очень грубая модель структуры. Для получения такой модели разработано несколько методов. Основным из них является расшифровка функции Паттерсона (межатомной функции), для построения к-рой достаточно знания экспериментальных значений F^2_{hkl}. Построение функции Паттерсона дает отложенную от единого начала координат систему векторов, длины к-рых равны межатомным расстояниям. В простых случаях по этим данным удается построить модель структуры. Расшифровка этим методом сложных структур требует наличия в них «тяжелого» атома (напр., Br или J в органич. молекуле). Другими методами поиска модели структуры являются метод проб и ошибок, метод изоморфного замещения, минимализация функции Паттерсона и др. В ряде случаев с известным успехом используются т. н. прямые методы, в к-рых знаки F_{hkl} определяются из соотношений между их абс. величинами.

Знание грубой модели структуры позволяет вычислить знаки основной группы структурных амплитуд и приступить к постепенному уточнению структуры путем подсчета ρ (x, y, z) в конечном числе точек элементарной ячейки. Найденные цифровые значения ρ наносятся на чертеж, изображающий разделенную на соответствующее число частей элементарную ячейку, и через точки равной электронной плотности проводятся линии, аналогично тому, как на географич. карте проводятся линии равной высоты. Получается карта распределения электронной плотности в элементарной ячейке, на к-рой видны максимумы, соответствующие расположению атомов (рис. 5).

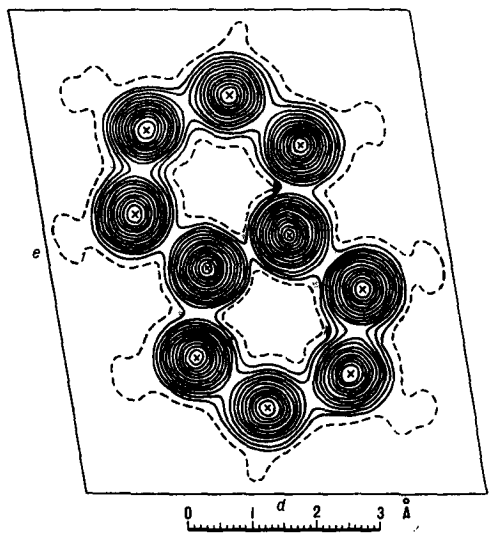


Рис. 5. Распределение электронной плотности в элементарной ячейке кристалла нафталина (сечение трехмерного ряда электронной плотности, совпадающее с плоскостью молекулы). Резкие максимумы электронной плотности — атомы С. Первая контурная линия имеет отчетливые выступы, обусловленные атомами Н.

Заметим, что построение распределения функцви Паттерсона выполняется аналогичным образом.

Существует несколько методов уточнения структуры. В одном из них производят повторные расчеты распределения электронной плотности, всякий раз используя уточненные координаты атомов для исправления знаков F_{hkl}, оказавшихся неверными, и так делают до тех пор, пока знаки не перестанут изменяться. В другом методе (наименьших квадратов) корректируются координаты атомов и ищется минимум функции $\Phi=\sum_{hkl}[|F_{изм}|-|F_{выч}|]^2$. Для большей надежности целесообразно применение к одной и той же структуре нескольких различных методов уточнения. Критерием достоверности структуры является фактор

расходимости R:

$$R=\frac{\sum_{hkl}[|F_{выч}|-|F_{изм}|]}{\sum_{hkl}|F_{изм}|}$$

Чем меньше значение R, тем выше точность и достоверность определения структуры. Для структур средней сложности вполне удовлетворительным можно считать значение $R<0{,}20—0{,}15$.

Для оценки точности определения положений атомов находят применение различные вероятностные ф-лы. Точность определения длин связей по данным Р. а. в лучших работах достигает $\pm 0{,}01$ Å и выше. Точность определения положений тяжелых атомов значительно выше, чем легких.

Применения. Р. а. позволяет объективно устанавливать структуру кристаллич. веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, минералы, координационные соединения и т. д. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решить и чисто химич. задачи, напр. установление или уточнение химич. формулы, типа связи, мол. веса (при известной плотности) или плотности (при известном мол. весе), симметрии и конфигурации молекул и молекулярных ионов.

Р. а. с успехом применяется для изучения *кристаллического состояния полимеров*. Ценные сведения дает Р. а. и при исследовании структуры аморфных (напр., стекла) и жидких тел. Рентгенограммы таких тел содержат неск. размытых дифракционных колец, интенсивность к-рых быстро падает с увеличением θ. По ширине, форме и интенсивности этих колец можно делать заключения об особенностях ближнего порядка в той или иной конкретной жидкой или аморфной структуре.

Важной областью применения рентгеновских лучей является рентгенография металлов и сплавов, к-рая превратилась в отдельную отрасль науки. Понятие «рентгенография» включает в себя, наряду с полным или частичным Р. а., также и другие способы использования рентгеновских лучей — рентгеновскую дефектоскопию (просвечивание), *рентгеноспектральный анализ*, рентгеновскую микроскопию и др. Элементы Р. а. в рентгенографии металлов используются очень широко. Определены структуры чистых металлов и многих сплавов. Основанная на Р. а. кристаллохимия сплавов — один из ведущих разделов металловедения. Ни одна диаграмма состояния металлич. сплавов не может считаться надежно установленной, если данные сплавы не исследованы методами Р. а. Благодаря применению методов Р. а. оказалось возможным глубоко изучить структурные изменения, протекающие в металлах и сплавах при их пластич. и термич. обработке.

Методу Р. а. свойственны и серьезные ограничения. Для проведения полного Р. а. необходимо, чтобы вещество хорошо кристаллизовалось и давало достаточно устойчивые кристаллы. Иногда необходимо проводить исследование при высоких или низких темп-рах. Это сильно затрудняет проведение эксперимента. Полное исследование очень трудоемко, длительно и сопряжено с большим объемом вычислительной работы. В связи с этим в последние годы для решения задач Р. а. получили широкое применение быстродействующие вычислительные машины. Однако даже с применением быстродействующей вычислительной машины определение структуры остается сложной и трудоемкой работой. Позволяя объективно определить структуру молекулы и общий характер взаимодействия молекул в кристалле, исследование методом Р. а. не всегда дает возможность с нужной степенью достоверности судить о различиях в характере химич. связей внутри молекулы, так как точность определения длин связей и валентных углов часто оказывается недостаточной для этой цели. Серьезным ограничением метода является также трудность определения положений легких атомов и особенно атомов водорода.

Лит.: Липсон Г., Кокрен В., Определение структуры кристаллов, пер. с англ., М., 1956; Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А., Рентгеноструктурный анализ, [т. 1], 2 изд., М.,1964; Порай-Кошиц М. А., Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. 2, М., 1960; Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, пер. с англ., М., 1950; Китайгородский А. И., Теория структурного анализа, М., 1957; его же, Органическая кристаллохимия, М., 1955; его же, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952; Гиньье А., Рентгенография кристаллов, пер. с франц., М., 1961; Вайнштейн Б. К., Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., 1963; Уманский Я. С., Рентгенография металлов, М., 1960; Шишаков Н. А., Основные понятия структурного анализа, М., 1961.

Ю. В. Мнюх, О. В. Старовский.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ — метод качественного или количественного определения содержания различных кристаллич. фаз одного и того же вещества или различных веществ в гетерогенном образце. Р. а. основан на индивидуальности картины дифракции рентгеновских лучей от каждой фазы твердого гетерогенного образца, к-рая аддитивным образом проявляется на рентгенограмме. Р. а. почти исключительно выполняется с помощью метода порошка. Дифракционная картина регистрируется либо на цилиндрич. фотопленку (дебаевская съемка или съемка в фокусирующих камерах), либо дифрактометрически с помощью счетчиков рентгеновских квантов. Получаемая рентгеновская картина — сумма рентгенограмм всех фаз, содержащихся в образце. Каждая фаза м. б. идентифицирована одним из следующих основных способов: 1) с помощью специальных таблиц или картотек, содержащих сведения о межплоскостных расстояниях и относительных интенсивностях линий рентгенограмм поликристаллич. веществ (напр., составленная в США «Рентгенографич. картотека», содержащая более 5000 веществ); 2) с помощью вспомогательной съемки эталонных дебаеграмм чистых веществ. В последнем случае эталонные рентгенограммы последовательно накладывают на рентгенограмму образца с целью выделения в ней системы дифракционных линий, характерных для данного эталона. Обычно при проведении качественного Р. а. исследователь имеет обоснованные предположения о фазовом составе исследуемого вещества. Если этого нет, то, как правило, фазовый анализ не м. б. выполнен однозначно. Чем больше компонентов присутствует в смеси, тем больше требуется иметь предварительной информации для проведения качественного Р. а.

Относительная интенсивность рентгеновских дифракционных линий компонентов в смеси зависит от процентного содержания. Однако она зависит и от ряда других факторов: от ат. номеров элементов (интенсивность линий возрастает с ат. номером), от размеров и симметрии элементарной ячейки кристалла и др. Чем выше симметрия, тем меньшее число линий содержит рентгенограмма и тем интенсивнее эти линии. Обычно фазы, присутствующие в количестве $\sim 1\%$, уже не м. б. обнаружены рентгеновским методом, однако эта величина сильно варьирует в зависимости от конкретных условий. Напр., серое олово в белом обнаруживается при количестве $\sim 10\%$, Ni в NiO — от $\sim 2\%$, NaCl в $CaCO_3$, и наоборот,— от $\sim 3\%$, W в Ni — от $\sim 0{,}1\%$.

Количественный Р. а. удобнее проводить сравнением рентгенограмм образца с рентгенограммами эталонов, изготовленных смешением чистых компонентов в известных процентных соотношениях. Эталонные рентгенограммы можно получать также последовательным экспонированием рентгеновской картины

от чистых компонентов на одну и ту же фотопленку в течение различных промежутков времени. На практике в ряде случаев ограничиваются визуальным сравнением интенсивности линий. Факторы, приводящие к расширению линий рентгенограммы, обусловленные несовершенством образца (остаточные напряжения, несовершенство кристаллич. решетки, высокая дисперсность), ухудшают чувствительность Р. а. При благоприятных условиях точность количественного Р. а. достигает неск. процентов. Дифрактометрич. метод регистрации позволяет получить более высокие чувствительность и точность, чем те, к-рые достигаются при фотографич. регистрации рентгеновского излучения.

Несмотря на относительно невысокую чувствительность и точность, Р. а. позволяет во многих случаях достигнуть результата быстрее, проще и достовернее, чем другими методами анализа. Совершенно незаменимым является Р. а. полиморфных модификаций одного и того же вещества. Напр., можно определить, какую из трех возможных модификаций имеет данный образец TiO_2, или найти процентное содержание каждой из шести модификаций в образце SiO_2. Ценные сведения дает Р. а. при анализе смесей, состоящих из фаз разного химич. состава, напр. Fe и Fe_3C, MgO и ZrO_2 и т. д. Р. а. широко используется в металловедении (при определении фазового состава металлов и сплавов), в минералогии (для идентификации или установления состава сложных минералов) и для контроля ряда технологич. процессов (обжиг керамич. материалов, закалка и отпуск стали и пр.) и т. д.

Лит.: Азаров Л., Бургер М., Метод порошка в рентгенографии, пер. с англ., М., 1961; Китайгородский А. И., Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952; Михеев В. И., Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957; Миркин Л. И., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961; Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А., Рентгеноструктурный анализ, [т. 1], 2 изд., М., 1964.

Ю. В. Мнюх.

РЕППЕ РЕАКЦИИ — синтезы на основе окиси углерода и ацетилена; важнейшие из них описаны ниже.

Карбонилирование — получение карбоновых к-т и их производных при совместном воздействии CO и воды (или спиртов, аминов, меркаптанов, карбоновых к-т) на ацетилены, олефины, спирты и простые эфиры:

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{CO+HX} CH_2=CH-C\begin{matrix}/O\\ \backslash X\end{matrix}$$

$$H_2C=CH_2 \xrightarrow{CO+HX} CH_3-CH_2-C\begin{matrix}/O\\ \backslash X\end{matrix}$$

$$R-OH \xrightarrow{CO+HX} R-C\begin{matrix}/O\\ \backslash X\end{matrix}$$

$$R-O-R \xrightarrow{CO+HX} R-C\begin{matrix}/O\\ \backslash X\end{matrix}$$

$$(X=HO,\ RO,\ RS,\ RCOO)$$

Различают «стехиометрический» и «каталитический» способы. Первый из них заключается во взаимодействии олефинов или ацетиленов в присутствии кислот или галогенов со стехиометрич. количеством карбонилов Ni или Co (источники окиси углерода), второй — во взаимодействии олефинов или ацетиленов с CO в присутствии каталитич. количеств галогенидов Ni или Co. Темп-ра реакции при стехиометрич. способе для ацетиленов 50—60°, для олефинов 160—170°, при каталитич. — соответственно 150—180° и 180—200° (при давлении CO до 200 *атм*). Для карбонилирования спиртов и эфиров применяют в основном каталитич. метод. Карбонилирование ацетилена приводит к акриловой к-те. Монозамещенные ацетилены дают гл. обр. α-замещенные акриловой к-ты, дизамещенные — оба возможных изомера:

$$C_6H_5-C\equiv C-H \longrightarrow CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}-COOH$$

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOH + CH_3-CH=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}-COOH$$

Для олефинов применение реакции ограничено соединениями, содержащими атомы водорода при двойной связи (I, II и III). Олефины типа I образуют неразветвленные и разветвленные карбоновые к-ты в соотношении 1 : 1; в случае II также образуются оба возможных изомера (или один, если радикалы одинаковы); карбонилирование олефинов типа III дает ок. 15% триалкилуксусной к-ты и 85% другого изомера:

$$\underset{\displaystyle I}{R-CH=CH_2} \longrightarrow R-CH_2-CH_2-COOH + R-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

$$\underset{\displaystyle II}{R-CH=CH-R'} \longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-COOH + R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

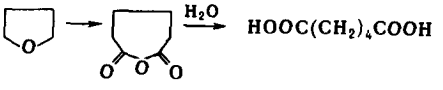
$$\underset{\displaystyle III}{\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C=CH_2} \longrightarrow \begin{matrix}R\\ R'\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C-COOH + \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>CH-CH_2-COOH$$

Низшие и высшие одно- и многоатомные спирты образуют при карбонилировании соответствующие моно- и поликарбоновые к-ты, напр.:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3COOH$$

$$HO-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH \longrightarrow HOOC-CH_2CH_2CH_2CH_2-COOH$$

Вместо спиртов могут быть применены галогеналкилы. Фенолы не вступают в реакцию; галогенарилы дают арилкарбоновые к-ты. Типичным примером карбонилирования простых эфиров является взаимодействие CO с тетрагидрофураном с образованием адипиновой к-ты (выход 80%):



Современная точка зрения на механизм Р. р. состоит в том, что допускается возникновение комплексных соединений карбонилов Ni или Co с галогеналкилами, к-рые образуются из олефинов, ацетиленов, спиртов или эфиров и галогеноводородов. Последние получаются при действии CO и воды на галогениды Ni или Co. Комплексные соединения реагируют далее с CO:

$$NiJ_2 + 5CO + H_2O \longrightarrow Ni(CO)_4 + CO_2 + 2HJ$$

$$HJ + CH_3OH \longrightarrow CH_3J + H_2O$$

$$CH_3J + Ni(CO)_4 \longrightarrow \left[CH_3-\underset{\displaystyle C}{\underset{\|}{C}}-\overset{+}{Ni}(CO)_3\right]J^- \xrightarrow{CO,H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3COOH + Ni(CO)_4 + HJ$$

В случае олефинов, карбонилирование к-рых происходит и в отсутствие галогенидов, возможно образование комплексных соединений по схеме:

$$R-CH=CH_2 + Ni(CO)_4 \longrightarrow R-\bar{C}H-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\overset{+}{Ni}(CO)_4 \xrightarrow{CO,H_2O}$$

$$\longrightarrow R-CH_2-CH_2-COOH + Ni(CO)_4$$

Карбонилирование может быть положено в основу промышленного синтеза таких важных соединений, как акриловая к-та и ее производные, адипиновая к-та и т. д.

Винилирование — присоединение ацетилена к спиртам, кислотам, меркаптанам, аминам с

образованием простых и сложных виниловых эфиров, винилсульфидов, виниламинов:

$$R-OH \xrightarrow{C_2H_2} R-O-CH=CH_2$$

$$R-SH \xrightarrow{C_2H_2} R-S-CH=CH_2$$

$$R-COOH \xrightarrow{C_2H_2} R-COO-CH=CH_2$$

$$R-NH_2 \xrightarrow{C_2H_2} R-NH-CH=CH_2$$

Винилирование проводят при 150—200° (в случае необходимости — под давлением) в присутствии основных катализаторов — алкоголятов и солей щелочных или щелочноземельных металлов, а также водных р-ров щелочей. Винилирование спиртов, фенолов, меркаптанов и кислот обычно происходит гладко, однако не удается в случае β-, γ-непредельных спиртов — аллилового, кротилового, 1,4-бутиндиола. Пиррол, индол, карбазол, имидазол, амиды и лактамы образуют N-винильные соединения, тогда как аммиак и амины дают продукты дальнейших превращений и виниламинов. Винилирование третичных аминов приводит к образованию гидроокисей четвертичных виниламмониев:

$$R_3N+R'-C\equiv CH \longrightarrow \left[R_3\overset{+}{N}-CH=CH-R'\right]\bar{O}H$$

Механизм винилирования следующий:

$$ROH+KOH \rightleftarrows ROK+H_2O; \quad ROK \rightleftarrows RO^-+K^+$$

$$RO^- \xrightarrow{CH\equiv CH} RO-CH=CH^- \xrightarrow{ROH} RO-CH=CH_2+RO^-$$

Этинилирование — конденсация ацетилена и его монозамещенных гомологов с альдегидами в присутствии ацетиленидов тяжелых металлов (алкинольный синтез):

$$R-C\equiv C-H+R'CHO \longrightarrow R-C\equiv C-CHR'-OH$$

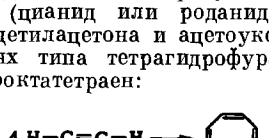
Важнейшая из этих реакций — взаимодействие ацетилена с формальдегидом с образованием пропаргилового спирта и 1,4-бутиндиола:

$$HC\equiv CH+CH_2O \longrightarrow CH\equiv C-CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$$

Из 1,4-бутиндиола далее в пром-сти получают бутадиен-1,3. Вместо формальдегида могут быть применены метилоламины; в этом случае алкинольный синтез приводит к аминам ацетиленового ряда:

$$R-C\equiv C-H+HO-CH_2-N(CH_3)_2 \longrightarrow R-C\equiv C-CH_2-N(CH_3)_2$$

Циклополимеризация ацетилена. Ацетилен под давлением в присутствии никелевых катализаторов (цианид или роданид никеля, Ni-производные ацетилацетона и ацетоуксусного эфира) в растворителях типа тетрагидрофурана конденсируется в циклооктатетраен:

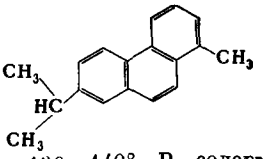


Гидрирование циклооктатетраена приводит к циклооктену, что открывает путь для синтеза пробковой к-ты и полиамидов на ее основе. Описанные методы разработаны В. Реппе в Германии в период 2-й мировой войны.

Лит.: Houben-Weil, Bd 4, Tl 2, Stuttgart, 1955; Химия ацетилена. Сборник, пер. с англ. и нем., под ред. А. Д. Петрова, М., 1954. *Б. Л. Дяткин.*

РЕСПИРАТОРЫ — см. *Защита индивидуальная.*

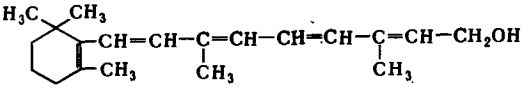
РЕТЕН (1-метил-7-изопропилфенантрен) $C_{18}H_{18}$, мол. в. 234,34 — бесцветные пластинки (из спирта); т. пл. 100,5—101°; т. кип. 390°, 158—165°/0,2 *мм*; растворим в бензоле, лигроине, сероуглероде, горячем спирте; производные: пикрат, т. пл. 124—125°, стифнат, т. пл. 141—142°, комплекс $C_{18}H_{18}\cdot C_6H_3(NO_3)_3$-1, 3, 5, т. пл. 139—140°. Р. содержится в гниющей сосновой древесине и торфяных отложениях; Р. выделяют из высококипящих фракций соснового дегтя, полученного сухой перегонкой сосновой древесины или канифоли; его можно получить дегидрогенизацией абиетиновой к-ты под действием серы, селена или палладированного угля. Существует несколько синтетич. методов получения Р.



Лит.: Физер Л., Физер М., Химия природных соединений фенантренового ряда, пер. с англ., М.—Л., 1953, с. 52—56, 85, 90, 93; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt B, Amst., 1956, p. 1434, 1441. *Л. С. Поваров.*

РЕТИНАЛЬ (ретинен, ретинин) — альдегид витамина А, см. *Ретинол.*

РЕТИНОЛ [аксерофтол, витамин A_1, 9,13-диметил-7-(1,1,5-триметилциклогексен-5-ил-6)-нонатетраен-7,9,



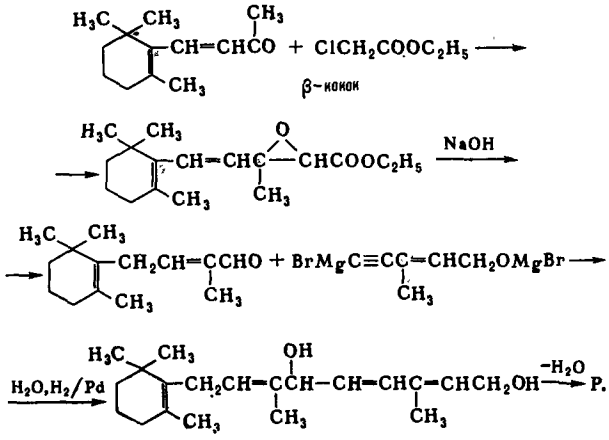
11,13-ол-15] $C_{20}H_{30}O$, мол. в. 286,45 — кристаллы; растворим в жирах и органич. растворителях, нерастворим в воде, может быть диспергирован в водной фазе посредством эмульгирования, особенно в присутствии белков или холевых к-т; при встряхивании р-ра в петролейном эфире с 80%-ным спиртом переходит в спиртовую фазу. Р. обычно существует в виде смеси двух изомерных форм: полный *транс*- (плавится при 63—64°, максимум его поглощения при 325 *ммк*) и моно-*цис*- (по ближайшей к гидроксилу двойной связи, неовитамин А, плавится при 59—60°, максимум поглощения при 328 *ммк*).

В УФ-свете эфиры Р. флуоресцируют ярко-желтым цветом. С хлороформным р-ром $SbCl_3$ Р. окрашивается в васильково-синий цвет (реакция Карра и Прайса), характеризующийся максимумом поглощения ок. 620 *ммк*. С 1,3-глицериндихлоргидрином Р. вначале окрашивается в синий цвет, быстро переходящий в устойчивый фиолетовый или пурпурный цвет с максимумом поглощения ок. 550 *ммк*. Количественное определение Р. в природных продуктах и концентратах производят: измерением интенсивности поглощения УФ-света, с помощью реакции Карра и Прайса (см. выше), а также биологич. методами (профилактич. и лечебный методы).

Р. активно взаимодействует с галогенами, неустойчив к действию кислорода. На воздухе Р. и его р-ры в органич. растворителях и маслах быстро теряют способность к специфич. абсорбции УФ-света при 328 *ммк* и к окрашиванию с $SbCl_3$. Р-ры Р. в растительных жирах, содержащие *антиокислители*, напр. *токоферол*, более устойчивы. Р., содержащийся в органах и тканях животных, довольно устойчив при хранении. Концентрированная HCl быстро разрушает Р., в отсутствие кислорода Р. устойчив к действию щелочей.

Р. содержится в печени морских рыб и животных (преим. в виде его сложных эфиров), откуда его получают в промышленном масштабе путем *дистилляции молекулярной*. Природными источниками Р. для человека и животных являются провитамины — β-каротин и нек-рые *каротиноиды*. Синтетически Р. в промышленном масштабе получают обычно в виде

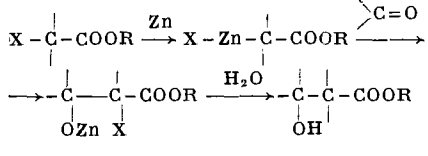
ацетата или пальмитата, напр. по след. схеме:



Физиологическое значение. При ферментативном окислении Р. в сетчатке глаза образуется его альдегид ретиналь, к-рый под действием УФ-света превращается в смесь пространственных изомеров. Один из них — неоретиналь-*в* (ретинен), соединяясь со специфич. белком — опсином, образует фоточувствительный пигмент — *родопсин*, или зрительный пурпур. По химич. структуре неоретиналь-*в* — *цис*-изомер по двойной связи у 11-го углеродного атома ретиналя$_1$ (см. ф-лу на рис. 1 к статье *Родопсин*). В механизме зрения нек-рых рыб (пресноводных) принимает участие ретиналь$_2$, к-рый отличается от ретиналя$_1$ дополнительной двойной связью в ядре; может быть получен дегидрированием ретиналя$_1$. Недостаток Р. в организме ведет к ослаблению адаптации в темноте, ксерофтальмии (сухость роговицы глаза) и снижению сопротивляемости организма к заболеваниям. Р. широко применяют в клинич. практике (профилактич. доза 1,2—1,6 *мг* Р., лечебная 8 *мг* и выше) и в животноводстве.

Лит.: Moore Th., Vitamin A, Amsterdam—[a. o.], 1957; Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; Morton R., Ritt G., Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe, 1957, 14, 244. *Г. И. Самохвалов.*

РЕФОРМАТСКОГО РЕАКЦИЯ — синтез эфиров β-оксикарбоновых к-т взаимодействием карбонильных соединений с эфирами α-галогенокарбоновых к-т в присутствии металлич. цинка. Механизм Р. р. сводится к образованию цинкорганич. соединения и присоединению последнего по карбонильной группе:



где X —Cl, Br, J.

Область применения Р. р. довольно широка. В конденсацию вступают формальдегид, насыщенные и ненасыщенные высшие алифатич. альдегиды, насыщенные и ненасыщенные алифатич. и циклоалифатич. кетоны, ароматич. кетоны, галогенозамещенные альдегиды и кетоны. Второй компонент — обычно эфиры α-бромкарбоновых к-т (α-хлорэфиры мало активны, а соответствующие иодиды труднодоступны). Все реагенты должны быть сухими. Цинк (губчатый, гранулированный, фольга или пыль) может быть активирован промыванием 2%-ной соляной к-той, водой и спиртом с последующим нагреванием в вакууме до 100°. Иногда применяют амальгаму цинка или активируют реакцию с помощью J_2 или CH_3MgJ.

Р. р. экзотермична; обычно ее проводят в растворителях, напр. в эфире или бензоле. Основными побочными процессами являются: 1) сдваивание α-галогенокарбонового эфира (см. *Вюрца реакция*):

$$2Br-CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} C_2H_5OOC-CH_2CH_2-COOC_2H_5+ZnBr_2$$

2) альдольная или кротоновая конденсация карбонильного соединения:

$$2RCH_2CHO \xrightarrow{ZnBr_2} RCH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{R}{CH}-CHO \xrightarrow{H_2O} RCH_2-CH=CR-CHO$$

3) енолизация карбонильного соединения:

$$RCOCH_2R'+R''CH(ZnBr)COOC_2H_5 \longrightarrow R-\underset{OZnBr}{C}=CH-R'+R''CH_2COOC_2H_5$$

4) дегидратация β-оксиэфира.

Очень часто Р. р. направляют в сторону образования ненасыщенных эфиров, причем дегидратации подвергают неочищенные продукты реакции. В качестве дегидратирующих агентов применяют: $(CH_3CO)_2O$, CH_3COCl, HCOOH, $ZnCl_2$, CH_3COOH, H_2SO_4, P_2O_5, $POCl_3$, $SOCl_2$, HCl в эфире. Если в β-оксикислоте гидроксильная группа находится при третичном атоме углерода, связанном к тому же с этильным или высшим алкильным радикалом, то дегидратация приводит к смеси α, β- и β, γ-ненасыщенных эфиров. В остальных случаях образуются α, β-непредельные соединения. Побочная реакция при дегидратации — расщепление β-оксикислот по схеме:

$$-\underset{OH}{C}-C-COOH \longrightarrow >C=O+>CH-COOH.$$

Поэтому во многих случаях дегидратацию проводят до омыления эфиров.

Существует ряд видоизменений Р. р. Применение сложных эфиров в качестве карбонильного соединения дает возможность получать кетокислоты:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \mid\\ COOC_2H_5\end{matrix}+2ClCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} \begin{matrix}COCH_2COOC_2H_5\\ \mid\\ COCH_2COOC_2H_5\end{matrix}$$

Вместо эфиров α-галогенозамещенных к-т могут быть применены их винилоги, напр. $JCH_2CH=CHCOOC_2H_5$ или другие соединения с реакционноспособным атомом галогена. Так, ароматич. альдегиды и галогенобензилы дают замещенные стильбены:

$$ArCHO+ClCH_2Ar' \xrightarrow{Zn} ArCH=CHAr'$$

Р. р. широко применяют в препаративной органич. химии; она представляет собой удобный способ удлинения углеродной цепи на два атома углерода, дающий возможность создания как неразветвленной, так и разветвленной цепи. Открыта С. Н. Реформатским в 1887.

Лит.: Шрайнер Р., Реакция Реформатского, в кн.: Органические реакции, сб. 1, пер. с англ., М., 1958; Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 224. *Б. Л. Дяткин.*

РЕФРАКТОМЕТРИЯ — раздел прикладной оптики, в к-ром рассматриваются методы измерения показателя преломления света n (коэфф. рефракции) и основанные на этом методы анализа, исследования строения и превращений веществ. Показатель преломления n — постоянная величина для данного вещества, равная отношению синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света: $n=\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$ (см. рис. 1) и не зависящая от угла паде-

ния. Обычно n находят по отношению к воздуху, т. е. при падении света на преломляющую среду из воздуха; n по отношению к пустоте наз. абс. показателем преломления. Величина n зависит от длины волны света и темп-ры, поэтому измерение ее проводят в монохроматич. свете при постоянной темп-ре, указывая индексом при n принятое буквенное обозначение спектральной линии, в свете к-рой проводилось измерение, или длину волны, а показателем — темп-ру, напр.: n_D^{20}. Большей частью n измеряют для видимого света. В специальных случаях пользуются УФ и ИК областями спектра и даже рассматривают n для рентгеновских лучей. В табл. 1 приведены данные об основных спектральных линиях, с к-рыми чаще всего имеют дело при измерении n, а в табл. 2 — значение n для нек-рых веществ.

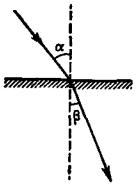


Рис. 1. Преломление луча света на границе двух прозрачных сред.

Таблица 1

Элемент	Цвет линии	Буквенное обозначение спектральной линии	Длина волны в *ммк*
Na	желтый	D	589,3
He	желтый	d, D_3, f	587,6
H	красный	C, H_α, α	656,3
H	голубой	F, H_β, β	486,1

Таблица 2

Вещество	n_D^t	Темп-ра, °C
Водород *	1,0001397	0
Гелий *	1,000034	0
Азот *	1,0002998	0
Воздух *	1,0002936	0
Вода	1,33299	20
Гексан	1,37506	20
Циклогексан	1,42623	20
Бензол	1,50112	20
1-Бромнафталин	1,6582	20
1-Иоднафталин	1,7054	14
Дииодметан	1,7411	20
Насыщенный водный р-р ртуть-иодистобариевой соли (жидкость Рорбаха — Сушина)	1,793	20

* Абс. n при 760 *мм рт. ст.*

В оптически анизотропных телах (см. *Анизотропия*) n зависит от направления падающего света по отношению к оптич. осям. В этих случаях наблюдается двойное лучепреломление и для каждого луча свой показатель преломления. Двойным лучепреломлением обладают многие естественные и синтетич. минеральные и органич. в-ва, напр. исландский шпат. Известна анизотропия у многих естественных макромолекулярных веществ (амилоид), синтетич. полимеров (полиэтилен, полистирол, полиамиды) в кристаллич. виде или при механич. напряжениях и для р-ров полимеров при движении. Воздействие на свет системы осцилляторов, к-рыми являются молекулы веществ, тем сильнее, чем больше таких систем находится в единице объема, т. е. чем выше плотность вещества. Поэтому с уменьшением темп-ры и с ростом давления n увеличивается, особенно сильно для газов, меньше для жидкостей и еще меньше для твердых тел (для последних иногда наблюдается обратная зависимость от темп-ры). В среднем для жидкостей $dn/dt=5\cdot10^{-4}$, для твердых тел $dn/dt=4\cdot10^{-5}$.

Для измерения n газов обычно пользуются газовыми интерферометрами (см. *Интерферометрия*), а для измерения n жидкостей обычно применяют рефрактометры, основанные на измерении угла полного внутреннего отражения. Ход лучей в призме рефрактометра Пульфриха при измерении n в проходящем через жидкость свете показан на рис. 2. При измерении n жидкости в нее опускают устройство для термостатирования; сама призма снабжена рубашкой для термостатирования. Налитую в стаканчик жидкость (не менее 1 *мл*) освещают монохроматич. светом (натриевой горелкой, натриевой лампой или же газоразрядными трубками, дающими линейчатый спектр). С помощью отсчетного устройства измеряют угол преломления для каждой линии спектра, напр. красной линии водорода. В одной из наиболее современных моделей— рефрактометре ИРФ-23—углы преломления измеряют с помощью оптич. отсчетного устройства с точностью до 0,0001°. К рефрактометру приложены таблицы, облегчающие вычисление n. Благодаря трем сменным измерительным призмам рефрактометр ИРФ-23 позволяет измерять n от 1,33 до 1,8 с точностью до $1\cdot10^{-4}$. Разность n при различных длинах волн (дисперсия света) может быть измерена на ИРФ-23 с точностью до $2\cdot10^{-5}$.

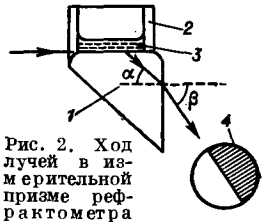


Рис. 2. Ход лучей в измерительной призме рефрактометра Пульфриха: *1* — измерительная призма; *2* — стаканчик; *3* — измеряемая жидкость; *4* — поле зрения в зрительной трубе.

Более простым и самым распространенным прибором для измерения n с точностью до $1\cdot10^{-3}$ являются рефрактометры с призмой Аббе. Измерительная призма Аббе снабжена дополнительной откидывающейся на шарнире осветительной призмой, матовая грань к-рой накладывается на измерительную призму так, что между ними остается зазор в 0,1 *мм*, к-рый полностью заполняется 1—2 каплями жидкости. Обе призмы снабжены рубашками для термостатирования. Ход лучей в призме Аббе при измерении в проходящем свете показан сплошными линиями на рис. 3. Рефрактометры этого типа снабжены компенсатором, позволяющим проводить измерения при освещении призм дневным или электрич. светом. Компенсатор отрегулирован так, что отсчитываются n для D-линии натрия. Рефрактометры типа Аббе позволяют определять n темных жидкостей по предельному углу преломления со светом, отраженным от поверхности раздела двух сред.

Для точных измерений n жидкостей пользуются полыми термостатированными призмами, заполняемыми исследуемым веществом. Углы преломления монохроматич. света измеряются прецизионными гониометрами. Точность измерения n при этом достигает $1\cdot10^{-5}$. Для нек-рых исследований, напр. для хроматографии жидкостей, и для нужд пром-сти созданы проточные рефрактометры, позволяющие измерять n движущейся жидкости при непрерывных изменениях его величины. Измерительные призмы таких проточных рефрактометров могут быть очень малыми (внутренним объемом 0,05—0,1 *см*³). Для измерения n в больших объемах жидкости (молока, масла, р-ров сахара) применяют погружные рефрактометры, измерительная призма к-рых погружается в жидкость. Проточные и погружные рефрактометры применяют также для автоматизации производства.

Показатель преломления прозрачных тел можно измерять с помощью описанных рефрактометров Пульфриха и Аббе. Для этого на измерительную призму рефрактометра наносят каплю жидкости с n, большим, чем измеряемого тела (как правило, 1-бромнафталин), и затем плотно прикладывают полированную плоскую поверхность измеряемого тела так, чтобы вторая поли-

рованная поверхность его, перпендикулярная первой, была направлена к источнику света. Затем измерение проводят, как обычно. Если тело имеет только одну полированную плоскую поверхность, его n можно измерить на рефрактометре ИРФ-22 по преломлению отраженного света (см. пунктир на рис. 3). Таким же способом измеряют n синтетич. смол, пластич. масс, плотно прижимая их к измерительной призме так, чтобы вытеснить пузырьки воздуха между прижимаемыми поверхностями. Иногда для этого полезно осторожно подогревать измеряемое тело. Показатель преломления изотропных тел можно измерить иммерсионным методом (см. *Иммерсионный анализ*). Очень удобен способ, когда в стаканчик измерительной призмы рефрактометра ИРФ-23 помещают жидкость с высоким n (1,72—1,79), несколько миллиграммов исследуемого порошка и добавляют по каплям жидкость с малым n до тех пор, пока в зрительной трубе не появится вновь четкая граница раздела светлого и темного полей. При этом n жидкости и порошка одинаковы и измеряются, как обычно. Показатель преломления твердого тела измеряют с точностью до $1 \cdot 10^{-6}$, изготовив из него хорошо термостатированную призму и измерив угол преломления монохроматич. света с помощью прецизионного гониометра.

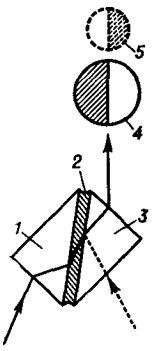


Рис. 3. Ход лучей в призмах рефрактометра Аббе: *1* — осветительная призма; *2* — измеряемая жидкость; *3* — измерительная призма; *4* — поле в зрительной трубе при измерении в проходящем свете; *5* — то же в отраженном свете. Сплошные линии со стрелками — ход лучей при измерении в проходящем свете, пунктир — при измерении в отраженном свете.

Р. до сих пор с успехом применяется для анализа и исследования веществ, особенно при изучении жидкостей, благодаря своей простоте, быстроте и надежности измерения. В лабораторной практике, кроме показателя преломления, используют и нек-рые другие рефрактометрич. константы, являющиеся производными от n (см. табл. 3).

Таблица 3

Название	Обозначение и связь с n	Область применения
Показатель преломления	n	Характеристика чистоты веществ, анализ двойных смесей
Удельная рефракция [а]	$r=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	—
Молекулярная рефракция [б]	$R=rM=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$	Определение величины нек-рых атомарных и молекулярных констант, классификация и определение строения органич. молекул
Относительная дисперсия [в]	$\omega F_c=\frac{n_F-n_c}{n_c-1}\cdot 10^3$	Анализ сложных смесей, определение строения органич. молекул
Удельная дисперсия [в]	$\delta F_c=\frac{n_F-n_c}{d}\cdot 10^4$	То же

[а] d — плотность. [б] M — мол. вес. [в] Относительная дисперсия (так же, как и удельная) может измеряться и по другим спектральным линиям.

Показателем преломления широко пользуются при анализе двойных жидких р-ров, для к-рых известна зависимость n от состава р-ра, напр. ароматич. и неароматич. углеводородов, при определении концентрации соли в морской воде, сахара в водных р-рах, канифоли в живице, для определения жирности молока и сливочного масла, сухого вещества в разного рода соках и пастах. Анализы, основанные на измерении n, особенно с помощью рефрактометров типа Аббе, отличаются большой быстротой и требуют минимального количества вещества.

Широкое применение Р. нашла для установления строения органич. и в меньшей мере неорганич. соединений. Особое значение в этом сыграла молекулярная рефракция (см. *Рефракция молекулярная*). В ряде случаев Р. применялась для изучения динамики процессов по изменению состава измеряемой фазы, напр. при изучении кинетики химич. реакций. Многочисленные, большей частью эмпирич. ур-ния связывают n с другими константами веществ. Так, по измерениям n предлагалось вычислять темп-ры кипения нефтяных фракций, теплоемкости и теплоты сгорания органич. соединений, средний мол. вес полимеров, скорость ультразвука в различных средах, величины дипольных моментов, поляризуемость молекул и другие величины.

Лит.: Иоффе В. В., Рефрактометрические методы химии, Л., 1960; Вацанов С. С., Структурная рефрактометрия, М., 1959; Technique of organic chemistry, ed. A. Weissberger, 3 ed., v. 1, Physical methods of organic chemistry, pt 2, N. Y.—L., 1960, p. 1139.

М. И. Розенгарт.

РЕФРАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ — характерная рефрактометрич. константа вещества, мало изменяющаяся или не изменяющаяся с темп-рой, давлением, агрегатным состоянием. Принятые обозначения MR, R, rM, R_M. Для вычисления Р. м. по показателю преломления света n был предложен ряд эмпирич. формул. Наибольшее распространение получила теоретически обоснованная формула, предложенная независимо Г. Лорентцом и Л. Лоренцем: $R=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$, где d — плотность, M — мол. вес вещества. Р. м. по формуле Лорентца — Лоренца имеет размерность $[R]=[см^3/г\cdot моль]$ и является мерой поляризуемости вещества, т. к. $n=\frac{4}{3}\pi N_A\alpha$, где N_A — число Авогадро, α — поляризуемость.

В первом приближении Р. м.— аддитивная величина, складывающаяся из атомных и ионных рефракций (числа Эйзенлора), к-рые вычисляют для отдельных атомов, групп атомов и ионов по Р. м. отдельных веществ. Это позволило по величинам Р. м. рассчитать радиусы ионов, поляризуемость атомов, эффективный заряд их ядер и постоянные экранирования ядра невалентными электронами. Наибольшее применение Р. м. нашла в органич. химии. Для ее расчета по химич. формуле вещества, по аддитивной схеме были предложены различные системы атомных рефракций. Из них наибольшее распространение получила система Ф. Эйзенлора, по к-рой Р. м. вычисляется суммированием атомных рефракций отдельных атомов или радикалов, а также инкрементов, приписываемых кратным связям, двойной, тройной и напряженным 3- и 4-членным циклам, а также 8—15-членным циклам. Однако для многих соединений найденная экспериментально Р. м. отличалась от рассчитанной по аддитивной схеме. Положительная разница этих величин получила название экзальтации молекулярной рефракции, отрицательная — депрессии молекулярной рефракции. Экзальтация Р. м. часто связана с наличием в молекуле данного соединения системы сопряженных связей (ди- и полиены, ароматич. ядра, сопряженные с винильными группами и др.); депрессия иногда связана с разветвленностью углеродного скелета, наличием гетероатома в цикле. Дальнейшие исследования показали, что Р. м. не строго аддитивна и в зависимости от строения даже предельных углеводородов может отклониться на 2 $см^3/моль$ от аддитивной величины, рассчитанной по числам Эйзенлора.

Более точное значение Р. м. можно вычислить по системе рефракций связей. При этом отпадают инкременты связей, но требуется учитывать типы и подтипы связей (напр., для С—С-связи 8 типов по системе А. Фогеля).

До появления современных физич. методов исследования органич. соединений (спектральных, рентгенографических, ядерного магнитного резонанса, дисперсии поляризованного света) Р. м. широко применялась для установления строения органич. соединений: суждения о наличии в молекуле сопряженных связей, вычисления доли различных форм в смеси таутомеров, характера связи. Было установлено, что Р. м. *цис*-изомеров циклопентановых и циклогексановых соединений ниже, чем *транс*-изомеров; α-изомеров замещенных нафталинов меньше, чем соответствующих β-изомеров. Открытие этих и аналогичных закономерностей облегчает установление строения молекул с помощью Р. м. Однако и теперь Р. м. может помочь в решении структурных вопросов простыми средствами.

Таблица 1. Атомные рефракции (числа Эйзенлора) для линии *D*

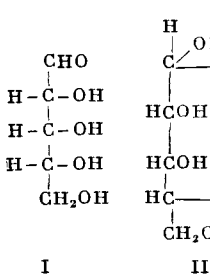
Атом	*R*	Атом	*R*
Углерод	2,418	Азот:	
Водород	1,100	В алифатич. аминах	
Группа CH_2	4,618	—в первичных	2,322
Кислород:		—в вторичных	2,502
в гидроксиле	1,525	—в третичных	2,840
в эфирах	1,643	В нитрилах	3,070
в карбониле	2,211	В имидах	3,776
Хлор	5,967	Инкремент:	
Бром	8,865	С=С-связи	1,733
Иод	13,900	С≡С-связи	2,398

Таблица 2. Рефракции связей (по Фогелю) для линии *D*

Связь		Рефракция связей	
С—Н	1,676	С—О (спирты, простые эфиры)	1,54
С—С	1,296	С—О (сложные эфиры, ацетали)	1,46
С—С (циклогексан)	1,27	С=О	3,32
С=С	4,17	С—N	1,57
С≡С (концевая)	5,87	С=N	3,76
С≡С (неконцевая)	6,24	С≡N	4,82
С=С (ароматическая)	2,688	О—Н (спирты)	1,66
С—F	1,44	О—Н (кислоты)	1,80
С—Cl	6,51	N—Н	1,76
С—Br	9,39	N=N	4,12
С—*J*	14,61		

Лит. см. при ст. *Рефрактометрия*. *М. И. Розенгарт.*

РИБОЗА $C_5H_{10}O_5$, мол. в. 150,14 — *моносахарид*, относящийся к группе альдопентоз (см. *Пентозы*), эпимер *арабинозы*. Р. существует в виде оптически активных D- и L-форм и оптически неактивного рацемата D,L-Р.; каждая из этих форм дает открытую (I) и циклич. (напр., II) формы. В природе встречается D-Р., к-рая является структурным компонентом рибонуклеиновых к-т (см. *Нуклеиновые кислоты*), *нуклеотидов*, *нуклеозидов*.



I II

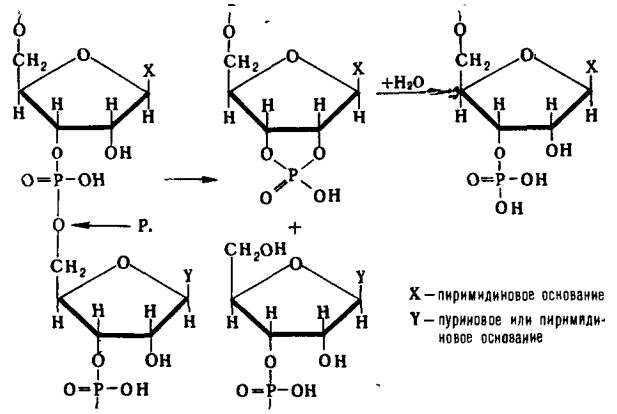
Р. — кристаллы, хорошо растворима в воде, хуже — в спирте, нерастворима в эфире. Для D-Р. т. пл. 86—87°, $[\alpha]_D = -23{,}1°$ (через 1,5 мин.) ⟶ −18,8° (через 20 мин.) ⟶ −23,7° (равновесная система в воде). Для L-Р. т. пл. 87°, $[\alpha]_D = +18{,}8°$ (в воде), для D,L-Р. т. пл. 83—84°. Р. восстанавливает Фелинга р-р и аммиачный р-р $AgNO_3$; дает цветную реакцию с р-рами анилина (фталевокислого), барбитуровой и тиобарбитуровой к-т в уксусной к-те. При нагревании Р. в кислой среде образуется *фурфурол*. При восстановлении Р. образуется пятиатомный спирт рибит (рибитол, адонит), при окислении альдегидной группы — одноосновная рибоновая кислота, при последующем окислении — двухосновная триоксиглутаровая к-та (рибаровая — *мезо*- или *рибо*-). Р. образует гидразоны (*п*-бромфенилгидразон, т. пл. 180—185°); озазоны Р. идентичны озазонам арабинозы и рибулозы. Р. образует О- и N-гликозиды — рибозиды, в состав к-рых Р. входит в фуранозной форме (см. *Нуклеозиды*); обычными дрожжами D-Р. не сбраживается. D-Р. получают: гидролизом рибонуклеиновых к-т дрожжей; синтетически — щелочной эпимеризацией D-арабинозы; эпимеризацией D-арабоновой к-ты в присутствии пиридина с последующим восстановлением; окислительным разложением альтроната кальция; нитрометановым синтезом из D эритрозы. L-Р. получают синтетически аналогичными путями из соответствующих L-производных; D, L-Р.— из соответствующих рацематов или смешением D- и L-форм Р.

Лит.: Advances Carbohydr. Chem., 1951, 6, 135; Michelson A. M., The chemistry of nucleosides and nucleotides, L.—N. Y., 1963; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, N. Y.—L., 1962. *Л. И. Линевич.*

РИБОНУКЛЕАЗЫ (РНК-азы) — ферменты, катализирующие гидролитич. расщепление рибонуклеиновых к-т на олиго- и мононуклеотиды. Р. широко распространены в природе и присутствуют во всех исследованных тканях. Наиболее изучена панкреатическая Р., секретируемая поджелудочной железой [систематич. название полирибонуклеотид — 2-олигонуклеотидо-трансфераза (циклизующая); шифр 2.7.7.16 — см. *Номенклатура и классификация ферментов*]. Р., выделенная в кристаллич. виде из поджелудочной железы быка экстракцией разведенной серной к-той с последующим фракционированием $(NH_4)_2SO_4$ — белок основного характера (p*I* 7,8) с мол. в. 13 000. Установлена природа и последовательность аминокислотных остатков, входящих в состав Р., и выяснены существенные детали ее пространственной структуры, что дало возможность воссоздать трехмерную модель этого белка. Молекула панкреатич. Р. представляет собой одинарную полипептидную цепь, состоящую из 124 аминокислотных остатков; N-концевой аминокислотой в молекуле Р. является лизин, С-концевой — валин.

Панкреатич. Р. отличается от многих белков высокой стабильностью — она способна выдерживать непродолжительное кипячение в кислой среде. Оптимум активности фермента лежит при pH 7,7. Панкреатич. Р. специфически расщепляет рибонуклеиновую к-ту и нек-рые синтетич. полирибонуклеотиды, не действуя на дезоксирибонуклеиновую к-ту. Под действием панкреатич. Р. подвергаются расщеплению не все фосфодиэфирные связи в молекуле рибонуклеиновой к-ты, а только связи между остатком фосфорной к-ты, соединенным с 3′-гидроксилом рибозы пиримидинового нуклеотида (уридина или цитидина) и 5′-гидроксилом соседнего пуринового или пиримидинового нуклеотида. Катализируемая панкреатич. Р. реакция протекает в две стадии: на первой стадии происходит разрыв связи между 3′-фосфатом пиримидинового нуклеотида и 5′-гидроксилом соседнего нуклеотида с переносом освобождающейся связи остатка фосфорной к-ты на 2′-гидроксил пиримидинового нуклеотида, в результате чего образуется циклич. 2′, 3′-нуклеотид. На второй стадии фосфатная группа из положения 2′ циклич. нуклеотида переносится на воду, в результате чего образуется 3′-нуклеотид. Сум-

марная реакция выражается в гидролитическом расщеплении (деполимеризации) РНК.



В связи с тем, что первая стадия катализируемой панкреатич. Р. реакции представляет собой внутримолекулярный перенос остатка нуклеотида, то этот фермент по современной классификации относят не к фосфодиэстеразам, а к *нуклеотидилтрансферазам*.

Р. из Aspergillus orizae (систематическое название 3′-гуанилогидролаза рибонуклеиновых кислот; шифр 3.1.4.8), в отличие от Р. поджелудочной железы, является типичной фосфодиэстеразой, катализирующей гидролитич. расщепление фосфодиэфирной связи между 3′-фосфатом гуанилового нуклеотида и 5′-гидроксилом любого соседнего нуклеотида.

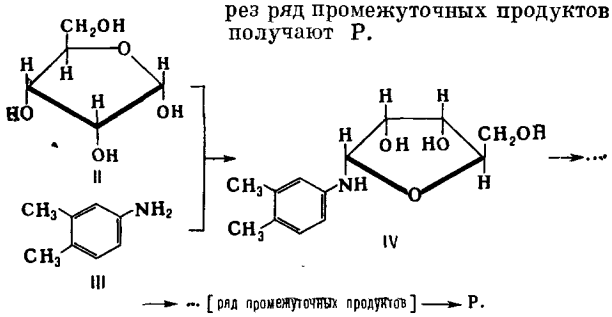
Физиологич. роль панкреатич. Р. состоит в переваривании в кишечнике рибонуклеиновых к-т, поступающих с пищей. Р., обнаруженные в различных животных и растительных тканях, и, в частности, т. наз. латентные Р., связанные с рибосомами, по-видимому, способствуют расщеплению рибонуклеотидных матриц, выполнивших свою роль в белковом синтезе.

Лит.: Нортроп Д., Кунитц М., Херриотт Р., Кристаллические ферменты, пер. с англ., М., 1950; Труды V Междунар. биохимич. конгресса, Москва 10—16 авг. 1961. Симпозиум IV — Молекулярные основы действия и торможения ферментов, М., 1962, с. 9, 43, 94; Анфинсен К., Молекулярные основы эволюции, пер. с англ., М., 1962; The Enzymes, 2 ed., v. 5, N. Y.—L., 1961, p. 79, 95. *В. Б. Спиричев.*

РИБОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ — см. *Нуклеиновые кислоты.*

РИБОФЛАВИН [витамин B_2, 6,7-диметил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазин] $C_{17}H_{20}O_6N_4$, мол. вес 376,37 — желто-оранжевые иглы горького вкуса; т. пл. 282° (с разл.); $[\alpha]^{20}_D = -114°$ (c=0,125 в 0,1 н. р-ре NaOH); спектр поглощения (в воде) 225, 269, 372 и 445 *ммк*. Р. (I) хорошо растворим в р-рах NaOH; растворим в соляной к-те (при 15°, в %): 1 в 15%-ной HCl, 4,3 в 21%-ной, 18 в 30%-ной; мало растворим в воде (0,012% при 27,5°, 0,23% при 100°), еще меньше в спиртах, феноле, пиридине, амилацетате; нерастворим в ацетоне, эфире, бензоле, хлороформе, петролейном эфире. Насыщенный водный р-р Р. имеет pH 6,0, окрашен в желто-зеленый цвет с характерной желто-зеленой флуоресценцией в видимом и УФ-свете. Спектр флуоресценции имеет полосы между 515—615 *ммк* и максимум 565 *ммк*. Наибольшей интенсивности флуоресценция достигает при pH 6—8. Флуоресцирующая способность Р. лежит в основе методов его количественного определения. Р. легко восстанавливается гидросульфитом, цинком и соляной к-той и др. восстановителями в бесцветный и нефлуоресцирующий лейкорибофлавин с присоединением молекулы водорода; окислительно-восстановительный потенциал Р. равен 0,21 *в*. Лейкорибофлавин вновь окисляется в Р. кислородом воздуха. Р. устойчив к азотной к-те, перекиси водорода, брому; окисляется хромовой к-той и перманганатом. В щелочных р-рах, особенно при нагревании, Р. превращается в замещенную хиноксалинкарбоновую к-ту с расщеплением пиримидинового цикла. В разб. щелочных р-рах на свету расщепляется гл. обр. в люмифлавин (частично в люмихром). В кислых р-рах (в темноте) устойчив; однако на свету легко происходит фотолиз и Р. в разб. кислых и нейтральных р-рах расщепляется с образованием люмихрома.

Р. может быть получен аэробной ферментацией с Eremothecium asbyii на твердых или жидких средах. Разработаны синтетич. методы получения Р., например конденсацией D-рибозы (II) и несимметричного *о*-ксилидина (III) в N-D-рибозид (IV), из к-рого через ряд промежуточных продуктов получают Р.



Р. широко распространен в микроорганизмах, в растительных и животных клетках, однако животные организмы не способны к самостоятельному биосинтезу Р. и получают его с пищей. Р. встречается в природе в свободном виде, но гл. обр. в виде фосфорилированного производного по первичной гидроксильной группе (рибофлавин-5′-фосфат, флавинмононуклеотид) или в его соединении с аденозин-5′-фосфатом (флавинадениндинуклеотид, ФАД, см. *Флавиновые коферменты*), связанным со специфич. белками и часто с металлами в многочисленных флавопротеидных ферментах класса *оксидоредуктаз*.

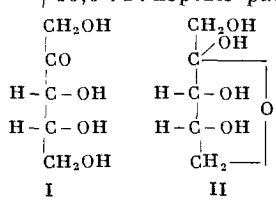
Р. осуществляет важнейшую биокаталитич. функцию в окислительных реакциях расщепления белков, жиров и углеводов, непосредственном окислении гидроксильных групп в альдегидные и кетогруппы, альдегидных групп в карбоксильные и др. или в качестве промежуточного акцептора водорода от ферментов, содержащих НАД·H_2 и НАДФ·H_2, передавая электроны цитохромным ферментам.

Р. применяют в лечебных целях и профилактически для лечения и предупреждения арибофлавиноза, лечения глаз и нек-рых дерматитов, для витаминизации нек-рых сортов хлеба, а также в животноводстве и особенно в птицеводстве. Для этих целей м. б. использована биомасса после ферментации Eremothecium asbyii.

Лит.: Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; см. также лит. при ст. *Витамины. В. М. Березовский.*

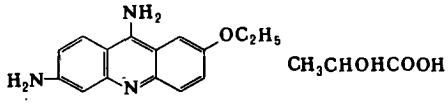
РИБУЛОЗА (арабинулоза, *эритро*-пентулоза, рибокетоза, арабокетоза, аденоза) $C_5H_{10}O_5$, мол. в. 150,14 — моносахарид, относящийся к группе кетопентоз (см. *Пентозы*). Р. существует в виде оптически активных D- и L-форм и оптически неактивного рацемата — D,L-Р.; каждая из этих форм образует открытую (I) и циклич. (II) формы.

В природе D-Р. встречается в виде моно- и дифосфатов; в кристаллич. виде D-Р. не выделена, $[\alpha]_D^{27}=+16,6°$. Р. хорошо растворима в воде, хуже в спирте, нерастворима в эфире; Р. восстанавливает Фелинга р-р и аммиачный р-р $AgNO_3$, дает цветную реакцию с резорцином, с барбитуровой и тиобарбитуровыми к-тами. Характерные производные D-Р.: 1, 3, 4, 5-ди-О-изопропилиден-D-рибулоза (диацетон-Р.), т. пл. 5°, $[\alpha]_D^{27}=+105,5°$ (1 *г* в 100 *мл* ацетонового р-ра); О-нитрофенилгидразон, т. пл. 168—169,5°, $[\alpha]_D=+48,3$ (в метаноле). При восстановлении Р. получается пятиатомный спирт *арабит*. D-Р. получают синтетически из арабинозы и D-рибозы путем изомеризации в присутствии пиридина, окислением арабита нек-рыми микроорганизмами и гидролизом природных эфиров фосфорной к-ты. D-Р. в виде фосфата является важным промежуточным продуктом обмена углеводов в живых организмах (см. *Пентозный цикл*); 1,5-дифосфат D-Р. играет важную роль в процессе *фотосинтеза* у *растений*.

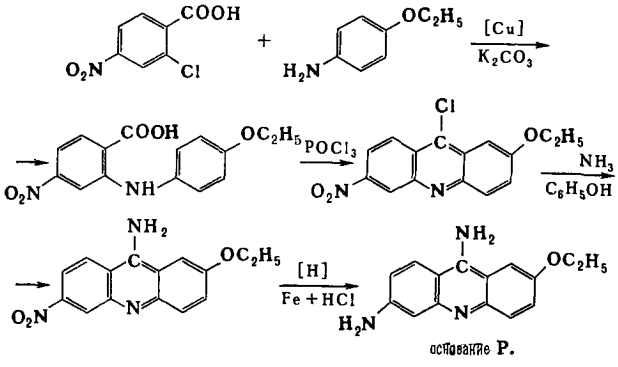


Лит. см. при ст. *Пентозный цикл* и *Рибоза*. *Л. И. Линевич.*

РИВАНОЛ (этакридин, акрицид, лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридина) $C_{15}H_{15}N_3O\cdot C_3H_6O_3$, мол. вес



343,39 — светло-желтые мелкие кристаллы, горького вкуса, без запаха; т. пл. основания Р. 123—124° (разл.). Р. трудно растворим в большинстве органич. растворителей и в холодной воде, легче — в горячей; растворы Р. флуоресцируют и весьма нестойки на свету. Количественно Р. определяют иодометрически. Р. синтезируют след. образом:

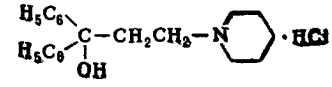


Р-р основания Р. в спирте смешивают с спиртовым р-ром молочной к-ты и получают Р. Применяют Р. как мощное антисептич. средство в хирургии, гинекологии, урологии, дерматологии и др.

Лит.: Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953.

Р. Г. Глушков.

РИДИНОЛ [хлоргидрат 1,1-дифенил-3-(N-пиперидил)-1-пропанола] $C_{20}H_{25}NO\cdot HCl$, мол. в. 331,89—бесцветные кристаллы; т. пл. 229—234°, легко растворим в воде и спирте, трудно растворим в дихлорэтане и эфире. Количественно Р. определяют титрованием 0,1 н. $HClO_4$ в ледяной CH_3COOH в присутствии индикатора — кристаллич. фиолетового. Получают Р. взаимодействием метилового эфира акриловой к-ты с пиперидином и последующей обработкой образующегося метилового эфира β-(N-пиперидил)-пропионовой к-ты фениллитием. Основание Р.— бесцветные кристаллы, т. пл. 120—121°. Применяют Р. для лечения паркинсонизма.



Лит.: Adamson D. W., J. Chem. Soc., Suppl. issue, 1949, № 1, 144.

Р. Г. Глушков.

РИСТОМИЦИН — антибиотик, действующий на грамположительные микроорганизмы, устойчивые к применяемым в лечебной практике антибиотикам; выделен из культуральной жидкости Proactinomyces fructiferi сорбцией на сульфокатионитах типа Дауэкс-50. Р. — амфотерное соединение, получено в виде кристаллич. моносульфата кристаллизацией из 50%-ного пропанола. Элементарный состав: 52,51% C; 5,48% H; 4,6% N; 1,5% S; 1,35% азота аминного; $[\alpha]_D^{26}=-120°$ (*C* 0,58%, вода). Р. содержит две аминные группы. Мол. вес, рассчитанный по сере и аминному азоту, близок к 2100. Р. имеет специфич. поглощение при 280 *ммк*, $E_1^{1\%}$ *см*=45. При хроматографии на бумаге в системе *н*-бутанол—пиридин—*н*-пропанол — *уксусная кислота* — *вода* (20 : 10 : 5 : 3 : 32) Р. разделяется на два биологически активных компонента А и Б. При действии слабых р-ров щелочей (0,01н.), а также при сорбции на анионитах в OH^--форме из компонента А образуется компонент I, а из Б — II. Уд. биологич. активность компонентов I и II ниже, чем активность исходных компонентов.

Компоненты А и Б могут быть разделены ионообменной хроматографией на сульфокатионите СДВ-3 с использованием градиентной элюции 0,1 *М* уксусно-аммонийным буфером pH 9,0—10,0 или на цефадексе G 25 путем элюции 2н. CH_3COOH.

При гидролизе Р. (1н. HCl, 30 *мин*, 100°) образуются глюкоза, манноза, арабиноза и рамноза и выделяется нерастворимый в холодной HCl «агликон», обладающий небольшой антибактериальной активностью. При электрофорезе на бумаге «агликон» разделяется на 4 биологически активных компонента. При гидролизе «агликона» 2н. HCl образуются три нингидринположительные вещества аминокислотного характера (*a*, *b*, *c*), к-рые были разделены на Дауэксе 50×4 при элюции уксусно-пиридиновым буфером pH 4,0. Соединения *a* и *b* были получены в кристаллич. виде, соединение *c* оказалось неустойчивым и превращалось в новый компонент. Все три вещества имеют одинаковый элементарный состав (52,33% C; 4,9% H; 7,48% N; 7,45% азота аминного), выражаемый ф-лой $C_8H_9O_4$ (мол. в. 183). Эквивалент соединения *a*, определенный по титрованию, 183.

Вещества *a*, *b* и *c* дают неспецифич. желто-коричневое окрашивание с нингидрином, синее — с *п*-нитробензоилхлоридом, положительную реакцию Паули. Для «*a*» максимум при 280 *ммк*, коэфф. мол. экстинкции ε=1706; для вещества *b* 286 *ммк*, ε=2956. В 0,1 н. NaOH имеет место батохромное смещение максимумов с одновременным увеличением абс. величины поглощения. Вышеизложенные результаты показывают, что аминокислотные компоненты являются структурными изомерами α-аминодиоксифенилуксусной к-ты.

Кроме Р., открыто несколько антибиотиков, к-рые можно объединить в одну группу — актиноидин, ванкомицин, ристоцетин и К-288.

Лит.: Бражникова М. Г. [и др.], Антибиотики, 1963, 8, № 5, 392; Лаврова М. Ф. [и др.], там же, 1964, 9, № 10, 885; Шорин В. А. [и др.], там же, 1957, 2, № 5, 44; Ломакина Н. Н. [и др.], там же, 1961, 6, № 7, 609; McCormick M. H. [a. o.], в кн.: Antibiotics annual, 1955—56, N. Y., 1956, p. 606; Higgins H. M. [a. o.], там же, 1957—58, N. Y., 1958, p. 906; Philip J. E. [a. o.], там же, 1956—57, N. Y., 1957; Philip J. E. [a. o.], в кн.: Antimicrobial agents annual, 1960. Proceedings of the conference on antimicrobial agents, held in

Washington, 1960, N. Y., 1961; Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 1, 3 изд., М., 1961, с. 1302; Matsumoto K., J. Antibiotics, (Tokyo), 1961, 14, № 3, 141.

М. Г. Бражникова.

РИСТОЦЕТИН — антибиотик, действующий на грамположительные микроорганизмы; может быть выделен из культуральной жидкости сорбцией на активированном угле и элюцией 40%-ным ацетоном при pH 2,0 или путем образования комплекса с салициловым альдегидом.

Р. — смесь двух биологически активных компонентов А и Б, содержащих аминные и фенольные группы, а также сахара — глюкозу, маннозу, арабинозу и рамнозу. Б в 3—4 раза активнее ристоцетина А. Оба компонента могут быть кристаллизованы после хроматографии на Al_2O_3 в виде сульфатов и свободных оснований. Для А: 52,0—53,6% C; 5,5—5,7% H; 4,7—5,9% N; 0,8—1,3% S. Для Б: 52,9—53,5% C; 5,5—5,9% H; 5,6—6,6% N; 1,3—1,5% S. Мол. вес. А ок. 2500—5000; [α] для А — 120—133° и для Б — 144 — 149°.

Содержание сахаров в А: на 1,9 молей глюкозы — 3,8 молей маннозы, арабинозы — 2,1 и 2 рамнозы. Для Б на 1 моль арабинозы приходится по два моля остальных сахаров. Для Р. предложено торговое название спонтин.

Лит. см. при ст. *Ристомицин.* *М. Г. Бражникова.*

РИТТЕРА РЕАКЦИЯ — катализируемое кислотами взаимодействие нитрилов с алкилирующими агентами, приводящее к образованию замещенных амидов карбоновых к-т:

$$R'R''C{=}CHR''' + RCN \xrightarrow[H_2O]{H^+} RCONH\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C}}H_2R'''$$

Алкилирующими агентами служат разветвленные олефины, α,β-ненасыщенные карбонильные соединения, вторичные и третичные алифатич. спирты, ароматич. спирты, третичные алкилхлориды:

$$C_6H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + CH_3CN \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2NHCOCH_3$$

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_2(CN)_2 \longrightarrow CH_2[CONHC(CH_3)_3]_2$$

$$C_6H_5CH_2OH + CH_3CN \longrightarrow C_6H_5CH_2NHCOCH_3$$

$$(CH_3)_2CHOH + CH_2{=}CHCN \longrightarrow CH_2{=}CHCONHCH(CH_3)_2$$

Р. р. может быть проведена со многими алифатич. и ароматич. моно- и динитрилами, с непредельными нитрилами, циангидринами альдегидов и синильной к-той. В последнем случае образующиеся замещенные формамиды легко гидролизуются до соответствующих аминов:

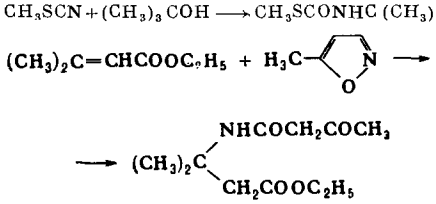
$$C_6H_5CH{=}C(CH_3)_2 + KCN \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH_2C(CH_3)_2NHCHO \xrightarrow{KOH} C_6H_5CH_2C(CH_3)_2NH_2$$

Обычно алкилирующий агент добавляют к смеси нитрила с конц. серной к-той при 20—50°. В качестве растворителей используют уксусную к-ту или дибутиловый эфир. Реакционную массу гидролизуют избытком воды, продукт извлекают органич. растворителями. Выходы составляют 50—80%.

Аналогично нитрилам в условиях Р. р. реагируют тиоцианаты и 5-метилизоксазол:

$$CH_3SCN + (CH_3)_3COH \longrightarrow CH_3SCONHC(CH_3)_3$$



Механизм Р. р.: сначала образуется из алкилирующего агента ион карбония, к-рый далее реагирует с нуклеофильным атомом азота нитрила. Последующий гидролиз приводит к замещенному амиду:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{R-C\equiv N} R\overset{+}{C}{=}NC(CH_3)_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-H^+]{H_2O} R\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}NC(CH_3)_3 \longrightarrow R\underset{\underset{O}{||}}{C}{-}NHC(CH_3)_3$$

Соединения типа трифенилкарбинола или 1,1-дифенилэтилена, образующие устойчивые ионы карбония не вступают в Р. р.

Реакция часто осложняется перегруппировками промежуточно образующегося иона карбония:

$$C_6H_5CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CHOH} \xrightarrow[-H_2O]{H^+} C_6H_5CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}H} \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{\overset{+}{C}H} \xrightarrow[H_2O]{HCN}$$

$$\longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{CHNH_2}$$

Превращение, аналогичное Р. р., происходит при сопряженном присоединении к олефинам галогенов и нитрилов

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} R\overset{+}{C}HCH_2Cl \xrightarrow{R'CN} R\underset{\underset{N=\overset{+}{C}R'}{|}}{CH}CH_2Cl \xrightarrow{Cl^-}$$

$$\longrightarrow R\underset{\underset{N=CClR'}{|}}{CH}CH_2Cl \xrightarrow[H_2O]{} R\underset{\underset{NHCOR'}{|}}{CH}CH_2Cl$$

Р. р. широко применяют при синтезе замещенных амидов и соединений с аминогруппой у третичного и вторичного атомов углерода. Реакция открыта Дж. Риттером в 1948.

Лит.: Зильберман Е. Н., Усп. химии, 1960, 29, вып. 6, 709; Eugster C. H., Leichner L., Jenny E., Helv. chim. acta, 1963, 46, 543.

Ю. В. Зейфман.

РИФОРМИНГ — способ переработки нефтепродуктов, преим. бензиновых и лигроиновых фракций нефти, с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматич. углеводородов и технич. водорода. Различают два основных вида Р.: термический, в к-ром сырье перерабатывается только при высокой темп-ре в высокооктановые бензины, и каталитический, в к-ром преобразование исходного продукта происходит при одновременном воздействии высокой темп-ры и катализатора.

Термический Р., применявшийся ранее в широких масштабах только для получения высокооктановых бензинов, проводился в трубчатых печах при темп-ре ок. 550° и давлении 70—100 *ат.* Выходившие из печи пары продукта подвергались быстрому охлаждению (во избежание слишком глубокого распада). Выход риформированного бензина составлял 65—90% с октановым числом 70—80 (без ТЭС), против 45—50 у исходного продукта. Разновидностью термич. Р. являлся т. наз. полиформинг, в к-ром риформирование проводилось под давлением и с циркуляцией газообразных углеводородов, что позволяло полимеризовать часть непредельных газообразных углеводородов и увеличить выход бензина. При термич. Р. получали до 30 вес. % (на сырье) непредельных газообразных углеводородов с высоким содержанием бутиленов, использовавшихся для получения изооктана. Недостаток термич. Р. — большие потери риформируемого сырья в виде газа и кокса и высокое содержание непредельных углеводородов в бензине, что снижает его стабильность и приемистость к тетраэтилсвинцу. Поэтому, несмотря на простоту аппаратурного оформления, этот процесс вытеснен каталитич. Р.

Каталитический Р. проводится под давлением водорода, однако, в отличие от других процессов нефтепереработки, также осуществляемых под давлением водорода [см. *Гидрогенизация деструктивная*, *Крекинг* (гидрокрекинг), *Гидроочистка*], водород в каталитич. Р. не расходуется, а получается за счет дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов (0,7—2 вес. % на сырье). Значительно меньшую роль, чем в указанных выше процессах, играют в каталитич. Р. реакции распада.

В основу каталитич. Р. легли исследования Н. Д. Зелинского и его школы по дегидрогенизации 6-членных нафтенов, проводившиеся, начиная с 1911 (см. *Ароматизация*). Впервые этот метод был использован в пром-сти в 1940 (США).

Известно несколько вариантов каталитич. Р., отличающихся как типом применяемых катализаторов (металлы платиновой группы, окиси молибдена и хрома), так и технологич. оформлением (сменно-циклические с неподвижным и непрерывные процессы с подвижным катализатором, регенеративные и нерегенеративные процессы); однако общий характер превращений, претерпеваемых углеводородами в различных разновидностях Р., примерно одинаков. Основными в каталитич. Р. являются реакции, ведущие к образованию ароматич. углеводородов: дегидрирование 6-членных нафтенов, дегидроциклизация парафинов и дегидроизомеризация пентаметиленовых углеводородов.

Дегидрирование 6-членных нафтенов в условиях Р. практически достигает равновесных выходов, однако при повышении давления водорода (при постоянной темп-ре) глубина дегидрирования снижается и увеличивается степень изомеризации 6-членных нафтенов в пентаметиленовые. Алкилированные пентаметилены изомеризуются в значительной степени в 6-членные нафтены, дегидрирующиеся далее в ароматич. углеводороды, причем наряду с этим происходит раскрытие кольца у пентаметиленов с образованием парафинов, а также нежелательные побочные реакции деструкции и уплотнения, приводящие к отложению кокса (последнее характерно для окисных катализаторов).

Парафиновые углеводороды подвергаются дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекингу с промежуточным образованием олефиновых углеводородов. Изомеризация *н*-парафинов протекает гл. обр. в направлении образования малоразветвленных моно- и диалкилированных олефинов. Гидрокрекинг парафинов и углеводородов др. классов, а также гидродеалкилирование имеют в процессе Р. меньшее значение, но влияют на улучшение фракционного состава и испаряемости риформируемого продукта, а также на образование газообразных продуктов. Водород, участвующий в процессе Р. (под давлением 10—40 *ат*), способствует получению гл. обр. насыщенных бензинов, однако при реакциях дегидроциклизации и изомеризации, несомненно, имеет место промежуточное образование олефинов. Полимеризация олефинов также подавляется водородом, хотя и сказывается в нек-рой мере на образовании изопарафинов и продуктов уплотнения.

Ароматич. углеводороды в условиях Р. не гидрируются, но могут деалкилироваться, а также изомеризоваться и претерпевать перераспределение алкильных групп. Напр., ксилолы образуют при Р. смесь трех изомеров, состава близкого к равновесному при данных условиях. Ароматич. углеводороды могут при Р. подвергаться конденсации с образованием продуктов более высокого мол. веса, а также кокса, отлагающегося на катализаторе. Сернистые соединения подвергаются деструктивному гидрированию с образованием сероводорода; при их высоком содержании в риформируемом сырье или при недостаточно высоком давлении водорода они могут дезактивировать металлич. катализаторы.

Сырьем для каталитич. Р. могут служить бензины и лигроины, сильно различающиеся по своему групповому составу; однако лучшим, особенно для получения ароматич. углеводородов, будет сырье сравнительно узкого фракционного состава с высоким содержанием 6-членных нафтенов.

Катализаторами Р. обычно являются металлы платиновой группы, гл. обр. сама платина, и окислы металлов V—VI групп периодич. системы на носителях; носителями в основном служат окись алюминия, а также алюмосиликаты, обладающие самостоятельной расщепляющей и изомеризующей каталитич. активностью. Катализаторы последнего типа называют бифункциональными; они обладают высокой активностью и избирательностью при гидроизомеризации алканов и цикланов. Катализаторы Р. можно классифицировать по типу основного компонента (металл, окисел) и по типу носителя (неактивный, каталитически активный). В Р. могут использоваться катализаторы, сохраняющие свою активность длительное время на должном уровне (применяемые обычно в неподвижном слое — стационарные катализаторы), а также катализаторы, теряющие активность в сравнительно короткий срок и требующие более или менее частой регенерации, а поэтому обычно применяемые в подвижном или в псевдоожиженном слое.

Процессы каталитич. Р., в к-рых используется стационарный катализатор — платина на окиси алюминия, активированной небольшим количеством фтористых соединений, обычно называют *платформингом*, а сменно-циклич. процессы, в к-рых применяется более или менее частая окислительная регенерация катализатора (содержащего обычно ок. 10% окиси молибдена на окиси алюминия), относятся к различным видам *гидроформинга*.

Платиновый катализатор, по сравнению с алюмомолибденовым и др. окисными катализаторами, обладает рядом преимуществ и в первую очередь долгое время сохраняет свою активность, а также дает больший выход ароматич. углеводородов и изопарафинов, при меньшем выходе кокса и газа (с более высокой концентрацией водорода). Поэтому эти катализаторы получили более широкое применение и большая часть установок Р. строится по принципу платформинга, в том числе и отечественные установки Р.; мощность установок Р. — от 1000 до 10 000 *т/сутки* по сырью (300 тыс. — 3 млн. *т/год*).

Процесс гидроформинга проводят при 450—560° и давлении водорода 10—40 *ат*. На установках со стационарным молибденовым катализатором процесс ведут в интервале 510—540° и давлении 15—30 *ат*. Ввиду сильной эндотермичности реакции дегидрогенизации, процесс осуществляется последовательно в двух и более реакторах с промежуточными подогревателями между ними. Для обеспечения непрерывности процесса устанавливают две группы реакторов, из к-рых одна находится в цикле реакции, а другая — в цикле регенерации катализатора, заключающейся в выжигании кокса, отложившегося на катализаторе.

Схема установки Р. приведена на рисунке. Сырье насосом *1* подается в один из змеевиков трубчатой печи *3*, нагревается до 510° и поступает в реактор *4* первой ступени; туда же через другой змеевик печи компрессором подается циркуляционный газ, богатый водородом и подогретый до 540—560°. Из реактора продукты поступают в отдельный змеевик печи, где вновь нагреваются до 510° и пропускаются через реактор *4* второй ступени. Продукты реакции из этого реактора, пройдя теплообменники *2*, поступают в сепаратор газа *5*, откуда часть газа возвращается в цикл, а другая — отводится в абсорбер *8*. Жидкие продукты из газосепаратора и абсорбера поступают на стабилизацию и ректификацию. Количество циркулирующего газа составляет 500—700 $м^3/м^3$ сырья и более. Длительность рабочего цикла 4—5 часов.

Принципиальная схема установок платформинга существенно не отличается от приведенной выше. В связи с тем, что регенерации катализатора в этом случае не производится, необходимость во второй группе

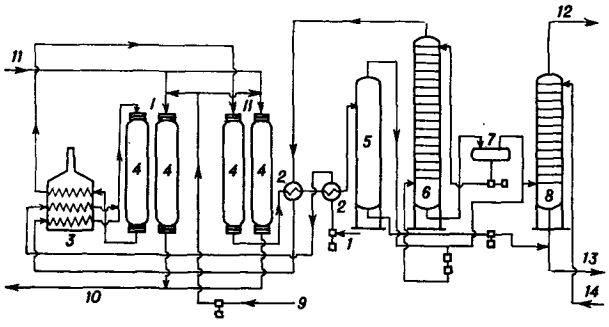


Схема установки каталитич. риформинга со стационарным катализатором: *1* — сырьевой насос; *2* — теплообменник; *3* — трубчатая печь; *4* — реакторы; *5* — сепаратор газа; *6* — абсорбер для обогащения водородом циркуляционного газа; *7* — сборник; *8* — абсорбер для газа; *9* — линия воздуха; *10* — линия регенерации; *11* — линия инертного газа; *12* — линия избыточного газа; *13* — линия на стабилизацию и перегонку; *14* — линия орошения.

реакторов отпадает. Так как катализатор платформинга очень чувствителен к содержанию серы в сырье, а также в связи с широким вовлечением в переработку высокосернистых нефтей, современные установки платформинга, кроме блока собственно Р., имеют блок предварительной гидроочистки сырья, производимой с циркуляцией водородсодержащего газа.

Гидроочистке подвергаются бензины прямой гонки, содержащие 0,3—0,6 вес. % серы или смеси таких бензинов с дистиллятами вторичного происхождения. Блок гидроочистки работает с алюмо-кобальт-молибденовым катализатором, при давлении водорода 35—40 *ат*, темп-ре 380—420°, объемной скорости по сырью 5 *час*$^{-1}$ и циркуляции газа 500 *нм*^{3}/*м*^{3} сырья. Очищенный дистиллят, получаемый с выходом 100 вес. % на сырье, содержит ок. 0,003% серы. Расход водорода при этом составляет ок. 50 *нм*^{3}/*м*^{3} сырья, что полностью покрывается за счет водорода, образующегося при Р.

Блок Р. установок платформинга работает при объемной скорости по сырью ок. 2 *час*$^{-1}$, циркуляции газа ок. 1500 *нм*^{3}/*м*^{3} сырья и содержании водорода в циркулирующем газе 85—90%. Срок работы катализатора ок. 15 000 час. Кроме того, в установке Р. имеются секции для очистки и осушки циркулирующего газа (осушка производится диэтиленгликолем) и регенерации диэтиленгликоля.

Рядом преимуществ обладает Р. в псевдоожиженном слое. При этом способе ведения процесса обеспечивается истинная непрерывность работы и изотермичность процесса при применении только одного реактора, и, самое главное, возможна переработка высокосернистого сырья без предварительного его обессеривания; при этом получаются бензины с более высоким октановым числом. Выход жидких продуктов в этом процессе составляет 80—85%, считая на сырье; образование кокса до 2% (на сырье). Отходящий газ содержит 70—80% водорода, выход к-рого составляет ок. 150 *м*^{3}/*м*^{3} сырья.

Влияние различных переменных на процесс каталитич. Р. зависит от характера применяемого сырья и типа катализатора. Напр., повышение темп-ры способствует ароматизации и повышению октанового числа конечного продукта; понижение давления также способствует образованию ароматич. углеводородов и замедляет гидрокрекинг, тогда как высокое давление водорода благоприятствует получению более легких продуктов с меньшим содержанием ароматических и уменьшает выход водорода. Увеличение времени реакции углубляет гидрокрекинг и улучшает октановое число продуктов, мало сказываясь на содержании в них ароматич. углеводородов и на выходе водорода. Повышение скорости рециркуляции водорода снижает коксообразование и повышает продолжительность жизни катализатора. Данные о качестве и выходе бензина Р. приведены в таблице.

Характеристика дебутанизированных бензинов каталитического Р.

Показатели	Исходное сырье: фракции с т. кип. 90—190° и содержанием парафиновых углеводородов	
	выше 65%	40%
Выход бензина, вес. %	79—89	88—91
Плотность при 20°, *г*/*см*^{3}	0,766—0,783	0,796—0,808
Фракционный состав, °С:		
начало кипения	37—57	54—63
выкипает: 10%	62—91	100—107
50%	119—139	138—149
90%	161—169	171—174
конец кипения	191—200	191—200
Содержание ароматич. углеводородов, вес. %	50—60	58
Октановое число, моторный метод	80	80

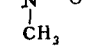
При ведении процесса с целью получения ароматич. углеводородов в качестве сырья используют более узкие фракции, желательно с максимальным содержанием нафтеновых и ароматич. углеводородов. Поскольку каталитич. Р. является важнейшим источником получения ароматич. углеводородов, то установки Р. сочетаются с установками по выделению и разделению этих последних (колоннами для четкой ректификации, азеотропной и экстракционной перегонки, экстракционной и адсорбционной установками). В пром-сти наибольшее применение получили экстракционная перегонка с фенолом — для выделения одного ароматич. компонента, и экстракция с диэтиленгликолем — для выделения смеси ароматич. углеводородов.

Получаемый при Р. технич. водород — до 250 *м*^{3}/*м*^{3} сырья — содержит до 20% низших углеводородов, а при содержании в сырье серы также и сероводород, от к-рого он может быть очищен, напр. промывкой этаноламином. Основная часть получаемого водорода расходуется на гидроочистку, гидрокрекинг, гидродеалкилирование, меньшее количество идет на синтез аммиака и метанола.

Промышленное значение имеет также процесс гидроизомеризации (к-рый условно можно отнести к особому виду каталитич. Р.), применяемый гл. обр. для изомеризации *н*-бутана в изобутан и используемый потом в процессе алкилирования, а также изомеризации *н*-пентана, *н*-гексана, их смесей и легких фракций бензинов в высокооктановые изомерные углеводороды — компоненты автомобильных топлив. Гидроизомеризация проводится при 350—500° и давлении водорода 20—50 *ат* над бифункциональными катализаторами, содержащими платину на алюмосиликате. Объемная скорость ок. 50 *час*$^{-1}$ по жидкому сырью, расход водорода 0,2 *м*^{3}/*м*^{3} сырья. При изомеризации *н*-пентана, *н*-гексана или их смесей выходы достигают 99% при содержании изомерного углеводорода в смеси до 60%. Указанный процесс применяется также для изомеризации нафтенов и ксилолов. См. также *Ароматизация нефтепродуктов*, *Гидрогенизация и дегидрогенизация каталитические*, *Гидроочистка*, *Гидрогенизация деструктивная*.

Лит.: Обрядчиков С. Н., Технология нефти, ч. 2, 3 изд., М.—Л., 1952; Скттиг М., Уоррен У., Производство высокоактивных топлив, пер. с англ., М., 1957; Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке, М., 1963; Сулимов А. Д., Каталитический риформинг бензинов, М., 1964; его же, Выделение ароматических углеводородов из нефтяного сырья, М., 1959; Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, кн. 2, под ред. П. Эмметта, пер. с англ., М., 1961; Технологические схемы процессов переработки нефти в США, [пер. с англ.], М., 1957. *В. В. Щекин.*

РИЦИНИН $C_8H_8O_2N_2$, мол. в. 164,16 — алкалоид клещевины (Ricinus communis) сем. молочайных (Euphorbiaceae); содержится во всех частях растения, причем в молодых зеленых листьях до 1,3%. Р.—кристаллы; т. пл. 201° (из воды), т. возг. 170—180°/20 *мм*; оптически неактивен; имеет нейтральную реакцию; солей не образует; растворим в горячей воде, нерастворим в холодной воде и органич. растворителях. Р. осаждается р-рами иода или хлорной ртути; при выпаривании Р. с азотной к-той образуется желтый остаток, окрашивающийся при добавлении водного р-ра аммиака в пурпурный цвет.



Р. — единственный из известных алкалоидов, содержащий циан-группу. В растении Р. может образоваться из никотиновой к-ты, вероятно, через дифосфопиридиннуклеотид. Метилируется Р. в растении, по-видимому, метионином. Возможен биогенез Р. также из лизина и α-аминоадипиновой к-ты. Р. не очень токсичен, ядовитость семян клещевины вызывается токсином рицином.

Лит.: Генри Т. А., Химия растительных алкалоидов, пер. с англ., М., 1956, с. 32. *А. А. Васильев.*

РИЦИНОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА (рицинолевая кислота) $C_{18}H_{34}O_3$, мол. в. 298, 47— вязкая жидкость,

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$$

смешивается со спиртом и эфиром во всех отношениях (при 20°); т. кип. 226—228°/10 *мм*; d_{15}^{15} 0,9496; $[\alpha]_D^{22} = 5{,}05$; n_D^{15} 1,4145. Окисление Р. к. азотной к-той приводит гл. обр. к смеси азелаиновой и субериновой к-т. При обработке серной к-той образуются кислые эфиры серной к-ты.

Под действием окислов азота Р. к. изомеризуется в *транс*-изомер (рицинэлаидиновую к-ту, т. пл. 52—53°). Р. к. этерифицируется спиртами и кислотами обычным образом. При межмолекулярном самоалкилировании из Р. к. образуется полимер $(C_{18}H_{34}O_3)_n$ (где n=4—8). Р. к. встречается в растительных жирах; ее глицерид — главная составная часть касторового масла. Смесь к-т, образующаяся при гидролизе касторового масла, часто используется под названием Р. к. Чистую Р. к. можно выделить из этой смеси низкотемп-рной перекристаллизацией (—70°) из метилового спирта.

Р. к. используют для получения поверхностно-активных веществ. Для этого ее обрабатывают серной к-той при 20—30° и полученные продукты нейтрализуют щелочью. Полученные мыла обладают тем преимуществом, что не образуют осадков в жесткой воде. Их используют как эмульгаторы, диспергирующие вещества и смачивающие средства в текстильной пром-сти. Эфиры Р. к. и полирицинолеиновой к-ты употребляют в качестве пластификаторов.

Эфиры Р. к.	Т. кип.	D_4^{22}	n_D^{22}
Метиловый	245°/10	0,9236	1,4628(20)
Этиловый	258°/13	0,9145	1,4618
Пропиловый	268°/13	0,9079	1,4573
Изопропиловый	210°/10	0,9083	1,4583
Бутиловый	278°/13	0,9058	1,4566
Изобутиловый	282°/9	0,9028	1,4538

Н. А. Несмеянов.

РОДАМИНЫ — *ксантеновые красители*, среди к-рых наиболее известны родамины С и 6Ж. Для Р. характерно образование солей (лаков). В водных р-рах Р. образуют тяжелые органич. катионы. Это свойство Р. используют при определении элементов, дающих в р-рах минеральных к-т комплексные анионы, напр. $H[SbCl_6]$, $H[SbI_4]$, $H[AuBr_4]$, $H[TlBr_4]$ (образуют с основными родаминовыми красителями фиолетовые кристаллич. осадки). Водные р-ры родамина С имеют максимум поглощения при 555 и 517 *ммк*; применяют его для обнаружения и определения Ga, Tl, Sb, Zn, вольфраматов и др. элементов. Водные р-ры родамина 6Ж имеют максимум поглощения при 526 *ммк*; его используют для люминесцентного определения Re (VII), In, Tl.

Лит.: Файгль Ф., Капельный анализ органических веществ, пер. с англ., М., 1962; Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Ж. аналит. химии, 1960, 15, вып. 5, 523.

РОДАН (диродан, тиоциан), N≡C—S—S—C≡N, мол. в. 116,16 — бесцветная, быстро разлагающаяся в обычных условиях жидкость; т. пл.— 3°; растворим в воде, ацетоне и др. органич. растворителях. Р. при нагревании выше темп-ры плавления быстро, а в р-рах медленно полимеризуется с образованием красно-оранжевого аморфного продукта, т. наз. псевдородана $(SCN)_x$. Скорость полимеризации зависит от концентрации р-ра и природы растворителя; так, разб. р-ры в CCl_4 и в смеси $CH_3COOH+(CH_3CO)_2O$ при 8—10° хранятся в течение нескольких лет; 10 н. р-р в CCl_4 полимеризуется при 20° за 35 дней на 10% и т. д.

По химич. свойствам Р. напоминает галогены, в их ряду он стоит между бромом и иодом. Водные р-ры Р. постепенно разлагаются уже при комнатной темп-ре:

$$3(SCN)_2+4H_2O \longrightarrow 5HSCN+H_2SO_4+HCN$$

Р. замещает атом водорода в органич. соединениях родан-группой — SCN (см. *Роданирование*), присоединяется к ненасыщенным соединениям по месту двойной связи, реагирует с металлами с образованием роданидов и т. д.

$$C_6H_5OH+(SCN)_2 \xrightarrow[-HSCN]{} N{\equiv}C-S-C_6H_4-OH$$

$$CH_2{=}CH_2+(SCN)_2 \longrightarrow CH_2(SCN)-CH_2(SCN)$$

$$2Fe+3(SCN)_2 \longrightarrow 2Fe(SCN)_3$$

Р. получают действием брома или иода на соли *роданистоводородной кислоты*, электролизом роданидов щелочных металлов (напр., в ацетоне) и окислением HSCN. Р-ры Р. в инертных растворителях (напр., в CCl_4) применяют для определения *роданового числа*. *В. Н. Фросин.*

РОДАНИРОВАНИЕ — введение в молекулу органич. соединения родан-группы SCN. Наиболее часто употребляемыми агентами Р. служат *родан* и соли *роданистоводородной кислоты*. Родан, обладая псевдогалогенными свойствами, способен непосредственно замещать атом водорода SCN-группой (прямое Р.). Так, он легко роданирует активированное ароматич. кольцо (из фенола образуется 4-роданфенол, из анилина — 4-родананилин и т. д.). Обычно родан используют in statu nascendi. Для этого к р-ру роданируемого вещества и соли HSCN постепенно прибавляют вещество, способное выделять родан из роданидов (галоген, хлорамиды, SO_2Cl_2 и др.). Генератором родана часто служит роданистая медь:

$$2Cu(SCN)_2 \xrightarrow{t^\circ} Cu_2(SCN)_2+(SCN)_2$$

Использование родана в момент выделения лежит также в основе электрохимического Р.— электролиза раствора роданида щелочного металла и роданируемого вещества (в ацетоне и др.). Ароматические углеводороды реагируют с роданом только в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, $Al(SCN)_3\cdot2(C_2H_5)_2O$

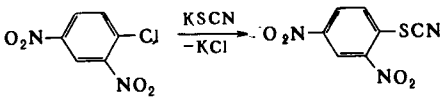
и др.); парафины к действию родана инертны. Для синтеза имеющих практическое значение алкилтиоцианатов используют удобный метод косвенного Р., заключающийся в алкилировании солей HSCN галогеналкилами, эфирами серной к-ты и сульфокислот и др. алкилирующими агентами. Среди галогеналкилов легче всего (уже на холоду) реагируют иодистые алкилы, однако чаще используют бромистые алкилы. Последние прибавляют к кипящему р-ру роданида в спирте (CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH и др.), ацетоне, реже — в воде. Р. дигалогеналканов приводит к дитиоцианатам:

$$ClCH_2-CH_2Cl \longrightarrow NCS-CH_2CH_2-SCN$$

При использовании дибромалканов чаще выделяют не дитиоцианаты, а олефины:

$$RCHBrCHR'Br \longrightarrow RCH=CHR'+2KBr+(SCN)_x$$

Р. эфирами серной к-ты дает более высокие выходы тиоцианатов (81% CH_3SCN, 87% C_2H_5SCN). Атом галогена в ароматич. ядре удается заменить роданг-руппой лишь в редких случаях:



Р. может быть осуществлено также присоединением родана и роданистоводородной к-ты к ненасыщенным соединениям:

$$CH_2=CH_2+(SCN)_2 \longrightarrow CH_2(SCN)-CH_2(SCN)$$

$$(CH_3)_2C=CH-COCH_3+HSCN \longrightarrow (CH_3)_2C(SCN)-CH_2COCH_3$$

Известны и другие, реже применяемые способы Р.

Лит.: Мельников Н. Н., Сухарева Н. Д., в сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 8, М., 1959. *В. Н. Фросин.*

РОДАНИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА (тиоциановая кислота, роданистый водород) HSCN, мол. в. 59,09. Для Р. к. и ее производных известны две структурные формы

$$\underset{\text{I}}{R-S-C\equiv N} \qquad \underset{\text{II}}{R-N=C=S}$$

Если R—H или ион металла — преобладает форма (I); органич. производные известны для обеих форм (см. *Тиоцианаты* и *изотиоцианаты*). Р. к. устойчива лишь при темп-рах ниже —90°; в этих условиях она представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом, затвердевающую при —110° в белую кристаллич. массу. При повышении темп-ры до —85° образуется тример, т. н. роданувовая к-та $(HSCN)_3$. Дальнейшее повышение темп-ры приводит к увеличению степени полимеризации; цвет полимера при этом изменяется от желтого к красному и темно-коричневому; ок. 3° полимер разлагается. Р. к. хорошо растворима в воде, эфире, спирте. Конц. водные р-ры (>5%) уже на холоду распадаются с образованием HCN и ксантанового водорода:

$$3HSCN \longrightarrow HCN+HN=C(S-C=S)-NH$$

В разб. водных р-рах Р. к. сильно диссоциирована (по силе она приближается к соляной к-те). Соли Р. к., р о д а н и д ы, — устойчивые кристаллич. соединения (см., напр., *Калия роданид*, *Аммония роданид*). Алкилирование роданидов алкилгалогенидами или алкилсульфатами приводит к образованию эфиров Р. к. (см. *Тиоцианаты*):

$$KSCN+RBr \xrightarrow[-KBr]{} R-SCN$$

При повышенных темп-рах эфиры Р. к. изомеризуются в изотиоцианаты, т. наз. *горчичные масла*. Р. к. легко окисляется в *родан*:

$$2HSCN \xrightarrow[-H_2O]{O} S(-CN)-CN$$

присоединяется к ненасыщенным соединениям:

$$(CH_3)_2CH=CH-COCH_3+HSCN \longrightarrow (CH_3)_2C(SCN)-CH_2COCH_3$$

Безводную Р. к. обычно получают обменной реакцией KSCN с бисульфатом калия в токе H_2 (пары Р. к. конденсируют в приемнике, охлаждаемом жидким азотом); водные р-ры Р. к. получают обработкой KSCN разб. H_2SO_4. Соли Р. к. легко образуются кипячением серы с водными р-рами цианидов:

$$KCN+S \longrightarrow KSCN$$

В значительных количествах соли Р. к. образуются также при очистке коксовых газов. Р. к. содержится в свежем соке лука Allium cepa; соли Р. к. в небольших количествах найдены в слюне и желудочном соке животных. Обнаружение Р. к. и ее растворимых солей основано на образовании яркоокрашенных р-ров Р. к. с нек-рыми катионами: с Fe^{3+} — кроваво-красного цвета, с Cu^{2+} — изумрудного, и т. д. Для количественного определения Р. к. осаждают в виде AgSCN; последнюю определяют иодометрически:

$$AgSCN+3J_2+4H_2O \longrightarrow H_2SO_4+5HJ+AgJ+HCN$$

Практич. значение имеют соли и эфиры Р. к.; так, напр., NH_4SCN и KSCN широко используют в аналитич. химии, тиоцианаты применяют в качестве инсектицидов и фунгицидов. *В. Н. Фросин.*

РОДАНОВОЕ ЧИСЛО — число граммов родана, присоединившегося к 100 *г* ненасыщенного соединения, выраженное в эквивалентном количестве иода. Определение основано на взаимодействии роданового реактива, содержащего $(SCN)_2$, с соединением, имеющим двойные связи. Избыток родана определяют иодометрически:

$$(SCN)_2+2KJ \longrightarrow 2KSCN+J_2$$

Присоединение родана к непредельным к-там жиров происходит иначе, чем присоединение иода. Если принять иодное число для олеиновой, линолевой и линоленовой к-т за 1, то Р. ч. для этих же к-т будет соответственно иметь значение ~1, 2/3 и 1/2 (с точностью 5—7%). Зная содержание свободных жирных к-т, иодное и родановое числа, можно по специальным формулам подсчитать содержание в жире олеиновой, линолевой и линоленовой к-т. Применяют Р. ч. для определения количества двойных связей в органич. соединениях, гл. обр. для установления состава жиров.

Лит.: Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, 4 изд., М., 1963, с. 293; Зиновьев А. А., Химия жиров, М., 1952, с. 266. *Д. Н. Васкевич.*

РОДИЙ (Rhodium) Rh — химич. элемент VIII гр. периодич. системы Менделеева, принадлежит к платиновым металлам; п. н. 45, ат. в. 102, 905. Имеет один стабильный изотоп Rh^{103}; изотопы Р. с массовыми числами от 95 до 110 являются продуктами деления урана (их периоды полураспада см. в ст. *Изотопы*). Образующийся при этом с выходом 3,7% Rh^{103} — один из «реакторных ядов». Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов атомом Р. 156±7 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома Р. $4d^85s^1$. Энергии ионизации (в *эв*): $Rh^0 \rightarrow Rh^+ \rightarrow Rh^{2+} \rightarrow Rh^{3+}$ соответственно равны 7,46; 18,07; 31,05. Р. был открыт и выделен в металлич. виде Волластоном в 1803. Название происходит от греч. ῥόδου — роза, в связи с тем, что растворы нек-рых солей Р. окрашены в розовый цвет. Содержание Р. в земной коре $1\cdot10^{-7}$ вес. %. Р. находится в природе вместе с *платиной* и другими *платиновыми металлами*. Обычно содержание Р. даже в богатых рудах незначительно. Так, среднее содержа-

ние Р. в уральских месторождениях 0,2—0,8%, в месторождениях Бразилии и Колумбии 1,2—3,46%, в сперрилите из Онтарио — 0,72%, в никелевых минералах до 0,2%.

Физические и химические свойства. Р. — серебристо-голубоватый металл, напоминающий алюминий, более твердый и тугоплавкий, чем Pt и Pd, и невероятно трудно поддающийся обработке (труднее, чем Pt, Pd, Ru, Ir, но легче, чем Os). Р. кристаллизуется в гранецентрированной кубич. решетке, $a=3{,}7957$ Å. Аллотропич. модификаций не образует. Атомный радиус 1,342Å; ионные радиусы Rh^{3+} 0,78 Å, Rh^{4+} 0,71Å. Плотн. 12,44 (20°); т. пл. 1960°, т. кип. 4500° (вероятно); теплота плавления 50,5 *кал/г*; теплота испарения при т. пл. 1341 *кал/г*. Давление пара (при т. пл.) $1{,}0\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.* Уд. теплоемкость 0,059 *кал/г·град* (20°); термич. коэфф. линейного расширения $8{,}5\cdot10^{-6}$ (0—100°); теплопроводность 0,36 *кал/см·град·сек*. Уд. электросопротивление 4,7 *мком·см* (0°); термич. коэфф. электросопротивления $45{,}7\cdot10^{-4}$ (0—100°). Р. парамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $1{,}08—1{,}14\cdot10^{-6}$ (18°). Механич. свойства Р. (при комнатной темп-ре): модуль нормальной упругости 32000 *кГ/мм²*; предел прочности при растяжении 48 *кГ/мм²*; относительное удлинение 15%; твердость по Бринеллю (отожженного) 139 *кГ/мм²*. Очень чистый Р. обладает значительной пластичностью в нагретом состоянии и меньшей на холоду.

В соединениях Р. обычно 3-валентен, редко 2- и 4-валентен. При комнатной темп-ре Р. не окисляется на воздухе и устойчив в тех агрессивных средах, где Pt корродирует (HBr, *d* 1,7; HJ, *d* 1,75). Царская водка слабо действует на Р., растворяя его лишь в виде черни или нек-рых сплавов, напр. с Ag. При нагревании Р. медленно реагирует с конц. H_2SO_4, HBr и р-ром NaOCl; переходит в раствор после сплавления с $KHSO_4$ или Na_2O_2, а также после спекания с BaO_2. Свободные галогены реагируют с Р. при 200—600°. Расплавленные цианиды (смесь 1KCN+2NaCN) при 550° реагируют с Р. более энергично, чем с другими платиновыми металлами; расплавленные нитраты щелочных металлов слабо реагируют при темп-рах ок. 350°.

При нагревании хорошо измельченного Р., его нитрата или хлорида на воздухе или в кислороде до 600—800° (скорость окисления наибольшая при 800°) образуется окись Rh_2O_3 серого цвета, кристаллизующаяся по типу корунда, нерастворимая в кислотах. Выше 1000° Rh_2O_3 разлагается с выделением металлич. Р. Известны также окислы Rh_2O, RhO и RhO_2. Гидроокись $Rh(OH)_3\cdot H_2O$ — желтый кристаллич. осадок, сильно адсорбирующий воду и щелочи и растворяющийся в кислотах и конц. р-рах щелочей с образованием соединений, содержащих Р. в составе комплексного аниона. Образуется при медленном добавлении рассчитанного количества KOH к раствору $Na_3[RhCl_6]$ при нагревании. Трифторид RhF_3 — красные кристаллы, устойчивые на воздухе. Получается из элементов при 500—600°; в качестве примесей образуются небольшие количества RhF_4 и RhF_5. В воде и кислотах RhF_3 практически нерастворим. Восстанавливается водородом при 70°, гидролизуется при 250°. Изоморфен с фторидами Al, Fe, Co. Трихлорид $RhCl_3$ — красные кристаллы, нерастворимые в воде и кислотах. Образуется при хлорировании Р. и его сплавов при 250—300°, выше 450° распадается на Р. и хлор. В солянокислых р-рах галогениды Р. существуют в виде комплексов состава $[RhCl_6]^{3-}$ или продуктов их гидролиза. Трибромид $RhBr_3$ — один из продуктов реакции между элементами при 250°; можно получить его действием HBr на $RhCl_3$, но в обоих случаях его трудно выделить в чистом виде. Трииодид RhJ_3 — черное нерастворимое вещество; выделяется в осадок при добавлении KJ к кипящему р-ру комплексного хлорида Р.

Известны соединения Р. с серой. Сульфид Rh_2S_3 — черное вещество, нерастворимое в царской водке, получают нагреванием $RhCl_3$ в токе H_2S при 350°. Тензиметрич. и рентгенофазовым анализами системы Rh—S установлено существование Rh_2S_5, Rh_3S_4, Rh_9S_8. Гидросульфид $Rh(HS)_3$ — коричнево-черный порошок, осаждается при пропускании H_2S через р-ры солей Р. при нагревании; разлагается при кипячении, давая Rh_2S_3. Известен селенид состава Rh_2Se_5. При нагревании безводного $RhCl_3$ с CO при 180—200° и 200 *атм* в присутствии металлических Cu или Ag образуются карбонилы: $[Rh(CO_4)]_n$, т. пл. 76°, считают $n=2$; $[Rh(CO)_3]_n$, разлагается при 150°, считают $n=4$; и $[Rh_4(CO)_{11}]_n$, разлагается при 220°. Если есть следы воды, то при 200° и 200 *атм* образуются бледно-желтые кристаллы карбонилгидрида Р. по реакции:

$$RhCl_3+2H_2O+6CO \longrightarrow HRh(CO)_4+2CO_2+3HCl$$

Карбонилгалогениды образуются при нагревании соответствующих галогенидов в токе CO при 120—180° и 200 *атм*. Все они растворяются в органич. растворителях и легко сублимируют. $Rh(CO)_2Cl$ — оранжево-желтый, т. пл. 123°; $Rh(CO)_2Br$ — красно-коричневый, т. пл. 118°; $Rh(CO)_2J$ — рубиново-красный, т. пл. 114°. Известны и другие простые соли Р., хотя более характерными для него, как и для других платиновых металлов, являются координационные соединения (см. *Родия комплексные соединения*).

При растворении $Rh(OH)_3$ в азотной к-те и упаривании раствора в вакууме выделяется желто-красный нитрат $Rh(NO_3)_3\cdot2H_2O$, хорошо растворимый в воде. Сульфат Р., согласно Краусу и Умбаку, существует в двух формах. Желтый сульфат $Rh_2(SO_4)_3\cdot15H_2O$ получают при растворении $Rh(OH)_3$ в H_2SO_4 (1 : 10) при темп-рах не выше 50°. Твердую соль выделяют выпариванием р-ра в вакууме, экстрагированием остатка абс. спиртом и осаждением эфиром. Выделяющийся желтый осадок при высушивании дает светло-желтый порошок. Красный аморфный сульфат $Rh_2(SO_4)_3\cdot4H_2O$ получают либо при выпаривании р-ра желтой соли, либо действием кипящей разб. H_2SO_4 на $Rh(OH)_3$. Оба сульфата различны по свойствам. В р-ре желтой соли Р. находится в форме гидратированного катиона, тогда как в красном сульфате он входит в прочный комплексный анион, не дающий реакций на ион Rh^{3+}. Двойная соль $Rh_2(SO_4)_3\cdot Na_2SO_4$ используется при очистке Р. Цианид $Rh(CN)_3\cdot3H_2O$ образуется при разложении $K_3[Rh(CN)_6]$ конц. серной кислотой при 100°; не растворяется в растворе KCN.

Аналитическое определение. Качественно Р. может быть обнаружен по розовой окраске р-ров его солей, а также по образованию черного осадка металла при обработке р-ров самыми разнообразными восстановителями: органич. основаниями, муравьиной к-той, формиатами, солями Ti^{3+} и т. д. Количественно большие количества Р. определяют обычно весовым методом, используя органич. осадители, содержащие функциональные сульфогруппы: меркаптобензотиазол, тиомочевину, тионалид и др., иногда с последующим прокаливанием соединений и восстановлением до металла; малые количества Р. определяют спектральным методом.

Известны фотометрич., рентгеноспектральный, полярографич. методы определения Р. В ходе анализа Р. вместе с Ir и Pd отделяют от Pt гидролитич. осаждением в присутствии бромата при pH 8. Р. количественно осаждается в виде гидроокиси. Затем, после растворения гидроокисей и отделения Pd диметилглиоксимом, Р. отделяется от Ir восстановлением 20%-ным

р-ром $TiCl_3$ из кипящего р-ра, содержащего оба металла в виде сульфатов. Металлич. Р. растворяют в смеси H_2SO_4 и HNO_3 и осаждают вторично. После переосаждения Р. осаждают сероводородом в виде сульфида, осадок после фильтрования и высушивания осторожно прокаливают сначала на воздухе, затем в атмосфере H_2. Полученный металлический Р. взвешивают.

Получение. Основными источниками получения Р. являются полупродукты аффинажа платины. Для переведения в р-р нерастворимых в царской водке остатков, содержащих Р., применяют спекание с BaO_2 с последующим отделением бария в виде $BaSO_4$. Для получения Р. из р-ров известны пентаминовый и триаминовый методы. Последний метод, разработанный В. В. Лебединским, дает лучшие результаты и чаще применяется в заводской практике. Для получения Р. по этому методу солянокислый р-р нейтрализуют сначала NaOH, потом Na_2CO_3 до слабокислой реакции. К нейтрализованному р-ру осторожно прибавляют $NaNO_2$, в результате чего образуется $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ по реакции:

$$H_3[RhCl_6]+6NaNO_2=Na_3[Rh(NO_2)_6]+3HCl+3NaCl$$

Выделяющуюся соляную к-ту нейтрализуют содой. По окончании нитрования неблагородные металлы осаждают избытком соды в виде гидратов. Фильтрат подкисляют CH_3COOH, добавляют кристаллич. NH_4Cl для получения аммониевой соли гексанитрита Р.:

$$Na_3[Rh(NO_2)_6]+3NH_4Cl=(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]+3NaCl$$

Полученные кристаллы растворяют при нагревании в р-ре NaOH, затем к горячему р-ру прибавляют аммиак и NH_4Cl. Из р-ра, нагретого до кипения, осаждаются белые кристаллы триаминнитрита Р.:

$$Na_3[Rh(NO_2)_6]+3NH_4OH=[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]+3NaNO_2+3H_2O$$

Его переводят в триаминхлорид $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$, обрабатывая соляной к-той при нагревании. Кристаллы $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ промывают, высушивают и прокаливают до получения металлич. Р. Губчатый Р. обрабатывают соляной к-той, промывают, после чего восстанавливают в атмосфере H_2 при нагревании до 900° в трубчатой электрич. печи. Продукт содержит 99,85—99,92% Р. Для извлечения Р. из отходящих р-ров при промышленном получении и для его очистки применяют ионообменный метод.

Применение. Благодаря хорошей сопротивляемости коррозии, твердости, низкому уд. сопротивлению по сравнению с Pt и Pd, высокой отражательной способности, Р. нашел применение в разнообразных областях техники и научных исследований. Наиболее широко применяется сплав Pt с 10% Rh. Раньше из него изготовляли катализатор для синтеза азотной к-ты окислением NH_3, для синтеза серной и цианистоводородной к-т. Из этого сплава изготовляют фильеры в произ-ве вискозы; платино-платинородиевая термопара на его основе служит стандартом для измерения темп-р в интервале 630,5—1063° по Международной темп-рной шкале. Родиевая поверхность отражает ок. 80% света в видимой области спектра, что используется при изготовлении прожекторов, рефлекторов и блестящих поверхностей для специальных целей. Напыленные на стекло в вакууме тонкие пленки Р. применяют как интерференционные фильтры. Полученные электрохимич. путем родиевые покрытия используются в научной аппаратуре для защиты металлич. поверхностей при измерениях физич. констант корродирующих жидкостей. Р. применяют для изготовления рабочих частей электрич. контактов. Соли Р. входят в состав лекарственных препаратов, черной краски для фарфора и др.

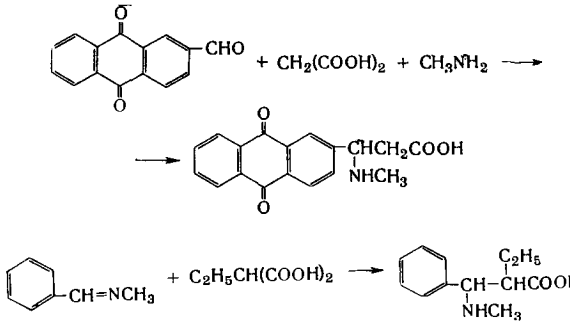
Лит.: Звягинцев О. Е., Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, 3 изд., М., 1945; Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, М., 1958; Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра, М., 1960; Гиллебранд В. Ф. [и др.], Практическое руководство по неорганическому анализу, пер. с англ., М., 1957; Kirk, v. 4, N. Y., 1947, p. 722; v. 10, N. Y., 1953, p. 819—41; Mellor, v. 15, L., 1947; Pascal, t. 19, P., 1958; Handbook of chemistry, ed. N. A. Lange, 10 ed., N. Y.—[a. o.], 1961; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 469—510; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 64, Rhodium, B., 1938.

Т. Н. Леонова.

РОДИОНОВА РЕАКЦИЯ — получение β-аминокислот взаимодействием альдегидов с малоновой к-той в присутствии аммиака:

$$RCHO+CH_2(COOH)_2+NH_3 \longrightarrow R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2COOH$$

В качестве исходных продуктов можно использовать ароматич., алифатич., алициклич. и гетероциклич. альдегиды (известен также один случай применения кетона — аценафтенхинона); вместо малоновой к-ты могут быть применены моноалкилзамещенные малоновые к-ты, а также эфиры малоновой к-ты; аммиак можно заменить моноалкиламинами; могут также быть использованы заранее приготовленные альдимины:

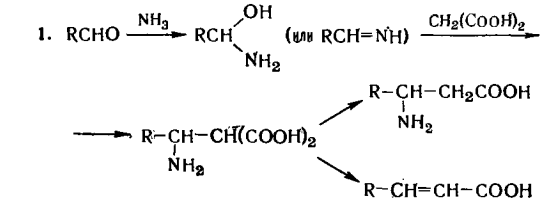


Побочно, иногда в больших количествах, образуются соответствующие производные акриловой к-ты — продукты *Кневенагеля реакции*:

$$RCHO+CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[NH_3]{} RCH=CHCOOH$$

Обычно равномолекулярную смесь альдегида и малоновой к-ты и небольшой избыток спиртового р-ра аммиака кипятят с одновременной отгонкой спирта. β-Аминокислоту извлекают из твердого остатка либо водой, либо разб. соляной к-той. В случае ароматич. альдегидов часто вместо спиртового р-ра аммиака применяют спиртовый или уксуснокислый раствор ацетата аммония.

Механизм Р. р. окончательно не установлен. Наиболее вероятен следующий:



Подтверждением этому служит возможность реакции с алкилзамещенными малоновыми эфирами, в случае к-рых невозможно образование α, β-ненасыщенных соединений; в пользу этой схемы говорит также успешный синтез β-аминокислот из заранее приготовленных альдиминов и выделение в нек-рых случаях промежуточно получающихся производных β-амино-α, α-дикарбоновых к-т.

Р. р. — самый удобный и распространенный метод получения β-аминокислот, его широко применяют для синтеза различных гетероциклич. соединений ряда пиримидина и имидазола. Многие из соединений, полученные с помощью Р. р., обладают интересным физиологич. действием. Так, β-дииодтирозин («бетазин»), применяют для лечения тиреотоксикозов.

Р. р. открыта В. М. Родионовым (и Е. Ф. Малевинской) в 1926.

Лит.: Родионов В. М., Избранные труды, М., 1958, с. 327—674; Суворов Н. Н., [см. примечания], в кн.: Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., ч. 2, М., 1952, с. 665—68. *Е. М. Рохлин.*

РОДИЯ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Родий является одним из наиболее характерных металлов-комплексообразователей. В своих комплексных соединениях Rh преим. 3-валентен. Известно несколько комплексов 4-валентного Rh, напр. $Na_3[RhF_7]$, $Cs_2[RhCl_6]$ и одновалентного, напр. $Na_2[Rh_2(CH_3COO)_4]$. Двухвалентный Rh комплексных соединений не образует. Координационное число одно- и трехвалетного Rh равно шести. Описаны следующие типы комплексных соединений Rh (из них типы 1—6 известны только для 3-валентного Rh).

1. Гексамины — напр. $[RhEn_3]Cl_3$ ($En=NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$).
2. Пентамины — напр. $[Rh(NH_3)_5X]X_2$ ($X=Cl, Br, NO_3$).
3. Тетрамины — напр. $[Rh(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$.
4. Триамины — напр. $K_3[Rh(NH_3)_3(SO_3)_3]$.
5. Диамины — напр. $K[Rh(DH)_2X_2]$, где DH_2 это $CH_3-C(=N-OH)-C(=N-OH)$
6. Соединения типа моноамина — напр. $[RhCl_5AsR_3]_2$; $[Rh(AsR_3)_6]_3$, где $R-CH_3$, C_2H_5.
7. Ацидокомплексы — известны для 3- и 4-валентного Rh, напр. $(NH_4)_4[Rh(NO_2)_6]$, $Na_3[RhCl_6]$, $Cs_2[RhCl_6]$, $Na_3[Rh(SO_3)_3]$ и др.
8. Многоядерные комплексы, напр. $Me_3Rh_2X_9$ ($X=Cl, Br$), $Na_2[Rh_2(HCOO)_4]$ — известны для Rh(III) и Rh(I).

Образование комплексов других типов для родия не характерно. Вследствие сравнительно высокой степени ковалентности связей Rh (III) — адденд известны комплексные производные Rh (III), содержащие во внутренней сфере заместители нескольких различных типов. Известны геометрич. изомеры нек-рых таких комплексов, напр. *цис-* и *транс-*$[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]K_3$. Геометрич. изомеры обладают сравнительно высокой устойчивостью, причем менее устойчивые при нагревании в р-ре могут переходить в более устойчивые. Так, при длительном кипячении раствора *цис*-ион $[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ можно практически полностью перевести в *транс*-ион $[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$. Нек-рые циклич. соединения Rh(III) разделены на оптич. изомеры. Таковы $[RhEn_3]Cl_3$, $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$. В растворах оптически активных форм наблюдается рацемизация, протекающая, однако, с измеримой скоростью. По сравнению с соответствующими комплексами трехвалентных Ir и Co геометрические и оптические изомеры соединений Rh отличаются промежуточной устойчивостью.

Описаны координационные полимеры нек-рых комплексов Rh(III), напр. $[Rh\{As(CH_3)_3\}_3Cl_3]$, $[Rh\{As(CH_3)_3\}_6][RhCl_6]$, $[Rh\{As(CH_3)_3\}_6]_3[RhCl_5As(CH_3)_3]$. Изомерия других типов для Rh (III) не характерна. Вследствие крайней малочисленности известных комплексов Rh в валентном состоянии, отличном от трех, изомерия этих соединений не изучена. Комплексы Rh(III) характеризуются прочностью, промежуточной между 3-валентными Ir и Co. Поэтому реакции внутрисферного замещения протекают со скоростями, лежащими между величинами, характерными для соединений Ir(III) и Co(III). Напр., скорость реакции замещения внутрисферной NO_3-группы в $[Rh(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$ на молекулу H_2O меньше, чем скорость реакции:

$$[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}+H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}+NO_3^-$$

но больше, чем в случае аналогичной реакции у $[Ir(NH_3)_5NO_3]^{2+}$-иона. *Н. Н. Желиговская.*

РОДОПСИН (зрительный пурпур) — *хромопротеид*, светочувствительный розовый пигмент фоторецепторов животных и человека, состоящий из белка-опсина и простетич. группы — ретиналя (рис. 1), являющегося альдегидом витамина А (см. *Ретинол*). В Р. на молекулу опсина приходится одна молекула ретиналя. Р. — один из 4 зрительных пигментов, находящихся в фоторецепторных клетках сетчатки глаза (наружных члениках палочек и колбочек). Наружные членики представляют собой пластинчатую структуру, составленную из наложенных друг на друга дисков с двойными мембранами. Молекулы Р. диаметром ок. 50 Å расположены по всей поверхности диска; хромофор молекулы лежит перпендикулярно длинной оси палочки. Р. составляет более 35% сухого веса палочек лягушки и 13% сухого веса палочек крупного рогатого скота.

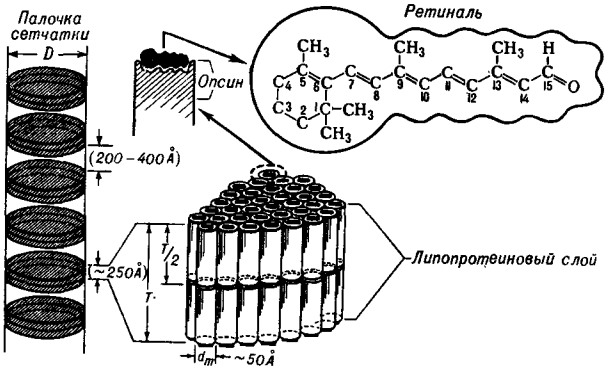


Рис. 1. Схематическая модель наружного сегмента палочки сетчатки, диска, молекулы зрительного пигмента и прикрепление ретиналя к опсину (по Уолкену, 1963).

Известно 4 зрительных пигмента, образованных из двух производных витаминов A_1 и A_2 (ретиналь$_1$ и ретиналь$_2$) и двух разновидностей опсина (опсин палочек и опсин колбочек): собственно Р. ($\lambda_{макс}$500 *ммк*), иодопсин ($\lambda_{макс}$ 562 *ммк*), порфиропсин ($\lambda_{макс}$ 522 *ммк*) и цианопсин ($\lambda_{макс}$ 620 *ммк*). Р. и иодопсин встречаются в фоторецепторах большинства позвоночных и беспозвоночных животных, порфиропсин — в палочках пресноводных рыб и нек-рых амфибий, цианопсин — у нек-рых пресноводных рыб и черепах.

Р. не получен в кристаллич. состоянии; обычно изучаются дигитониновые экстракты Р. Дигитонин образует с Р. коллоидные агрегаты с мол. в. ок. 300 000. Мол. в. Р., выделенного из сетчатки различных животных, составляет 32 000 — 60 000; коэфф. молярной экстинкции $\varepsilon_{500}=40\ 600$ *см²/моль-эквивалент* ретиналя, p*K* 4,47 (Р. лягушки) и 5,4 (Р. крупного рогатого скота). Спектр Р. крупного рогатого скота приведен на рис. 2. При действии света на Р. при комнатной темп-ре его пик при $\lambda_{макс}$ 498 *ммк* пропадает и появляется максимум в области $\lambda_{макс}$370 *ммк*. Этот пик определяется стабильным продуктом выцветания Р. — индикатором желтым, спектр которого сильно зависит от pH среды. Опсиновая часть спектра ($\lambda_{макс}$=278 *ммк*) при обесцвечивании не изменяется.

Точно не установлено как в Р. хромофор связан с опсином. Большинство авторов считают, что связь

осуществляется в нескольких точках: 1) часть поверхности опсина комплементарна 11-*цис*-форме ретиналя, что способствует образованию связи за счет π-электронов полиеновой цепочки ретиналя и SH-групп опсина; 2) опсин связан с альдегидной группой хромофора подобно Шиффовым основаниям. В индикаторе желтом, по мнению многих авторов, эта связь еще сохраняется и он является ретинилиденопсином (I). Индикатор желтый, как и др. азометины, разлагается гидроксиламином до желтого ретиненоксима, в то время как на Р. гидроксиламин не действует.

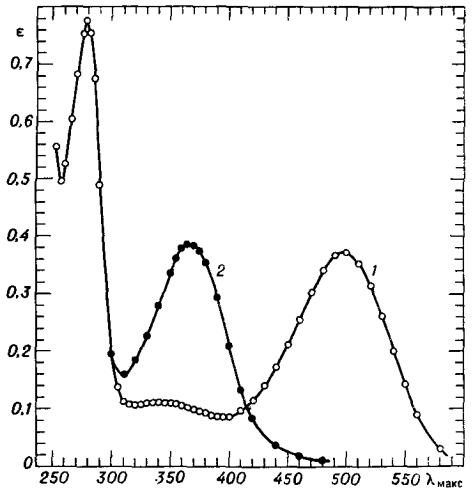
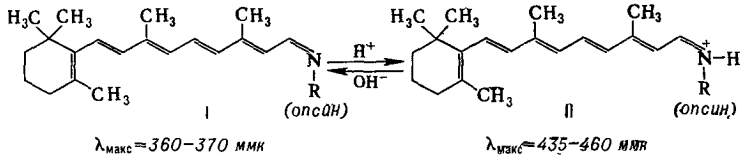


Рис. 2. Спектр поглощения раствора: *1* — Р. крупного рогатого скота (pH 9,2); *2* — индикатора желтого.



При действии света Р. претерпевает химич. превращения через ряд промежуточных окрашенных продуктов в конечную смесь опсина и полного *транс*-ретиналя. Установлено, что для физиологич. возбуждения палочки достаточно 1—2 квантов видимого света; абсорбция кванта света вызывает изомеризацию хромофора Р., что, по мнению Уорда, является решающим процессом для начала фоторецепторного акта. Ниже приведена схема фотохимических и термических превращений. Р.

Схема фотохимич. и термич. превращений Р. (модифицировано по схемам Иошазавы и Уолда — 1963 — и Дартнолла — 1957 и 1962).

Родопсин ($\lambda_{макс.}$ 498 *ммк*, при —196° 505 *ммк*)
↓ $h\nu$ — 196°
пре-люмиродопсин ($\lambda_{макс.}$ 543 *ммк*)
↓ > — 145°
люмиродопсин ($\lambda_{макс.}$ 497 *ммк*)
↓ > — 45°
мета-родопсин I ($\lambda_{макс.}$ 478 *ммк*)
(промежуточный оранжевый)
↓ ≈ 0°, H+
мета-родопсин II ($\lambda_{макс.}$ 380 *ммк*)
(индикатор желтый)
↓ ≥ 0°, H_2O
полный *транс*-ретиналь + опсин ($\lambda_{макс.}$ 387 *ммк*)
НАД ↓↑ алкогольдегидрогеназа, НАД·H_2
полный *транс*-витамин А + опсин

Единственная фотохимич. реакция в зрительном акте — изомеризация хромофора — наблюдается при —196° с образованием пре-люмиродопсина. Дальнейшие ступенчатые превращения видны на схеме. Уолд (и сотр.) предполагает существование 2 таутомерных форм *мета*-Р. (I и II); Дартнол считает, что *мета*-Р. — это нестойкий продукт — т. наз. промежуточный оранжевый, являющийся предшественником индикатора желтого. Образовавшийся в результате гидролиза полный *транс*-ретиналь восстанавливается алкогольдегидрогеназой и НАД·H_2 (восстановленная форма дифосфопиридиннуклеотида — см. *Кодегидрогеназы*) до витамина А.

Синтез Р. (правильнее ресинтез) в сетчатке зависит, в первую очередь, от окисления витамина А до ретиналя и соединения его с опсином. В сетчатке синтезу Р. способствует миграция витамина А в палочку и колбочку из пигментного эпителия и последующее окисление дыхательными ферментами и кислородом крови. Цикл *цис-транс*-изомеризации является специфическим для системы зрительных пигментов. Установлено, что в пигментном эпителии имеется ретиненовая изомераза, участвующая в этом цикле. Кроме того, (нео-*b*)-11-*цис*-форма витамина А может поступать также из крови. Комбинация 11-*цис*-ретиналя с опсином является спонтанной реакцией, ход к-рой необратим в темноте и не нуждается в ферментных системах. Освобождающаяся энергия затрачивается на окисление витамина А до ретиналя.

Уолд и Хаббард синтезировали Р. в р-ре, смешав в темноте опсин (из палочек сетчатки крупного рогатого скота), высокоочищенный витамин А, содержавший 11-*цис*-изомер (из жира печени), кристаллич. алкогольдегидрогеназу (из печени лошади) и НАД (дифосфопиридиннуклеотид). Характерно, что кристаллич. витамин А (полный *транс*-изомер) неактивен.

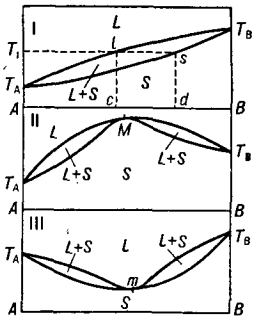
Зрительные пигменты ответственны за начало многоступенчатого зрительного акта. Фотохимич. изомеризация хромофора Р. представляет собой первый шаг в цепи сложных и пока еще неизвестных биофизич. и биохимич. явлений, обеспечивающих трансформацию энергии видимого света в нервное возбуждение фоторецепторной клетки и приводящих, в конечном счете, к возникновению импульсов в зрительном нерве. Многие физиологич. свойства зрения определяются физич. и химич. свойствами зрительных пигментов, в частности высокая чувствительность к свету; спектральные характеристики сумеречного и дневного зрения, процессы темновой и световой адаптации. Нарушение ресинтеза Р. в сетчатке человека приводит к гимералопии (куриной слепоте) — нарушению сумеречного зрения.

Лит.: Dartnall H. J. A., The visual pigments, L., 1957; A symposium on light and life, ed. W. D. McElroy, B. Glass, Baltimore, 1961, p. 724; Yoshizawa T., Wald G., Nature, 1963, 197, № 4874, 1279; The eye, ed. H. Davson, v. 2, pt 2, N. Y.—L., 1962; Wolken J. J., J. Opt.Soc. America, 1963, 53, № 1, 1—19; The Enzymes, 2 ed., v. 3, N. Y.—L., 1960, p. 369.

М. А. Островский.

РОЗЕБОМА ПРАВИЛА — два правила, выражающие связь между составом твердого р-ра, составом сосуществующей с ним жидкости и темп-рой плавления твердой фазы; установлены для систем из двух компонентов. Правила выведены теоретически Г. Б. Розебомом (1899). Первое Р. п.: твердый р-р по сравнению с сосуществующей с ним жидкостью относительно богаче тем компонентом, прибавление к-рого повышает темп-ру начала равновесной кристаллизации, или т. н. точку ликвидуса (см. *Ликвидус и солидус*). Второе Р. п.: в точках экстремумов кривых ликвидуса (в максимумах и минимумах) находящиеся в равновесии твердая и жидкая фазы имеют одинаковый состав.

Р. п. аналогичны *Коновалова законам*, установленным для двойных *жидких систем*, находящихся в равновесии с паром. Розебом показал, что для двойных систем с непрерывным рядом твердых р-ров существует 3 основных типа концентрационно-температурных диаграмм (рис.), аналогичных установленным трем типам диаграмм температура кипения — концентрация для двойных жидких систем. Для твердых р-ров типа I, т. е. таких, в к-рых кривые темп-р плавления не проходят через экстремум, первое Р. п. может быть формулировано проще; твердый р-р по сравнению с сосуществующей с ним жидкостью относительно богаче тем компонентом, к-рый в чистом виде имеет более высокую темп-ру плавления.



Основные типы концентрационно-температурных диаграмм для систем с непрерывным рядом твердых растворов, по Розебому (на оси абсцисс отложен состав, на оси ординат — темп-ра): T_A — темп-ра плавления компонента А; T_B — темп-ра плавления компонента В; l — линия ликвидуса, выше к-рой расположено однофазное поле жидкости L; s — линия солидуса, ниже к-рой расположено однофазное поле твердых р-ров S; $L+S$ — поле, в к-ром сосуществуют жидкие и твердые р-ры. На диаграмме I точка c отвечает составу жидкой, а точка d — составу твердой фазы, находящихся в равновесии при темп-ре плавления T_1.

Р. п. имеют важное практич. значение, т. к. позволяют установить ход кристаллизации твердых р-ров. Прилагая, напр., первое Р. п. к твердым р-рам типа II, т. е. имеющим максимум на кривой темп-р плавления, можно видеть, что из жидкостей, состав к-рых лежит левее максимума, кристаллизуются растворы, более богатые компонентом В, чем сосуществующая с ними жидкость, и, наоборот, в области правее максимума твердые р-ры богаче компонентом А, чем сосуществующая с ними жидкость.

Лит.: Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947, с. 316—18.

РОЗЕНМУНДА РЕАКЦИЯ — каталитическое восстановление хлорангидридов кислот в альдегиды:

$$RC\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} + H_2 \longrightarrow RC\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + HCl$$

В качестве катализатора чаще всего применяют Pd на $BaSO_4$, $CaCO_3$, угле, асбесте или кизельгуре, реже — Ni или Pt. Чтобы избежать дальнейшего восстановления образующихся альдегидов до спиртов и далее до углеводородов, активность катализатора обычно регулируют применением каталитич. ядов, напр. фенилизотиоцианата, тиомочевины. Тем не менее, полностью избежать образование спиртов и углеводородов не удается. Взаимодействуя с исходными хлорангидридами, спирты образуют сложные эфиры; иногда получаются также простые эфиры, ангидриды кислот и т. д. Другая побочная реакция — гидрогенолиз хлорангидридной группы, что наблюдается при восстановлении многих гетероциклич. хлорангидридов, а также хлористых *п*-анизоила, 3,4,5-триметоксибензоила, 2-нафтоила. Хлористый трифенилацетил количественно дает трифенилметан:

$$(C_6H_5)_3CCOCl \longrightarrow (C_6H_5)_3CH + CO + HCl$$

Обычно Р. р. проводят в жидкой фазе, используя в качестве растворителей бензол, толуол, ксилол, тетралин или декалин. Водород при энергичном перемешивании барботируют при 80—180° в раствор хлорангидрида, содержащий суспендированный катализатор. Иногда применяют парофазное гидрирование при 150—200°.

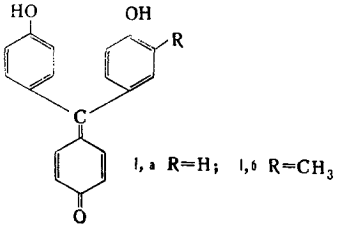
Область применения Р. р. довольно широка. С достаточно высокими выходами этим методом получены многие альдегиды жирного, алициклич., ароматич. и гетероциклич. рядов, в том числе галогенозамещенные, напр. CF_3CHO, CF_2ClCHO, *о*-ClC_6H_4CHO, нитроальдегиды, напр. *п*-$NO_2C_6H_4CHO$, α, β-непредельные альдегиды, напр. $CH_3CH{=}CHCHO$. Приложение Р. р. к хлорангидридам дикарбоновых к-т дает диальдегиды, хотя и с менее удовлетворительными результатами. Так, выход *м*- и *п*-бензолдиальдегидов из соответствующих хлорангидридов — 80%, однако восстановление дихлорангидрида фталевой к-ты дает фталид. Не удается получить по Р. р. 1,8-нафталиндиальдегид. Дихлорангидрид янтарной к-ты превращается большей частью в бутиролактон, адипиновой к-ты — в соответствующую альдегидокислоту и циклопентенкарбоновую к-ту. В случае высших диальдегидов затруднения отчасти связаны с легкой полимеризацией этих соединений в процессе выделения и очистки.

Каталитич. восстановление хлорангидридов кислот в альдегиды было найдено М. М. Зайцевым в 1872 и разработано К. В. Розенмундом в 1918. Хлорангидриды могут быть восстановлены в альдегиды также алюмогидридом лития и боргидридом натрия.

Лит.: Мозеттиг Э., Мозинго Р., в кн.: Органические реакции, сб. 4, пер. с англ., М., 1951, с. 337.

Б. Л. Дяткин.

РОЗОЛОВАЯ КИСЛОТА — трионсиптрифенилметановый краситель. Р. к. наз. соединения I,*а* и I,*б*. Первое из них (аурин) $C_{19}H_{14}O_3 \cdot 2H_2O$ применяют в аналитич. химии; соединение I,*б* имеет состав $C_{20}H_{16}O_3$; в пром-сти Р. к. называют смесь обоих гомологов, свойства которых близки. Р. к. — синевато-красные кристаллы; хорошо растворима в спирте и водных щелочах, растворима в уксусной к-те, нерастворима в бензоле; в воде I,*а* нерастворима, I,*б* очень плохо растворима; в эфире I,*а* нерастворима, I,*б* растворима; в хлороформе I,*а* нерастворима, в ацетоне — плохо растворима; в сероуглероде I,*б* нерастворима. Р. к. образует соли со щелочами и с кислотами, напр. $C_{19}H_{12}O_2Na_2$ и $C_{19}H_{14}O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$. В щелочном р-ре соли Р. к. быстро поглощают кислород, переходя в 4,4-диоксибензофенон; в уксусной к-те с 2,2 моля брома на холоду Р. к. образуют дибромзамещенные, с 8,8 моля брома при нагревании — гексабромпроизводные. Восстановление I,*а* цинком в уксусной к-те приводит к неокрашенному трионсиптрифенилметану. Р. к. (I,*а*) получают нагреванием фенола и щавелевой к-ты в присутствии серной к-ты или хлорида цинка. Р. к. (I,*б*) образуется при диазотировании лейкофуксина и последующем кипячении диазосоединения в разб. серной к-те. Смесь I,*а* и I,*б* получена окислением технич. фенола, содержавшего крезолы. Р. к. токсична. Для крашения Р. к. в настоящее время не применяют. Применяют Р. к. как индикатор в ацидиметрии — переход окраски от желтой к красной в интервале pH от 6,2 до 8,0; для обнаружения CO_2 в воде.



Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 286.

М. А. Чекалин.

РОНГАЛИТ $HOCH_2S(O)ONa \cdot 2H_2O$, мол. в. 153,23 — натриевая соль ронгалитовой (формальдегидсульфоксиловой) к-ты, бесцветные гигроскопичные кристаллы; т. пл. 63—64°; растворим в воде (50 *г* в 100 *мл* при 20°), нерастворим в органич. растворителях; при нагревании до 120° теряет кристаллизационную воду, выше 120° разлагается на SO_2, CH_2O и др.

Р. получают восстановлением бисульфитного производного формальдегида Zn-пылью (в CH_3COOH) или гидрированием над Ni с последующим упариванием водного р-ра в вакууме:

$$HOCH_2SO_3Na + H_2 \longrightarrow HOCH_2SO_2Na + H_2O$$

Р. может быть получен также взаимодействием CH_2O с гидросульфитом Na в присутствии NaOH:

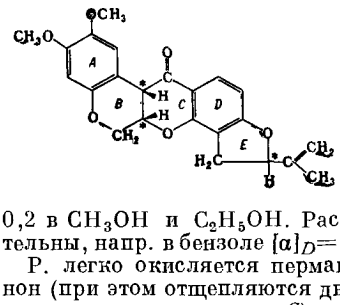
$$Na_2S_2O_4 + CH_2O + NaOH \longrightarrow HOCH_2SO_2Na + Na_2SO_3$$

и реакцией между Zn, CH_2O и SO_2. В последнем случае образующийся формальдегидсульфоксилат цинка переводят в Р. действием NaOH. Благодаря сильным восстановительным свойствам Р. и нек-рые др. соли формальдегидсульфоксиловой кислоты, напр. $Zn(SO_2CH_2OH)_2$ и $Zn(SO_2CH_2OH)OH$, широко применяют для отбеливания тканей. Формальдегидсульфоксилаты более стойки, чем применяемые с этой же целью гидросульфиты (они выдерживают более высокие темп-ры и более низкие pH). Р. используется также для введения группы — CH_2SO_2Na — в органич. соединения (с целью повышения растворимости в воде), напр. в синтезе неосальварсана. *В. Н. Фросин.*

РОСТОВЫЕ ВЕЩЕСТВА — см. *Регуляторы роста растений.*

РОТАМЕТРЫ — см. *Дозаторы.*

РОТЕНОН $C_{23}H_{22}O_6$, мол. в. 394,41 — бесцветные кристаллы, т. пл. 163°, т. кип. 210—220° (0,5 *мм*). Р. практически нерастворим в воде ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$ *г* в 100 *мл*), растворим в органич. растворителях (*г* в 100 *мл* при 20°), 73,4 в хлороформе; 44,3 в дихлорэтане; 19,0 в трихлорэтилене; 8,5 в бензоле, 6,9 в ацетоне, 0,6 в CCl_4, 0,4 в эфире, 0,2 в CH_3OH и C_2H_5OH. Растворы Р. оптически деятельны, напр. в бензоле $[\alpha]_D = -225{,}2°$, в $CHCl_3$ —114°.



Р. легко окисляется перманганатом в дегидроротенон (при этом отщепляются два атома водорода дигидро-γ-пиронового кольца *C*), хромовой к-той — в ротенонон (метиленовая группа дигидро-α-пиранового кольца *B* окисляется до карбонильной группы); медленное окисление Р. при хранении на свету и доступе воздуха приводит к смеси дегидроротенона и Р. Действием минеральных кислот Р. может быть превращен в структурный изомер — изоротенон. Р. образует: хлоргидрат, т. пл. 197°, оксим, т. пл. α-формы 239° и β-формы 252°, гидразон, т. пл. соответственно 258° и 229° и т. д. С нек-рыми органич. растворителями (напр., с $CHCl_3$, CCl_4, бензолом) Р. дает устойчивые сольваты.

Р. — сильный контактный инсектицид и рыбный яд (действует на рыб в разведении до 1 : 50 000 000). Для теплокровных Р. сравнительно мало токсичен, так, $ЛД_{50}$ для кроликов внутривенно 0,35 *мг/кг*, внутримышечно —5,0 *мг/кг*.

В пром-сти Р. выделяют экстракцией из корней нек-рых видов тропич. растений (Derris, Tephrosia, Lonchocarpus и др.); из 1 *кг* сухих корней обычно получают 40—50 *г* Р. и нек-рое количество т. наз. ротеноидов, веществ, близких к нему по строению и физиологич. действию (дегелин, токсикарол, суматрол и др.). Р. применяют в с. х-ве как инсектицид в виде порошков с содержанием Р. от 0,75 до 1%.

Лит.: Фрир Д., Химия инсектицидов и фунгисидов, пер. с англ., М., 1948; Chem. Revs, 1933, 12, № 1, 181; 1942, 30, № 1, 33; J. Chem. Soc., 1961, 1448. *В. Н. Фросин.*

РТУТИ ГАЛОГЕНИДЫ — соединения ртути с галогенами, Hg_2X_2 и HgX_2. В соединениях, соответствующих формально одновалентной ртути, 2 атома Hg соединены друг с другом: X—Hg—Hg—X. Как и другие соединения ртути, Р. г. неустойчивы, легко разлагаются при нагревании. При действии восстановителей галогениды HgX_2 легко переходят в Hg_2X_2 и даже в металл. Большинство соединений Hg_2X_2 мало растворимы в воде, причем по ряду Cl—Br—J растворимость уменьшается. В водных р-рах Р. г. очень слабо диссоциированы.

С фтором ртуть образует Hg_2F_2 и HgF_2. Фтористая ртуть Hg_2F_2 получается обработкой Hg_2CO_3 плавиковой к-той. Это соединение не имеет технич. значения и может быть использовано только для получения HgF_2. Фторная ртуть HgF_2 — бесцветные кубич. кристаллы, $a = 5{,}55$ Å, плотн. 8,9, т. пл. 645°. Ядовита. Легко образует кристаллогидраты состава $HgF_2 \cdot 2H_2O$, в воде гидролизуется. Получается обработкой ртути или ее солей фтором, или обработкой Hg_2F_2 хлором при 275°; образующаяся при этом $HgCl_2$ сублимирует, а HgF_2 остается. HgF_2 применяется для фторирования органич. соединений.

Хлористая ртуть, Hg_2Cl_2 (каломель) — белые кристаллы тетрагональной сингонии, $a = 4{,}45$ Å, $c = 10{,}89$ Å, плотн. 7,16. Испаряется без плавления; темп-ра возгонки 383,7°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -63{,}32$ *ккал/моль*. При темп-ре выше 400° Hg_2Cl_2 разлагается на $HgCl_2$ и Hg, аналогичное явление наблюдается при длительном воздействии света. Очень слабо растворима в воде, спирте, эфире и ацетоне (в 1 *л* воды при 18° растворяется 2,1 *г* Hg_2Cl_2). Каломель встречается в природе (роговая ртутная руда).

Искусственно ее получают несколькими способами, напр. обработкой соляной к-той растворимых солей закиси ртути или непосредственным воздействием Cl_2 или CCl_4 на ртуть с последующей отмывкой сулемы. Возможно осаждение каломели также из раствора $Hg_2(NO_3)_2$ хлористым натрием. Каломель применяют для производства каломельных электродов, а также как катализатор органич. реакций.

Хлорная ртуть, $HgCl_2$ (сулема) — бесцветные ромбич. кристаллы, $a = 5{,}963$ Å, $b = 12{,}735$ Å; $c = 4{,}325$ Å, плотн. 5,44; т. пл. 277—280°, т. кип. 302°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -55{,}0$ *ккал/моль*. Под действием воздуха и света $HgCl_2$ разлагается на Hg_2Cl_2, HCl и O_2. Сулема весьма ядовита. Растворима в воде, кислотах, спирте, эфире и пиридине. Растворимость в воде (*г*/100 *г* H_2O): 4,3/0°/; 7,4/20°/; 55 /100°/. Водный р-р сулемы имеет слабокислую реакцию вследствие очень слабого гидролиза; раствор практически не проводит электрич. тока, т. е. сулема почти не диссоциирует в растворе на ионы. Сулему обычно получают при нагревании $HgSO_4$ с NaCl; образовавшаяся $HgCl_2$ сублимирует. Другой способ — взаимодействие ртути с избытком хлора; продукты реакции конденсируются в охлаждаемой части аппарата. Сулема является исходным материалом для получения каломели и др. соединений ртути. Применение ее разнообразно: в медицине как сильнодействующее дезинфицирующее средство, в сельском хозяйстве для протравы семян, как катализатор в органич. синтезе, для целей бронзирования и термич. металлизации, дубления кожи, крашении тканей, в фотографии, при изготовлении сухих электробатарей и производстве фетра.

Бромистая ртуть, Hg_2Br_2 — бесцветные, волокнистые кристаллы тетрагональной сингонии, $a = 4{,}65$ Å; $c = 11{,}10$ Å, плотн. 7,3; сублимирует, не плавясь при 340—350°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -49{,}42$ *ккал/моль*. Растворима при нагревании в конц. азотной, горячей конц. серной к-тах и горячем р-ре углекислого аммония. Получается действием KBr на р-р $Hg_2(NO_3)_2$ в азотной к-те. Применяется в медицине.

Бромная ртуть, $HgBr_2$ — бесцветные кристаллы ромбич. сингонии, $a = 6{,}798$ Å, $b = 12{,}445$ Å, $c = 4{,}624$ Å, плотн. 6,05; т. пл. 236°, т. кип. 330°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -40{,}5$ *ккал/моль*. Ядовита. Расплавленная $HgBr_2$ хорошо растворяет многие неорганич. и органич. вещества. Растворимость в воде (*г/л*): 6,2 (25°), 220 (100°); растворима в спирте и эфире. Получается пропусканием паров брома через ртуть, либо из Hg_2O путем обработки HBr в присутствии воды или действием KBr на раствор соли окиси ртути с последующей кристаллизацией. Применяется как катализатор в органических синтезах, как реактив на мышьяк и сурьму и в медицине.

Иодистая ртуть, Hg_2J_2 — коричневато-желтые кристаллы с тетрагональной решеткой, $a = 4{,}92$ Å, $c = 11{,}61$ Å, плотн. 7,65—7,75; т. пл. 290° (с разложением). Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -28{,}91$ *ккал/моль*. В воде, спирте и эфире не растворима. Растворима в касторовом масле и растворе аммиака. Встречается в природном виде (минерал кокцинит). Получается воздействием HgJ_2 на соли закиси ртути или кипячением р-ра $Hg_2(NO_3)_2$ с избытком иода. Применяется в медицине.

Иодная ртуть HgJ_2 имеет две модификации. При обычной темп-ре устойчива красная форма, кристаллы тетрагональной сингонии, $a = 4{,}357$ Å, $c = 12{,}36$ Å, плотн. 6,36, при темп-ре свыше 127° переходит в желтую модификацию ромбич. сингонии, $a = 7{,}59$ Å, $b = 13{,}80$ Å, $c = 4{,}97$ Å. с плотн. 6,094. Т. пл. 259°, т. кип. 354°. Теплота образования красной формы $\Delta H^\circ_{298} = -25{,}2$ *ккал/моль*. Обе формы ядовиты, растворимы в эфире, хлороформе, метаноле, р-рах $Na_2S_2O_3$ и KJ. Трудно растворимы в воде (0,040 *г/л* при 17,5°). Красная иодная ртуть получается непосредственным воздействием иода на ртуть, либо осаждением иодистым калием из сулемы, с последующей сублимацией. Желтая модификация осаждается из спиртового раствора красной. Иодная ртуть применяется так же, как и сулема.

Ртуть образует с галогенами ряд комплексных соединений. Ртутно-бариевый иодид $HgJ_2 \cdot BaJ_2 \cdot 5H_2O$ — кристаллы красноватого или желтого цвета. Гигроскопичен, неустойчив. Растворим в воде и спирте. Применяется для приготовления водного р-ра с плотн. 3,5 для разделения минералов по удельному весу (раствор Рорбаха) и при микроанализе на алкалоиды.

Медно-ртутный иодид $HgJ_2 \cdot 2CuJ$ — темно-красные кристаллы; не растворим в воде и спирте. Ртутно-серебряный иодид $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ — желтые кристаллы, не растворимы в воде и разведенных к-тах. Обе эти соли используются в термоскопии. Ртутно-калиевый иодид K_2HgJ_4— желтые очень гигроскопичные кристаллы; получается обработкой окиси ртути иодистым калием. Применяется как антисептик и для химич. анализов (реагент Майера).

Лит. см. при ст. *Ртуть*. *С. М. Мельников.*

РТУТИ НИТРАТЫ — азотнокислые соли ртути. Нитрат закиси ртути при обычных условиях выделяется в виде кристаллогидрата $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$—бесцветных моноклинных кристаллов с плотн. 4,78; т. пл. 70°, при плавлении частично разлагается. Теплота образования дигидрата $\Delta H^\circ_{298} = -206{,}9$ *ккал/моль*. Растворим в воде в небольших количествах, но легко гидролизуется, образуя желтую основную соль. Растворимость увеличивается в присутствии HNO_3, причем такой раствор является сильным восстановителем и окисляется уже на воздухе. Конц. HNO_3 окисляет нитрат закиси в нитрат окиси. С другими нитратами $Hg_2(NO_3)_2$ образует комплексные соли. При обработке $Hg_2(NO_3)_2$ сильными щелочами осаждается черная закись ртути, распадающаяся на окись и металл. Получают $Hg_2(NO_3)_2$ растворением ртути в ограниченном количестве слабой азотной к-ты при темп-ре ниже 40°. Используют для получения красной окиси ртути, в аналитич. химии, для чернения латуни, а также в пиротехнике.

Нитрат окиси ртути $Hg(NO_3)_2$—бесцветные гигроскопичные кристаллы с плотн. 4,3; т. пл. 79°, растворим в воде, подкисленной HNO_3; при избытке воды гидролизуется с образованием основных солей, состав к-рых зависит от разбавления. Помимо безводной $Hg(NO_3)_2$, известны многие гидраты. Получают $Hg(NO_3)_2$ обработкой ртути горячей конц. HNO_3. Используют как исходный материал для получения других соединений ртути, для нитрования ароматич. соединений, а также в аналитич. химии при определении хлора в воде и при определении Th, Al, Mn, Bi, La.

С. М. Мельников.

РТУТИ ОКИСЛЫ — соединения ртути с кислородом; закись Hg_2O, окись HgO и перекись HgO_2. Из них наиболее устойчива и практически важна HgO. Закись ртути может быть получена при действии на раствор $Hg(NO_3)_2$ сильных щелочей. Поскольку гидрат закиси $Hg_2(OH)_2$ — соединение крайне неустойчивое, то в результате этой реакции осаждается практически нерастворимая в воде черная закись Hg_2O. Последняя также неустойчива и постепенно распадается на HgO и Hg; при нагревании и интенсивном освещении, а также в присутствии избытка щелочи распад сильно ускоряется. Теплота образования Hg_2O $\Delta H^\circ_{298} = -21{,}8$ *ккал/моль*. Перекись ртути HgO_2 образуется в виде красного порошка при добавлении H_2O_2 и K_2CO_3 к $HgCl_2$ в спиртовом р-ре; легко разлагается.

Окись ртути HgO имеет две кристаллич. модификации: красную с плотн. 11,08 и желтую с плотн. 11,03. Обе они ромбич. сингонии и отличаются друг от друга только величиной отдельных зерен; желтая HgO — весьма тонко кристаллическая (размер зерен~2 *мк*). Обе формы ядовиты. Теплоты образования желтой и красной модификации окиси ртути ΔH°_{298} (в *ккал/моль*) = 21,56 и 21,68. При нагревании HgO разлагается на Hg и O_2, при 400° — особенно легко. Красная окись при нагревании чернеет, но восстанавливает свой ярко-оранжево-красный цвет при остывании. Желтая при нагревании — краснеет. В химич. отношении желтая форма более активна. В воде и спирте HgO трудно растворима (растворимость в воде желтой HgO 0,0518 *г/л* при 25°), но растворяется кислотами — разб. соляной и азотной. Красную окись ртути получают осторожным нагреванием $Hg(NO_3)_2$ до 400° или осаждением из горячего водного р-ра сулемы с добавлением NaCl и последующим нагревании осадка в щелочном р-ре. Желтую модификацию получают действием K_2CO_3 на раствор $Hg(NO_3)_2$ либо осаждением едкими щелочами из р-ра сулемы при низкой темп-ре. Применяют окись ртути (как желтую, так и красную) в качестве окисляющего агента, в органич. синтезе, в аналитич. химии — для приготовления титров в ацидометрии, для изготовления электрич. батарей, а также для изготовления необрастающих красок для морских судов. Желтую окись используют в медицине как действующую составную часть мазей при заболевании глаз и кожи. *С. М. Мельников.*

РТУТИ СУЛЬФАТЫ — сернокислые соли ртути. Сульфат закиси ртути Hg_2SO_4— бесцветные моноклинные кристаллы, темнеющие на свету, плотн. 7,56. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -177{,}34$ *ккал/моль*. В воде или разб. серной к-те слабо растворима, при продолжительной обработке водой— гидролизуется с образованием основных солей. Получается

воздействием серной к-ты или сульфата натрия на подкисленный HNO_3 раствор $Hg_2(NO_3)_2$. Используется как катализатор в органич. химии и для изготовления нормальных элементов Кларка и Вестона. Сульфат окиси ртути $HgSO_4$ — бесцветные кристаллы ромбич. сингонии; плотн. 6,47. Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -168{,}3$ *ккал/моль*. При нагревании разлагается. При избытке воды $HgSO_4$ гидролизуется с образованием основного сульфата $HgSO_4 \cdot 2HgO$, голубого цвета, нерастворимого в воде. $HgSO_4$ растворима в соляной к-те, разб. серной и азотной к-тах. С сульфатами щелочных металлов $HgSO_4$ образует сложные комплексы, напр. $K_2SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$. Получают $HgSO_4$ обработкой ртути серной к-той с небольшим подкислением азотной. Используют как исходное сырье для получения других соединений ртути, в качестве катализатора при получении ацетальдегида из ацетилена и в др. органич. реакциях, как деполяризатор в гальванич. батареях и в аналитич. химии.

С. М. Мельников.

РТУТИ СУЛЬФИД (сернистая ртуть) HgS — соединение ртути с серой, известное в виде трех модификаций: киноварь — красная, гексагональной сингонии, $a = 4{,}14$ Å, $c = 9{,}49$ Å, плотн. 8,18; метациннабарит — черная, кубич. сингонии, $a = 5{,}852$ Å, плотн. 7,70; β-киноварь, внешне сходная с обычной киноварью, плотн. 7,20. Киноварь — важнейший минерал ртути, имеющий большое промышленное значение. Метациннабарит и β-киноварь не стабильны и с течением времени переходят в стабильную киноварь. Киноварь искусственно может быть получена растиранием ртути с серой или K_2S_5, с последующей обработкой щелочами и выдержкой в определенных условиях. Метациннабарит может быть выделен при обработке кислых солей Hg сероводородом или сульфидами щелочных металлов; β-киноварь — обработкой нейтрального раствора $HgCl_2$ тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$. Теплота образования красной киновари $\Delta H^{\circ}_{298} = -13{,}9$ *ккал/моль*. При нагревании HgS возгоняется, не переходя в жидкое состояние; т. кип. 580°, однако давление паров HgS достаточно высоко и при более низких темп-рах. В воде HgS нерастворима; растворяется в царской водке, кипящей соляной к-те, в горячей азотной к-те при продолжительной обработке. В холодной соляной к-те HgS растворяется в присутствии веществ, способных выделять хлор, напр. $KClO_3$. HgS легко растворима в растворах сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. При растворении образуется комплексный сульфид [напр., $HgS + Na_2S = Hg(SNa)_2$], к-рый в водном р-ре распадается: $Hg(SNa)_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaSH + HgS$. Образованием комплексного сульфида пользуются при промышленном получении *ртути* из HgS; растворение, во избежание гидролиза, проводится в присутствии NaOH. Природный сульфид ртути используется как основное сырье для производства ртути, искусственный — как составная часть для светосоставов на основе сульфида кадмия и как катализатор для органич. реакций.

С. М. Мельников.

РТУТНО - ИОДИДНЫЙ ЭЛЕКТРОД — электрод сравнения, более известный под названием «меркур-иодидный электрод»; представляет собой ртутный электрод, находящийся в контакте с р-ром, содержащим комплексный иодид ртути $K_2[HgJ_4]$, иодид и хлорид калия. Для приготовления Р.-и. э. на слой металлич. ртути наливают насыщенный р-р KCl, в 100 *мл* к-рого содержится 4,2 *г* KJ и 1,3 *г* HgJ_2. Потенциал такого электрода составляет +0,02 *в* относительно нормального водородного электрода. Если Р.-и.э. работает как анод, то металлич. ртуть, переходя в раствор, образует прочное комплексное соединение $K_2[HgJ_4]$; при катодном процессе происходит разряд комплексных ионов с образованием металлич. ртути. Так как запас металлич. ртути в электроде практически неисчерпаем, а KJ присутствует в большом избытке, обеспечивая образование ионов $[HgJ_4]^{2-}$, то Р.-и. э. практически не поляризуется, особенно если поверхность металлической ртути достаточно велика. Вследствие простоты приготовления и удобного для многих работ потенциала, отличающегося от потенциала нормального водородного электрода всего на 0,02 *в* (при указанном выше составе раствора), Р.-и.э. широко применяют в амперометрическом титровании и полярографии с платиновым электродом.

Лит.: Kolthoff I. M., Harris W. E., Industr. and Engng Chem., 1946, 18, № 3, 161; Сонгина О. А., Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья, М., 1957, с. 61.

О. А. Сонгина.

РТУТНЫЙ КАТОД — металлич. ртуть, служащая катодом в электролизерах различного назначения. Преимущества ртутного катода перед катодами из твердых металлов заключаются в следующем: а) Ртуть обладает высоким перенапряжением для выделения водорода, благодаря чему на Р. к. можно выделять многие электроотрицательные металлы. б) Разряжающиеся на поверхности ртути ионы металлов входят в виде атомов с поверхности вглубь ртути, не отлагаясь на ее поверхности, вследствие чего последняя остается практически неизменной во время электролиза, а перенапряжение — высоким; растворимость металлов в ртути различна, однако почти все металлы могут входить в ртуть, образуя амальгамы, к-рые могут представлять собой либо гомогенные, либо гетерогенные системы. в) С нек-рыми сильно электроотрицательными металлами, в частности с щелочными и щелочноземельными, ртуть образует химич. соединения, вследствие чего потенциал разряда ионов этих металлов сильно сдвигается в сторону положительных значений; поэтому оказывается возможным электролитически выделять эти металлы из водных р-ров их солей, что неосуществимо на катодах из других материалов.

Р. к. применяют: а) При электролитич. получении хлора и щелочей (электролиз поваренной соли) в промышленном масштабе. б) При получении металлов высокой степени чистоты и для концентрирования металлов путем перевода их из разб. р-ров в ртуть катода (амальгамная металлургия). в) В качестве капельного электрода в обычной *полярографии* и в т. н. полярографии с накоплением, т. е. для концентрирования весьма малых количеств металла в ртутной капле. г) Для удаления мешающих примесей из р-ра, в к-ром предстоит определять элемент, не образующий амальгамы (напр., удаление железа из растворов, содержащих алюминий, ванадий, уран и нек-рые другие элементы).

Лит.: Стендер В. В., Прикладная электрохимия, Харьков, 1961, Козловский М. Т., Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, Алма-Ата, 1956; Eger G., Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd 1, Tl 1, 2 Aufl., Lpz., 1961.

О. А. Сонгина.

РТУТЬ (Hydrargyrum) Hg — химич. элемент II гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 80, ат. в. 200,59. Природная Р. состоит из смеси 7 стабильных *изотопов* с массовыми числами 196, 198—202 и 204, из к-рых наиболее распространены Hg^{200} (23,13%) и Hg^{202} (29,8%). Из искусственных радиоактивных изотопов Р. практич. значение при аналитич. определениях и изучении поведения Р. в технологич. процессах имеют Hg^{203} ($T_{1/2} = 46{,}9$ дня) и Hg^{205} ($T_{1/2} = 5{,}5$ мин.). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов атомом Р. 380 ±20 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома $5d^{10}6s^2$. Энергии ионизации (в *эв*): $Hg^0 \rightarrow Hg^+ \rightarrow Hg^{2+} \rightarrow Hg^{3+}$ соответственно составляют: 10,43; 18,751; 34,2.

Р. известна с доисторических времен. У Теофраста (300 лет до н. э.) упоминается о получении металлич. Р. растиранием киновари с уксусом в бронзовых ступках. Р. применялась для лечебных целей, амальгамации золота и при золочении. Природный сульфид Р.— киноварь, использовался как краситель.

Содержание Р. в земной коре $7 \cdot 10^{-6}$ вес. %. Р.— рассеянный элемент; в конц. виде (в месторождениях) находится только 0,02% всей Р. Самородная Р. встречается в природе и имеет нек-рое значение как источник получения металла. Из общего числа примерно 30 ртутных минералов наиболее важное промышленное значение имеют: киноварь HgS и ее разновидность метациннабарит (см. *Ртути сульфид*), а также комплексный сульфид Р. и сурьмы — ливингстонит $HgS \cdot 2Sb_2S_3$. Наиболее крупными месторождениями Р. являются: Альмаден (Испания), Монте-Амьята (Италия), Идрия (Югославия).

Физические и химические свойства. Р.— единственный металл, жидкий при обычных темп-рах, блестящего, серебристого цвета. Р.— наиболее тяжелая из известных жидкостей; плотн. 13,5461(20°); 13,5954(0°); 13,6954 (—38,85°); 14,193 (—38,9°, твердая). Т. пл. —38,89°. В твердом состоянии Р. кристаллизуется в гексагональной сингонии, $a = 3{,}463$ Å, $c = 6{,}706$ Å ($\alpha = 70°317'$) (—46°); в твердом виде приобретает белый цвет, становится ковкой. Атомный радиус Р. 1,50 Å, ионный радиус Hg^{2+} 1,12Å. Т. кип. 357,25°. При кипении Р. обращается в одноатомный пар. Теплота плавления 2,82 *кал/г*; теплота испарения 69,7 *кал/г* при т. кип. Давление пара Р. составляет в *мм рт. ст.*: 0,00020 (0°); 0,00128 (20°); 0,277 (100°); зависимость давления пара Р. (в *мм рт. ст.*) от темп-ры выражается формулами: $\log P = (-3212{,}5/T) + 8{,}025$ (в интервале 0° — 150°); $\log P = (-3141{,}33/T) + +7{,}879 - 0{,}00019\ t$ (в интервале 150—400°), где T — темп-ра в °К, t — в °С. Уд. теплоемкость (*кал/г·град*): 0,00552 (—263,3°); 0,0319 (—75,6°); 0,0337 (—40°); 0,0339 (—36,7°); 0,03336 (0°); 0,03239 (140°); 0,0319 (210°); зависимость уд.теплоемкости Р. от темп-ры свыше 50° выражается формулой: $C_p = 0{,}0339 - 0{,}00010381\ (t + 36{,}7)$. Малая уд. теплоемкость Р. является основой для возможности экономически выгодного использования ее в паровых ртутных котлах и турбинах. Средний термич. коэфф. линейного расширения $1{,}826 \cdot 10^{-4}$ (0—100°); объемное расширение Р. в зависимости от темп-ры в интервале 0—100° выражается формулой: $V_t = V_0(1 + 0{,}18182 \cdot 10^{-3} t + 0{,}0078 \cdot 10^{-6} t^2)$. Теплопроводность 0,0197 *кал/см·град·сек* (17°). Уд. электропроводность $1{,}063 \cdot 10^{-4}$ *мком·мм²* (0°). Темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 4,12° К. Поверхностное натяжение 480,3 *дин/см*. Р. диамагнитна, атомная магнитная восприимчивость $-0{,}19 \cdot 10^{-6}$.

В соединениях Р., в отличие от металлов своей подгруппы, может быть как 2-валентной, так и формально одновалентной. Как показывают результаты измерения электропроводности соединений Р. и рентгеноструктурного анализа, на самом деле в соединениях Hg (I) содержится группировка атомов —Hg—Hg—. При электролитич. диссоциации группировка эта не разрушается и в раствор переходит сложный ион Hg_2^{2+}. Нормальные электродные потенциалы Р. (*в*): $2Hg \rightleftarrows (Hg_2)^{2+} + 2\bar{e}$; $(Hg_2)^{2+} \rightleftarrows 2Hg^{2+} + 2\bar{e}$; $Hg \rightleftarrows Hg^{2+} + 2\bar{e}$ соответственно составляют: 0,80; 0,91; 0,86.

Р. является химически стойким элементом и занимает по отношению к кислороду место, наиболее близкое к благородным металлам. Подобно последним чистая Р. в сухом воздухе не изменяется и медленно окисляется кислородом лишь при повышенных темп-рах. В присутствии следов примесей (Zn, Pb и др.) или во влажном воздухе Р. покрывается серой пленкой окислов. С серой и галогенами Р. взаимодействует сравнительно легко. Так, Р. соединяется с серой (при растирании обоих элементов в ступке) уже на холоду, тогда как взаимодействие ее аналогов — Zn и Cd, с S требует предварительного нагревания. С галогенами при обычных условиях Р. также реагирует значительно легче, чем цинк и кадмий. Р. не растворима в соляной и разб. серной к-тах, но растворяется в царской водке, азотной к-те и горячей конц. серной к-те. В последнем случае образуется сульфат одновалентной или двухвалентной Р. (в зависимости от избытка металла), по реакциям:

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

Вследствие высокого потенциала ионизации Р. ее соединения, как правило, непрочны и разлагаются при нагревании. Р. образует, подобно меди, закись и окись. Гидраты окислов Р. весьма неустойчивы и отщепляют воду уже при своем образовании (см. *Ртути окислы*). С галогенами Р., подобно кадмию, дает почти не диссоциирующие соединения (см. *Ртути галогениды*). Из сернистых соединений Р. важен сульфид HgS (см. *Ртути сульфид*). При взаимодействии с металлами, к-рые она смачивает, Р. образует *амальгамы*. Из солей Р. и обычных кислородных кислот наиболее важны сульфаты и нитраты (см. *Ртути сульфаты*, *Ртути нитраты*). Со слабыми кислотами Р. солей не дает или образует неустойчивые соединения типа карбоната Hg_2CO_3; последняя разлагается при 180° на Р., ее окись и CO_2.

Гремучая ртуть (цианат ртути) $Hg(ONC)_2$— белые или серые кристаллы, ромбич. решетка с периодами $a = 7{,}71$ Å, $b = 10{,}43$ Å, $c = 5{,}48$ Å, плотн. 4,307. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = +64$ *ккал/моль*. В сухом виде взрывается при ударе; распад ее идет по схеме: $Hg(ONC)_2 \rightarrow Hg + 2CO + N_2 + 118$ *ккал*. Растворима в горячей воде (0,70 *г/л* при 12° и 1,76 *г/л* при 49°), спирте и нашатырном спирте. Получается нагреванием смеси ртути, крепкой азотной к-ты и спирта. Используется для производства капсюлей и детонаторов. Цианистая ртуть $Hg(CN)_2$ — бесцветные кристаллы, тетрагональная решетка, $a = 9{,}68$ Å, $c = 8{,}90$ Å, плотн. 4,0. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = +62{,}5$ *ккал/моль*. Ядовита. Растворима в воде (10,12 вес. % при 25° и 35,0 вес. % при 101,1°), спирте и слабо в эфире. Получается растворением окиси ртути в водном р-ре синильной к-ты. Применяется в медицине, при производстве антисептич. мыла, циана, дициана, а также в фотографии.

Тиоцианистая ртуть (роданид ртути) $Hg(SCN)_2$— бесцветные кристаллы. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = +48$ *ккал/моль*. Ядовита. Растворимость в воде очень мала (1 : 1500), в горячей воде и спирте более высокая. Растворима в р-рах тиоцианатов с образованием комплексного иона. При нагревании свыше 165° разлагается: $2Hg(SCN)_2 = 2HgS + +CS_2 + C_3N_4$. За счет нитрида углерода образуется чрезвычайно объемистая вспучивающаяся аморфная масса. Роданид получают осаждением из р-ра $Hg(NO_3)_2$ стехиометрич. количеством KSCN или осаждением из разб. горячих водных р-ров $Hg(NO_3)_2$ и NH_4SCN. Применяют в аналитич. химии при определении кобальта, галогенидов, цианидов, сульфидов и тиосульфатов.

Из соединений Р. с аммиаком следует указать на так наз. «преципитаты», образующиеся из солей 2-валентной Р. Плавкий белый преципитат $Hg(NH_3)Cl_2$ (диаминхлорид Р.) — белый кристаллич. продукт, получающийся при обработке р-ра сулемы и конц. NH_4Cl едким натром. При нагревании этот преципитат плавится (с разложением), откуда и полу-

нил свое название. Растворяется разб. к-тами с образованием соответствующих аммонийных солей и хлорной ртути. В воде разлагается медленно, с отщеплением аммиака. Неплавкий белый преципитат $HgNH_2Cl$ (амидохлорид Р.) образуется при воздействии аммиака на сулему, в результате чего выпадает неплавкий белый порошкообразный продукт, не растворимый в воде, но легко растворяемый в разб. сильных к-тах. При нагревании разлагается с образованием NH_3 и N_2. Оба преципитата ядовиты; применяются в медицине.

Из ртутных солей мышьяковистой кислоты следует отметить $HgHAsO_4$ — порошок желтого цвета, не растворимый в воде, применяемый для изготовления необрастающих красок подводной части морских судов. Р. легко образует соединения с органич. веществами, используемые в медицине (см. *Ртутьорганические соединения*).

Аналитическое определение. В систематич. ходе качественного анализа для отделения Р. и сопутствующих Pb, Cu, Bi и Co солянокислый р-р, подкисленный HNO_3, насыщают H_2S. Полученный осадок, содержащий сульфиды указанных металлов, после промывки обрабатывают HNO_3 плотн. 1,2 и нагревают; при этом в р-р переходят все сульфиды, кроме HgS. Для проверки осадок растворяют в царской водке, отфильтровывают серу, а к фильтрату добавляют $SnCl_2$. Белый осадок, темнеющий от дальнейшего прибавления $SnCl_2$, указывает на присутствие Р. Следы Р. определяют при помощи дифенилкарбазона; образование ярко-голубой окраски в нейтральной среде указывает на присутствие Р. Последний способ служит также и для количественного анализа Р. при ее малом содержании. Весьма чувствителен спектральный способ обнаружения Р. В производственных условиях наиболее простой способ качественного определения Р. заключается в ее возгонке при нагревании пробы с содой. Продукты возгонки образуют в охлаждаемой части прибора тонкий налет, в к-ром визуально или с помощью микроскопа можно обнаружить капельки Р. Для качественного определения паров Р. в воздухе бумагу, покрытую ровным слоем SeS, подвергают действию тока воздуха. Светло-желтый SeS под действием паров Р. разлагается и темнеет вследствие образования черного сульфида Р. Потемнение пропорционально содержанию Р. в воздухе, его можно регистрировать с помощью фотоэлемента. Широко распространен метод Полежаева, основанный на образовании комплексной соли $CuJ \cdot HgJ_2$ красного цвета, меняющей окраску от желто-розовой до оранжево-красной в зависимости от содержания Р. в пробе. Этим методом можно вести и количественное определение.

Из количественных методов определения Р. наиболее распространен объемный метод Фольгарда: р-р соли Hg(II) в разб. HNO_3 охлаждают до 15° и титруют р-ром роданида в присутствии солей Fe(III). По осаждении Р. избыточный роданид реагирует с Fe(III) с образованием красновато-коричневой окраски. В органич. соединениях Р. определяют броматометрич. методом; в фармацевтич. препаратах — иодатометрией; в каломели — иодометрией; малые количества Р.— цериметрией.

В производственных условиях наиболее распространен метод количественного определения Р. по способу Эшка, усовершенствованного Файнбергом. В фарфоровый тигель загружают последовательно: слой прокаленного $BaCO_3$, пробу руды, смешанную с 4-кратным по весу количеством железных опилок, слой мелких медных опилок, слой прокаленной MgO. Тигель закрывают плотно пригнанной золотой крышкой и нагревают на слабом огне в течение 15 минут. Испарившаяся Р. оседает на внутренней поверхности золотой крышки. Количество Р. определяют по привесу крышки. As и Sb, способные возгоняться, поглощаются медными опилками.

Получение. Р. получают гл. обр. пирометаллургич. способами, основанными на окислительном обжиге руд или рудных концентратов при 700—800°. При этом Р., встречающаяся в руде обычно в виде сульфида, восстанавливается до металла по реакции $HgS + O_2 = Hg + SO_2$. Образовавшаяся Р. при темп-ре обжига удаляется в виде пара с промышленными газами в конденсационную систему, где при охлаждении газов конденсируется и собирается в приемниках. Большой интерес для промышленных целей представляет обжиг ртутного сырья в вакууме, разработанный в СССР. Возможны гидрометаллургич. схемы извлечения Р., когда HgS подвергается выщелачиванию в водных р-рах Na_2S в присутствии NaOH. Образовавшийся комплекс $HgS \cdot Na_2S$ подвергается электролизу либо цементации алюминием или сурьмой. Для получения технической Р. металл фильтруют через замшу или сукно. Очистку до высших сортов ведут последовательной промывкой щелочами, азотной к-той и многократной дистилляцией. Возможно окисление примесей озоном, а также электролитич. рафинирование Р.

Техника безопасности. Металлическая Р. токсически индиферентна, однако пары Р., попадая в организм, легко сорбируются белковыми молекулами, защитная роль к-рых при этом уничтожается. Поэтому основными мерами безопасности при производстве Р. является возможно более полная герметизация аппаратуры, предотвращение попадания паров Р. в воздух производственных помещений, активная вентиляция последних и строгое соблюдение правил личной гигиены.

Применение. Металлич. Р. широко используется в химич. пром-сти — как катод при электролитич. производстве едкого натра и хлора; как катализатор при получении многих органич. соединений, напр. синтетич. уксусной кислоты; как катализатор в атомной энергетике при растворении урановых блоков. В электротехнике и приборостроении Р. применяют для производства ртутных выпрямителей, ламп дневного света, кварцевых ртутных ламп, ртутных манометров и др.; в медицине — для приготовления зубных амальгам; в горном деле — для амальгамации золота (см. *Амальгамы*). Многие ртутные соединения находят разнообразное применение в фетровой, керамической, красочной отраслях пром-сти, в фотографии, в производстве взрывчатых веществ (гремучая ртуть) и т. д. Соединения Р. используются также в медицине.

Лит.: Мельников С. М., Ртуть, М., 1951; Сауков А. А., Геохимия ртути, [М.], 1945; Ullmann, 3 Aufl., Bd 14, München.—B., 1963, S. 524—53; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Nummer 34, Quecksilber, Lpz. 1, B., 1960; Remy H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd 2, 9 Aufl., Lpz., 1959; Kirk, v. 8, N. Y., 1952, p. 868—97; Mellor, v. 4, L.—N. Y.—Toronto, 1946, то же, v. 4, 1952.

С. М. Мельников.

РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения с непосредственной связью между атомами ртути и углерода. Р. с. подразделяют на алифатич., ароматич., гетероциклич. и *квазикомплексные соединения*. Р. с. известны полнозамещенные (симметричные) RHgR и ртутьорганич. соли RHgX (X может быть галогеном, остатком кислоты и гидроксилом). Оба типа соединений обычно легко взаимопревращаемы. Под действием реагентов, связывающих соли ртути в комплекс (NH_3, аминов, $Na_2S_2O_3$, KJ и т. д.), происходит симметризация Р. с.:

$$2RHgX \longrightarrow R_2Hg + HgX_2$$

Обратная реакция («десимметризация») наблюдается при обработке полнозамещенных Р. с. солями ртути. Названия Р. с. строятся след. образом: $(C_2H_5)_2Hg$ — диэтилртуть; $(n\text{-}NO_2C_6H_4)_2Hg$ — ди-*n*-нитрофенилртуть; C_2H_5HgCl — хлористая этилртуть (этилмеркур-

хлорид); *трет*-C_4H_9HgBr — бромистая *трет*-бутилртуть (*трет*-бутилмеркурхлорид).

Ртуть может быть введена в органич. молекулу след. основными способами.

1. С помощью магний- или литийорганич. соединений, напр.:

$$HgBr_2 + C_2H_5MgBr \longrightarrow C_2H_5HgBr + MgBr_2$$
$$RLi + R'HgBr \longrightarrow R'HgR + LiBr$$
$$2RLi + HgBr_2 \longrightarrow R_2Hg + 2LiBr$$

Этот метод более удобен для получения алифатич. Р. с. и непригоден при наличии заместителей, к-рые взаимодействуют с данными металлорганич. соединениями (напр.: NO_2, COOR, CHO, CN и пр.).

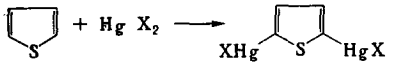
2. Меркурированием, т. е. замещением водорода ртутью:

$$RH + HgX_2 \longrightarrow RHgX + HX$$

Одним из наиболее сильных меркурирующих агентов является ацетат ртути:

$$RH + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow RHgOCOCH_3 + CH_3COOH$$
$$RHgOCOCH_3 + KCl \longrightarrow RHgCl + CH_3COOK$$

Меркурирование применимо гл. обр. к различным ароматич. и гетероциклич. соединениям. При этом, чем больше способность последних вступать в реакции электрофильного замещения, тем легче происходит меркурирование. Так, тиофен меркурируется ацетатом ртути на холоду, причем в молекулу вступают сразу два атома ртути:



Легко меркурируются фенолы, антрацен, ароматич. амины. Бензол требует уже многочасового кипячения с ацетатом ртути. В ароматич. ряду меркурирование направляется обычно в *орто*- и *пара*-положения (независимо от природы заместителя). Главный недостаток меркурирования как синтетич. метода — образование смеси изомеров положения и полимеркурированных соединений. Кроме того, многие углеводороды требуют слишком жестких условий и меркурируются с недостаточным выходом. В алифатич. ряду к меркурированию способны только соединения с подвижными атомами водорода (альдегиды, кетоны, сложные эфиры).

3. Диазометодом (*Несмеянова реакция*), заключающимся в разложении двойных диазониевых солей (с солями ртути) порошком меди:

$$C_6H_5N_2X \cdot HgX_2 + 2Cu \longrightarrow C_6H_5HgX + Cu_2X_2 + N_2$$

Этот метод не имеет ограничений, свойственных двум первым, но применим только в ароматич. ряду и к нек-рым гетероциклич. соединениям.

4. Замещением в органич. соединении галогена ртутью (метод Михаэлиса). Действие амальгамы натрия на арил- и алкилгалогениды приводит к полнозамещенным Р. с.

$$RCl + Na/Hg \longrightarrow R_2Hg + NaCl$$

5. Замена кислотных остатков в арилборных и сульфиновых к-тах ртутью:

$$RSO_2H + HgCl_2 \longrightarrow RHgCl + SO_2 + HCl$$
$$ArB(OH)_2 + HgX_2 + NaOH \longrightarrow ArHgX + B(OH)_3 + NaX$$
$$ArHgX + Ar'B(OH)_2 + NaOH \longrightarrow ArHgAr' + B(OH)_3 + NaX$$

Эти реакции протекают быстро и с хорошими выходами, но доступность исходных соединений налагает определенные ограничения.

6. Присоединением солей ртути к непредельным соединениям. Этим способом получают квазикомплексные соединения:

$$RCH{=}CHR + HgX_2 \longrightarrow RCH(X)-CH(HgX)R$$
$$RC{\equiv}CH + HgX_2 \longrightarrow RC(X){=}CHHgX$$

Р. с. типа RHgX (где X = Cl, Br, J, CN, NO_3 и др.) — кристаллличны, имеют высокие темп-ры плавления; симметрич. Р. с. (R_2Hg) в алифатич. ряду — обычно тяжелые жидкости, в ароматич. — кристаллич. вещества. Жирные Р. с., особенно симметрич., хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и плохо или совсем нерастворимы в воде. Ароматич. Р. с. менее растворимы. По сравнению с другими металлорганич. соединениями Р. с. весьма стабильны. Они не разлагаются щелочами, слабыми к-тами, устойчивы к окислению. Напр., хлористая *п*-толилртуть окисляется перманганатом калия до *п*-хлормеркурбензойной к-ты, причем связь C—Hg не затрагивается:

$$n\text{-}ClHgC_6H_4CH_3 \xrightarrow{[O]} n\text{-}ClHgC_6H_4COOH$$

Симметрич. Р. с. более реакционноспособны, чем ртутьорганич. соли. Разб. минеральные к-ты легко расщепляют R_2Hg на RH и RHgX, тогда как разрыв связи R—Hg в RHgX требует значительно более жестких условий. Протолизом соединений типа RHgR' хлористым водородом был установлен след. ряд электроотрицательности радикалов (Карашу):

$$CN > n\text{-}C_6H_4OCH_3 > \alpha\text{-}C_{10}H_7 > n\text{-}C_6H_4CH_3 > m\text{-}C_6H_4CH_3 > C_6H_5$$
$$n\text{-}ClC_6H_4 > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > C_6H_5CH_2 > C(CH_3)_3$$

В этом ряду слева стоят более электроотрицательные, по Карашу, радикалы (имеющие большее сродство к протону) и в первую очередь отщепляющиеся при действии HCl, напр.:

$$C_6H_5HgC_2H_5 + HCl \longrightarrow C_6H_6 + ClHgC_2H_5$$

Как видно из приведенного ряда, ароматич. соединения ртути более реакционноспособны, чем жирные. Это касается не только протолиза, но и других реакций, в к-рых затрагивается C—Hg-связь. Галогены легко разрывают эту связь:

$$C_6H_5HgBr + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HgBr_2$$

Окислы азота реагируют след. образом:

$$R_2Hg + N_2O_4 \longrightarrow RNO + RHgNO_3$$
$$Ar_2Hg + 2N_2O_3 \longrightarrow ArHgNO_3 + ArN_2^+NO_3^-$$

Калий, натрий, литий, алюминий и нек-рые другие металлы вытесняют ртуть из ее соединений с образованием соответствующих металлоорганич. соединений:

$$3R_2Hg + 2Al \longrightarrow 3R_3Al + 3Hg$$

из Р. с. могут быть получены оловоорганич. соединения:

$$R_2Hg + SnX_2 \longrightarrow R_2SnX_2 + Hg$$
$$R_2Hg + SnCl_4 \longrightarrow R_2SnCl_2 + HgCl_2$$

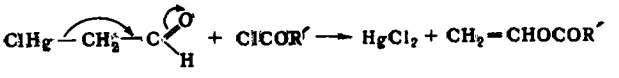
таллийоргаиич. соединения и органич. соединения нек-рых других элементов:

$$2R_2Hg + TlCl_3 \longrightarrow R_2TlCl + 2RHgCl$$

При облучении УФ-светом Р. с. разлагаются с выделением металлич. ртути и различных продуктов (в зависимости от растворителя и строения Р. с.); при этом промежуточно образуются свободные радикалы. Хлорангидриды карбоновых к-т с Р. с. дают кетоны:

$$R_2Hg + R'COCl \longrightarrow RCOR' + RHgCl$$

Интересно, что α-меркурированные карбонильные соединения реагируют в этом случае с переносом реакционного центра:



Изучением реакций Р. с. с соединениями ртути, меченными Hg^{203}, установлено, что Р. с. способны

к следующим обратимым реакциям замещения:

$$RHgX + Hg^*X_2 \rightleftarrows RHg^*X + HgX_2$$
$$RHgX + R'Hg^*X \rightleftarrows RHg^*X + R'HgX$$
$$RHgX + Hg^* \rightleftarrows RHg^*X + Hg$$

Особенно интересна реакция дивинилртути с кислотами; при этом образуются с хорошим выходом виниловые эфиры кислот:

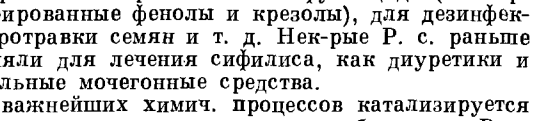
$$(CH_2{=}CH)_2Hg + RCOOH \rightarrow RCOOCH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + Hg$$

Р. с. часто, особенно в последнее время, являлись объектом для теоретич. исследований. Это отчасти связано со свойствами Р. с.: они легко доступны и устойчивы (так что можно изучать кинетику и стереохимию их реакций), ртуть в Р. с. всегда двухвалентна (что уменьшает возможность побочных реакций), наконец, ртуть может быть замещена нек-рыми элементами и группами. Изучение квазикомплексных Р. с. и α-меркурированных карбонильных соединений привело к общему выводу о возможности сопряжения простых связей. Замещение ртути в солях типа $XCH = CHHgX$ (соли Бегинелли) другими металлами и изучение стереохимии этих реакций послужило основанием для следующего правила: электрофильное и радикальное замещения у атома углерода, связанного двойной углерод-углеродной связью, происходят с сохранением геометрич. конфигурации. В дальнейшем было показано, что это правило сохраняет свое значение и при электрофильном замещении у насыщенного атома углерода. В результате изучения стереохимии и кинетики реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода был предложен общий механизм такого типа реакций (О. А. Реутов).

Р. с. применяют в органич. синтезе, прежде всего для получения элементоорганич. соединений; почти любое металлоорганич. соединение (не являющееся π-комплексом) может быть синтезировано через Р. с. Ртуть в ее соединениях может быть замещена различными группами, напр. COR, CN, Br, J, SCN, диазогруппой и пр. В связи с этим Р. с. используют иногда для введения этих заместителей в органич. молекулу, если они не могут быть введены более удобными методами.

Нек-рые Р. с. применяют как фунгициды (гл. обр. меркурированные фенолы и крезолы), для дезинфекции, протравки семян и т. д. Нек-рые Р. с. раньше применяли для лечения сифилиса, как диуретики и как сильные мочегонные средства.

Ряд важнейших химич. процессов катализируется солями ртути, причем промежуточно образуются Р. с. Присоединение воды к ацетилену (*Кучерова реакция*) происходит в присутствии сернокислой ртути. Промежуточно образующееся квазикомплексное соединение гидролизуется в кислой среде с образованием ацетальдегида:

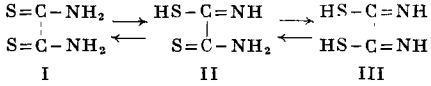


Азотнокислая ртуть является своеобразным катализатором при нитровании; в ее присутствии в ароматич. ядро вступает одновременно окси- и нитрогруппы (окислительное нитрование). Это объясняется предварительным меркурированием ароматического соединения. Сульфирование антрахинона олеумом в присутствии солей ртути проходит в α-положение, тогда как без катализатора получается только β-сульфокислота.

Все Р. с. весьма токсичны. Поражают нервную систему подобно парам ртути. Особенно ядовиты легко летучие и растворимые жирные Р. с.

Лит.: Синтетические методы в области металлоорганических соединений, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, вып. 3, М.—Л., 1945; Реутов О. А., Теоретические проблемы органической химии, М., 1956, с. 310—13, 100—11. *Н. А. Несмеянов.*

РУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА (рубеановый водород, диамид дитиощавелевой кислоты, дитиооксамид) $H_2NCSCSNH_2$, мол. в. 120,20 — оранжево-красные кристаллы, при осторожном нагревании сублимирует, при темп-ре ок. 140° разлагается; растворимость (*г*/100 *мл*) при 20°: в воде 0,04 (25°), этаноле 0,56, метаноле 1, ацетоне 3,2, $CHCl_3$ 3,0, C_6H_6 1,3, CS_2 0,2, CCl_4 0,10, этилацетате 1,4; легко растворима в щелочах. В конц. H_2SO_4 Р. к. растворяется с образованием окрашенного в красный цвет раствора. При кипячении с конц. KOH Р. к. разлагается на K_2S, KCN и KSCN, при кипячении с разб. KOH — на K_2S, $(COOK)_2$, NH_3; кипячение с разб. HCl приводит к NH_4Cl, $(COOH)_2$ и H_2S. В водных р-рах Р. к. находится в виде равновесной смеси тионной (I), тионтиольной (II) и тиольной (III) форм:



Кристаллич. Р. к. имеет тионную форму (I). Р. к. — слабая к-та, $K = (1{,}28 \pm 0{,}04)\cdot 10^{-11}$; с катионами многих металлов (Cu, Ni, Co, Pd, Ru, Ag и др.) Р. к. образует хелаты. Благодаря интенсивной окраске последних и малой их растворимости в воде Р. к. применяют в аналитич. химии для обнаружения и колич. определения Cu, Ni, Co и нек-рых др. металлов. С этой же целью иногда применяют N, N′-диалкилрубеановодородные к-ты, легко получаемые нагреванием Р. к. с первичными аминами:

$$H_2NCSCSNH_2 + 2RNH_2 \longrightarrow RHNCSCSNHR + 2NH_3$$

Р. к. обычно получают взаимодействием дициана со спиртовым р-ром KSH с последующим подкислением реакционной смеси соляной к-той.

Лит.: Ray P., Xavier J., J. Indian Chem. Soc., 1961, 38, № 8, 535. *В. Н. Фросин.*

РУБИДИЙ (Rubidium) Rb — химич. элемент I гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 37, ат. в. 85,47. Природный Р. состоит из двух изотопов с м. ч. 85 (72,15%) и 87 (27,85%); последний β-радиоактивен ($T_{1/2} = 5\cdot 10^{10}$ лет). Получены искусственные радиоактивные изотопы Р. (более 10), б. ч. неустойчивые. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов атомом Р. 0,73 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома Р. $5s^1$. Энергии ионизации (в *эв*): $Rb^0 \rightarrow Rb^+ \rightarrow Rb^{2+} \rightarrow Rb^{3+}$ соответственно равны 4,176; 27,5; 40. Р. был открыт в 1861 Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом при исследовании минеральных вод Дюркгейма (Германия) методом спектрального анализа. Металлич. Р. впервые получен Бунзеном в 1863 восстановлением гидратартрата Р. $RbHC_4H_4O_6$ углеродом.

В рассеянном состоянии Р. достаточно широко распространен в природе. Его содержание в земной коре (литосфере) составляет $3{,}1\cdot 10^{-2}$ вес. %, т. е. более чем Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi. Р. — типично литофильный элемент. Он обнаружен в многочисленных образцах горных пород: гранитов, базальтов, диабазов, габбро, сиенитов, нефелинов, глинистых сланцев и известняков, а также в кам.-уг. отложениях, почве, в морских и наземных растениях и животных организмах. Ионный радиус Rb^+ (см. ниже) близок к Cs^+ и K^+, и это определяет присутствие Р. во многих минералах широко распространенного калия, в богатых калием алюмосиликатах — полевых шпатах и слюдах. Собственных минералов Р. не образует. К минералам, в к-рых содержание Р. достигает относительно высоких концентраций, относятся лепидолит, биотит, амазонит, петалит, циннвальдит, берилл, лепидит, трифилин и очень редкий авогадрит. Все они, за исклю-

нением двух последних, являются алюмосиликатами (преим. калия) и встречаются почти исключительно в пегматитовых жилах, отвечающих наиболее низкотемпературным образованиям и характеризующихся обилием минералов лития.

Практич. значение для извлечения Р. (попутно с литием) имеют лепидолит и циннвальдит (см. *Литий*). В лепидолите содержание Р. может достигать 3,7%, считая на окись, но обычно оно составляет 0,6—0,8% и реже более 1%; в циннвальдите максимальное содержание Р. не превышает 0,8—0,9%, а обычное — значительно ниже. В концентратах этих минералов, поступающих на переработку, содержание Р., естественно, еще меньше. Важнейшие промышленные месторождения лепидолита находятся в Юго-Зап. Африке и Южной Родезии, циннвальдита — в Чехословакии. В процессе выветривания горных пород и минералов Р. выносится и попадает в минеральные источники, в морскую, озерную и подземные воды. Из минеральных источников и морской воды Р. переходит в соляные отложения, чем объясняется его присутствие в селитре, залежах калийных минералов — сильвина KCl и карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Последний минерал может иметь важное практич. значение, т. к., несмотря на невысокое содержание в нем Р. (0,015—0,04% хлорида Р.), перерабатывается в огромных количествах с целью получения металлич. магния и соединений калия. Крупнейшими месторождениями карналлита являются всемирно известные Соликамское (СССР) и Стасфуртское (ГДР).

Физические и химические свойства. Компактный Р. — серебристо-белый металл, имеющий на свежем срезе металлич. блеск. В вакууме или атмосфере инертного газа сохраняет блестящую поверхность и по внешнему виду не отличается от других металлов. Плотн. Р.: 1,532 (20°) и 1,475 (39°). При охлаждении Р. кристаллизуется в кубич. объемноцентрированной решетке, $a = 5{,}62$ Å (—173°) и 5,70 Å (0°). Ат. радиус 2,48 Å, ионный радиус Rb^+ 1,49 Å. Т. пл. 39°, т. кип. 696°. Летучесть Р. на воздухе значительна; давление пара (*мм рт. ст.*): 1 (294°), 10 (387°), 100 (519°), 200 (569°), 400 (628°), 760 (696°). Уд. теплота плавления 6,1 *кал/г*, уд. теплота испарения 212 *кал/г*; уд. теплоемкость (*кал/г·град.*): 0,0907 (50°), 0,0802 (20°); среднее значение 0,0913 (39—126°). Термич. коэфф. линейного расширения $9 \cdot 10^{-5}$ (20°); теплопроводность (*кал/см·сек·град*): 0,075 (50°), 0,07 (39°). Уд. электрич. сопротивление (*мком·см*): 11,6 (0°), 13,4 (35°), 19,6 (40°), 23,15 (50°), 25,32 (75°), 27,47 (100°); температурный коэфф. электросопротивления 0,006 (0°). Р. парамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $+0{,}09 \cdot 10^{-6}$ (18°). Р.— вязкий металл, при обычной темп-ре имеющий почти пастообразную консистенцию. Вязкость Р. (*спуаз*): 0,6734 (38°); 0,6258 (50°); 0,4844 (99,7°); 0,4133 (140,5°) и 0,3234 (220,1°). Твердость по Моосу 0,3, по Бринеллю 0,022 *кГ/мм²*. Изменение объема при плавлении +2,5%; давление истечения 0,08 *кГ/мм²* (22°), модуль упругости 240 *кГ/мм²*.

Нормальный потенциал Р. —2,92 *в*; электродный потенциал Р. в расплаве —2,7 *в*. Работа выхода электрона 2,09 *эв*. Пары Р. окрашивают пламя в голубовато-красный цвет. Во всех соединениях Р. одновалентен. Ион Р. характеризуется небольшим коэфф. поляризации (0,5) и большим коэфф. поляризуемости (1,87); невысокий коэфф. поляризации определяет значительную термич. устойчивость солей Р. по сравнению с соединениями Li, Na, K и способность Р. образовывать прочные соединения с комплексными анионами.

Р. обладает высокой реакционной способностью. С кислородом соединяется с мгновенным воспламенением; взаимодействие начинается при весьма низком давлении и главными продуктами реакции являются перекись Rb_2O_2 и надперекись RbO_2. Известно промежуточное кислородное соединение Rb_2O_3 или $Rb_4(O_2)_3$, к-рое можно рассматривать как двойное типа $Rb_2O_2 \cdot 2RbO_2$. Окись Rb_2O образуется при окислении Р. в специальных условиях при недостаточном доступе кислорода. С водой Р. реагирует чрезвычайно бурно (обычно со взрывом) с образованием гидроокиси Р. и выделением H_2, к-рый мгновенно воспламеняется; заметная скорость реакции наблюдается даже ниже —100°, т. е. Р. разлагает даже лед. Гидроокись Р. RbOH — бесцветные кристаллы, плавящиеся при 301°; из водных р-ров выделяется в виде кристаллогидратов: моногидрат $RbOH \cdot H_2O$ кристаллизуется выше 100°, дигидрат $RbOH \cdot 2H_2O$ образуется при медленном испарении раствора над H_2SO_4 при 15°. Растворимость RbOH 1833 *г/л* (15°), темп-рный коэфф. растворимости отрицательный. Гидроокись Р. и ее конц. р-ры разрушают стекло при обычной темп-ре, при нагревании она проявляет себя как сильно агрессивное вещество по отношению ко многим материалам. Получается RbOH по реакции между сульфатом Р. и $Ba(OH)_2$ в растворе.

Р. непосредственно соединяется (с воспламенением) с галогенами с образованием солей галогеноводородных к-т. Известны также соли Р., образованные кислородсодержащими кислотами галогенов,— $RbClO_3$, $RbClO_4$, $RbBrO_3$, $RbJO_3$, $RbJO_4$. С серой Р. соединяется со взрывом, образуя растворимый в воде сульфид Rb_2S. Известны и полисульфиды Р., полученные при взаимодействии металлич. Р. с серой в жидком аммиаке в специальных условиях. При непосредственном взаимодействии Р. с H_2 (при 300—350° в присутствии катализаторов или под давлением 50—100 *атм*) образуется гидрид RbH — бесцветное мелкокристаллич. вещество кубич. сингонии с решеткой типа NaCl; давление диссоциации RbH достигает 760 *мм рт. ст.* при 364°. Гидрид Р.— неустойчивое соединение, окисляющееся под действием влаги воздуха с воспламенением; разлагает воду и спирт с выделением H_2 и образованием соответственно гидроокиси и алкоголята Р. С азотом в обычных условиях Р. не соединяется. Нитрид Rb_3N может быть получен при взаимодействии паров Р. с азотом в поле тихого электрич. разряда; мало устойчив и легко разлагается водой с образованием гидроокиси Р. и NH_3. Растворяясь в жидком аммиаке, Р. образует амид $RbNH_2$ (р-р при этом окрашивается в темно-синий цвет), к-рый после испарения NH_3 выделяется в виде бесцветных иглообразных кристаллов, плавящихся при 285°, сильно поглощающих кислород и энергично реагирующих с водой.

С фосфором Р. при обычных условиях взаимодействует со взрывом; в вакууме образуется мало изученный фосфид Р. RbP_5. Для Р. известны разнообразные производные фосфорных к-т; они повторяют весь ряд подобных соединений, характерный для ближайшего аналога Р.— калия. Р. при нагревании непосредственно взаимодействует с углеродом, однако карбид Р. Rb_2C_2 не является характерным для Р. соединением; Rb_2C_2 разлагается водой с образованием гидроокиси Р. и ацетилена. При нагревании Р. с элементарным кремнием в атмосфере аргона при 600° образуется силицид Р. RbSi. Силицид Р. очень чувствителен к влаге и при взаимодействии с водой и разб. к-тами разлагается со взрывом. Выше 300° Р. разрушает стекло, восстанавливая кремний из SiO_2 и силикатов. Р. образует сплавы с другими щелочными и щелочноземельными металлами, с Hg, Sb, Bi, Au; сплавы с тремя последними металлами обладают электронной эмиссией под действием света.

Р. бурно реагирует со всеми кислотами с выделением H_2 и образованием соответствующих солей. Из

солей Р. наиболее важны и изучены галогениды, сульфат, карбонат и нек-рые др.

Галогениды Р. RbHal (Hal=F, Cl, Br или J)— бесцветные вещества, кристаллизующиеся в кубич. гранецентрированной решетке типа NaCl; значения *a* (Å) : RbF 5,63; RbCl 6,5810; RbBr 6,889; RbJ 7,342. Все галогениды Р. характеризуются высокими темп-рами плавления (RbF 775°; RbCl 726°; RbBr 681°; RbJ 641°) и кипения (RbF 1408°; RbCl 1395°; RbBr 1340°; RbJ 1304°) и незначительной летучестью; их термич. свойства близки к свойствам соответствующих соединений калия. Галогениды Р. хорошо растворимы в воде; темп-рный коэфф. растворимости положительный. Растворимость (вес. %): RbCl 43,5 (0°); 47,7 (20°); 50,8 (40°); 53,6 (60°); 57,1 (90°); RbBr 52,0 (16°); RbJ 60,3 (17,4°). При кристаллизации из водных р-ров RbCl, RbBr и RbJ выделяются в виде безводных солей; RbF может быть получен как в виде кристаллогидратов $2RbF \cdot 3H_2O$ и $RbF \cdot 3H_2O$, так и кислых солей $RbF \cdot HF$, $RbF \cdot 2HF$ и $RbF \cdot 3HF$. Практич. интерес для первичного отделения от NaCl и KCl представляет хорошая растворимость RbCl в соляной к-те, даже концентрированной; растворимость RbCl в HCl при 25° (вес. %): 36,00 (6,24 вес. % HCl); 30,80 (8,83 вес. % HCl); 16,67 (21,17 вес. % HCl). Галогениды Р. получают из карбоната Р. или RbOH и соответствующих кислот; можно использовать реакции взаимодействия сульфата Р. с растворимыми галогенидами бария.

Галогениды Р. образуют двойные и типично комплексные соединения с галогенидами многих элементов. Из двойных солей особый интерес представляет рубидиевый карналлит $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, в форме к-рого Р. как изоморфная примесь встречается в обычном (калиевом) карналлите. Из комплексных галогенидов представляют интерес (см. ниже): гексахлороплатинат $Rb_2[PtCl_6]$, гексахлороплюмбат $Rb_2[PbCl_6]$ и гексагалогеностаннаты Р. $Rb_2[SnHal_6]$, где Hal — Cl, Br, J.

Сульфат Р. Rb_2SO_4 — бесцветное вещество, кристаллизующееся в ромбич. сингонии, $a = 7{,}801$ Å, $b = 5{,}965$ Å, $c = 10{,}416$ Å; при 645° претерпевает энантиотропное полиморфное превращение. Т. пл. 1074°, т. кип. 1708° (вычисл.); заметное испарение наблюдается лишь выше 1000°. Растворимость (вес. %): 26,7 (0°); 32,5 (20°); 36,9 (40°); 40,25 (60°); 42,85 (80°); 45,05 (100°); кристаллогидратов не образует. При действии H_2SO_4 на Rb_2SO_4 может быть получен гидросульфат $RbHSO_4$ — наиболее прочное среди аналогичных соединений др. щелочных элементов (начало разложения при 170—200°). Получается Rb_2SO_4 при взаимодействии RbOH или карбоната Р. с H_2SO_4.

Сульфат Р. образует многочисленные двойные соединения с сульфатами др. щелочных элементов и аммония, двухвалентных металлов, в том числе тяжелых, а также двойные соли типа квасцов — с сульфатами Al, In, Ga, V, Cr и Fe. Наибольший интерес представляют алюморубидиевые квасцы $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ как наименее растворимые; растворимость соединения (вес. %): 1,76 (0°); 2,53 (20°); 7,83 (50°); 19,0 (70°); 30,17 (80°). Алюмоквасцы Р.— аналоги калиевых и аммониевых алюмоквасцов (растворимость к-рых выше) и наименее растворимых цезиевых алюмоквасцов. Фракционированная кристаллизация алюмоквасцов, имеющих отличный температурный коэфф. растворимости, давно используется для отделения рубидия от K и Cs. Другой хорошо изученной группой двойных сульфатов являются шениты $Rb_2SO_4 \cdot Me^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ (Me^{II}—Mg, Cu, Co или Ni), к-рые по растворимости занимают промежуточное положение между Rb_2SO_4 и $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; при этом характерным для Cu-, Co- и Ni-шенитов является меньшая растворимость рубидиевых соединений по сравнению с калиевыми и цезиевыми. Шениты рассматривались как возможные исходные соединения для очистки солей Р. в процессах фракционированной кристаллизации, но не получили практич. значения.

Карбонат Р. Rb_2CO_3 — бесцветное очень гигроскопичное вещество; т. пл. 837°, при 900° начинает заметно диссоциировать. Растворимость в 100 *г* воды 69 *г* (20°), из водных р-ров кристаллизуется в виде $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$. При пропускании CO_2 в раствор Rb_2CO_3 образуется гидрокарбонат $RbHCO_3$, к-рый может быть выделен в виде $RbHCO_3 \cdot H_2O$, менее растворимого и устойчивого, чем средняя соль. Карбонат Р. может быть получен прокаливанием солей органич. к-т, выпариванием р-ра RbOH с $(NH_4)_2CO_3$ или на основе реакции между Rb_2SO_4 и $Ba(OH)_2$ в растворе с последующей карбонизацией; в последнем случае исходят из р-ра квасцов, осаждая предварительно $Al(OH)_3$ гидроокисью бария и удаляя избыток последней (после перевода Rb_2SO_4 в RbOH) током CO_2. Карбонат Р. служит основой для получения почти всех соединений Р., в т. ч. многочисленных солей неорганич. кислородсодержащих кислот, б. ч. весьма хорошо растворимых в воде (за исключением перхлората $RbClO_4$, периодата $RbJO_4$, бихромата $Rb_2Cr_2O_7$, перманганата $RbMnO_4$, перрената $RbReO_4$ и нек-рых др.) и солей органич. к-т. Нитрат Р. легко получается взаимодействием HNO_3 с карбонатом, гидроокисью или хлоридом Р.; это — бесцветное кристаллич. соединение, плавящееся при 313° и существующее в 4 модификациях (точки перехода: 164°, 219° и 291°); характерна его высокая растворимость в воде (вес. %): 16,3 (0°); 34,8 (20°); 71,5 (70°); 81,9 (100°). Нитрит Р. образуется при термич. разложении кислых нитратов $RbNO_3 \cdot HNO_3$ и $RbNO_3 \cdot 2HNO_3$, получающихся при кристаллизации из нитратных р-ров Р., содержащих избыток HNO_3.

Аналитическое определение. Качественно Р. обнаруживается по окрашиванию пламени горелки его летучими солями и по наиболее четко выраженной спектральной линии Р. 7800,2 Å. Для обнаружения Р. могут быть использованы и высокочувствительные микрокристаллоскопич. реакции образования характерных (иногда крупных и окрашенных) кристаллов труднорастворимых соединений Р., таких, как $RbClO_4$, $Rb_2[PtCl_6]$, $C_6H_2(NO_2)_3ORb$, $Rb_2AuPdCl_7$, $Rb_2[SnJ_6]$ и мн. др., обычно комплексных, солей тяжелых металлов. Однако образование аналогичных соединений характерно и для цезия и в большинстве случаев также для калия; поэтому идентификация Р. в присутствии близких по свойствам щелочных элементов химич. методами ненадежна.

Для количественного определения Р., присутствующего в анализируемых образцах в средних или макроконцентрациях, обычно используют весовые методы химич. анализа. Чаще всего осаждают Р. в виде труднорастворимых перхлората $RbClO_4$, хлороплатината $Rb_2[PtCl_6]$, тетрафенилбора $Rb[C_6H_5]_4B$ и ряда других соединений, к-рые и являются весовой формой для определяемого Р. Калий и цезий должны отсутствовать или быть предварительно отделены, что уже само по себе представляет сложную задачу. Отсутствие вполне селективных реагентов для Р. делает определение его химич. методами одной из труднейших проблем аналитич. химии. В последнее время большое значение приобрел пламенно-фотометрич. метод определения Р., позволяющий проводить анализ в присутствии калия и цезия; этот метод имеет преимущественное значение для определения микроконцентраций Р. в анализируемых объектах.

Получение. В силу рассеянности Р. в природе и отсутствия у него самостоятельных минералов рудная технология Р. не существует. Его предтехнологией является переработка карналлита на соединения

калия и магния или лепидолита — с целью извлечения из него лития. Рубидиевый (как и цезиевый) карналлит мало растворим в воде и, в отличие от природного калиевого карналлита, стабилен по отношению к воде, растворяясь в ней конгруентно, без отщепления KCl; эту особенность и используют при промышленной переработке природного карналлита, к-рый легко разлагается водой с выделением KCl, содержащего незначительные количества Р. (и цезия), и с образованием обогащенного Р. (и цезием) т. н. искусственного карналлита. Многократное разложение последнего позволяет получить продукты перекристаллизации (концентраты), обогащенные Р. (и цезием). После их растворения Р. из полученных растворов можно осадить в виде труднорастворимых комплексных соединений: гексахлоростанната $Rb_2[SnCl_6]$, кремнемолибдата $2Rb_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$, кремневольфрамата $2Rb_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$, фосфоромолибдата $Rb_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ или иных соединений. По полноте извлечения Р. хорошие результаты дает сочетание фракционированного разложения и кристаллизации карналлита с выделением тетраоксалата Р. $RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, имеющего незначительную растворимость в воде (1,99 вес. % при 21°) и при прокаливании легко переходящего в Rb_2CO_3. Возможно извлечение Р. и из отработанных электролитов магниевого произ-ва (основанного на использовании карналлита), в к-рых содержание Р. не превышает 0,2%. В данном случае Р. также может быть выделен, в конечном счете, в виде кремнемолибдата или иного нерастворимого комплексного соединения.

В основе методов извлечения Р. из лепидолита лежат те же принципы, что и в основе методов извлечения его из карналлита (после перекристаллизации и отделения $MgCl_2$), т. к. на выделение Р. поступает не рудный материал, а растворы, остающиеся после отделения лития (напр., маточные растворы после осаждения Li_2CO_3). Т. к. природа этих растворов определяется методами разложения лепидолита, то чаще всего выделение из них и дальнейшее концентрирование Р. осуществляется в виде алюмоквасцов.

При переработке любого рубидийсодержащего сырья выделенное первично соединение Р. содержит превосходящее количество соответствующего соединения калия и в десятки раз меньшее количество сопутствующего Р. цезия. Собственная технология Р. начинается с химич. обогащения рубидием смеси выделенных соединений трех близких по свойствам щелочных элементов, что равнозначно его концентрированию или разделению калия, Р. и цезия. В зависимости от природы исходного сырья, содержания Р. в концентрате, поступающем на обогащение, и требований к чистоте конечного продукта, на стадии химич. обогащения либо используют форму первичного выделения Р. или переходят к другому типу соединений. Для решения труднейшей технологич. задачи — разделения K, Rb и Cs — применяют трудоемкие процессы фракционированной перекристаллизации или осаждения труднорастворимых соединений Р. (и его аналогов) — алюмоквасцов, гексахлоростаннатов, гексахлороплюмбатов, тетраоксалатов, кремнемолибдатов, кремневольфраматов и фосфоромолибдатов. По растворимости соединения Р. в этих рядах занимают промежуточное положение между соединениями калия и цезия (наименее растворимы). Неизбежная изоморфная сокристаллизация Р. и его аналогов в указанных соединениях ограничивает возможности их использования. Для получения соединений Р. особой чистоты в последнее время показаны большие возможности полигалогенидов (анионгалоидатов), близких по свойствам щелочных элементов; в этой связи интересны такие соединения, как $Rb[J(BrCl)]$ и RbJ_3.

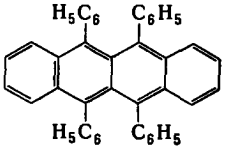
Металлич. Р. получают восстановлением галогенидов (обычно хлорида) Р. металлич. кальцием в вакууме (~0,001 *мм рт. ст.*) при 700—800°. В небольших количествах Р. получают восстановлением хромата Р. Rb_2CrO_4 порошком циркония при 850°, что удобно для внесения Р. в разрядные трубки, или медленным термич. разложением азида Р. RbN_3 в вакууме (0,1 *мм рт. ст.*) при 390—500°; этот метод позволяет получить наиболее чистый металлич. Р., пригодный для определения термодинамич. и физич. констант. Хранят металлич. Р. в парафиновом масле или в запаянных ампулах (из особого стекла), заполненных водородом.

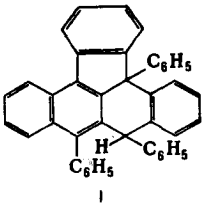
Применение. Основные области применения Р.: произ-во фотоэлементов, работающих в видимой области спектра; светящихся газосветных трубок, заполненных аргоном или неоном; сплавов, в к-рых Р. является газопоглотителем для удаления последних следов воздуха из вакуумных ламп и создания в них высокого вакуума. В небольшом количестве соединения Р. применяют в медицине. Широко обсуждаются возможности применения соединений Р. в катализе.

Лит.: Перельман Ф. М., Рубидий и цезий, М., 1960; Плющев В. Е., Шахно И. В., Усп. химии, 1957, 26, вып. 8, 944; Рубидий. Сб. переводов, под ред. Ф. М. Перельман, М., 1959 (Редкие металлы); Перельман Ф. М., Рубидий и цезий. Перечень освоенных и возможных областей применения, М., 1959; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 639—44; Основы металлургии, т. 3—Легкие металлы, М., 1963, гл. 7; Плющев В. Е. [и др.], ДАН СССР, 1962, 143, № 6, 1364; 1963, 148, № 3, 601; Филянд М. А., Семенова Е. И., Свойства редких элементов, 2 изд., М., 1964; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 24, Rubidium, B., 1937, Nachdruck, 1945; Mellor, v. 2, L.—N. Y.—Toronto, 1946; то же, v. 2, 1952; Pascal, t. 3, P., 1957; Ullmann, 3 Aufl., Bd 13, München.—B., 1963, S. 789—92; Kirk, v. 1, N. Y., 1947, p. 451; v. 11, N. Y., 1953, p. 946—49.

В. Е. Плющев.

РУБРЕН (1, 4, 9, 10-тетрафенил-2,3-бензоантрацен; 9, 10, 11, 12-тетрафенилнафтацен) $C_{42}H_{28}$, мол. в. 532,69 — красные кристаллы; т. пл. 334°; трудно растворим в бензоле, еще труднее в сероуглероде, пиридине, этиленбромиде, хлорбензоле, бромбензоле, очень плохо растворим в эфире и спирте; нерастворим в уксусной к-те; флуоресцирует в органич. растворителях, за исключением нитробензола, желтым светом; спектр поглощения Р. близок к спектру поглощения нафтацена; рентгенографич. анализом установлено, что фенильные кольца в Р. лежат не в одной плоскости с нафтаценовой системой колец. Окрашенный и обладающий желтой флуоресценцией раствор Р. в бензоле поглощает на свету кислород воздуха (1 моль кислорода на моль Р.), образуя бесцветный оксирубрен, хорошо кристаллизующийся с $^1/_2$ молекулы бензола; эта реакция обратима и при нагревании оксирубрен диссоциирует с эмиссией света на Р. и кислород. При действии 15%-ной HNO_3 или хромовой к-ты или перманганата Р. дает рубренмоноокисд; при окислении хромовой к-той образует также 1, 2-дибензоилбензол; Р. не изменяется при действии водорода в присутствии окиси платины; при восстановлении действием HJ и красным фосфором образует бесцветные кристаллы с т. пл. 180°; в р-ре хлороформа присоединяет 4 атома брома; при введении HJ в раствор Р. в бензоле происходит перегруппировка в псевдорубрен (I); перегруппировка в псевдорубрен происходит также под действием 98%-ной серной к-ты, HBr, HCl, фосфорной к-ты.





I

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt B, Amst.—L.—N. Y., 1956, p. 1487; Физер Л., Физер М., Органическая химия, пер. с англ., М., 1949, с. 710.

Л. С. Поваров.

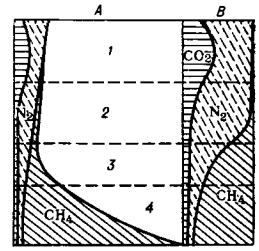
РУГГЛИ — ЦИГЛЕРА ПРИНЦИП РАЗБАВЛЕНИЯ — принцип получения *макроциклических соединений* методами циклизации. При циклизации конкурируют две реакции: внутримолекулярная — образование цикла, и межмолекулярная — поликонденсация или полимеризация. Последняя во всех случаях, кроме образования 5- и 6-членных циклов, термодинамически более выгодна. Однако возможность циклизации определяется не только термодинамич. факторами, но и относительными скоростями конкурирующих реакций. При высоком разбавлении ограничивается возможность межмолекулярной реакции, и внутримолекулярная делается более вероятной. Понижение концентрации исходного вещества, естественно, приводит к уменьшению скорости реакции, но межмолекулярная реакция при этом замедляется в большей степени, чем внутримолекулярная. Скорость мономолекулярной реакции пропорциональна концентрации исходного вещества ($v_1 = \kappa_1 \cdot C$), а скорость бимолекулярной — квадрату этой концентрации ($v_2 = \kappa_2 \cdot C^2$). Поэтому, если первая реакция при разбавлении замедляется, напр., в 10 раз, то вторая — в 100 раз. Когда высокое разбавление достигается просто увеличением объема растворителя, то замедление мономолекулярной реакции является кажущимся: в единицу времени во всем объеме растворителя образуется столько же циклич. молекул, что и в меньшем объеме соответственно более конц. р-ра; между тем количество продукта бимолекулярной реакции падает пропорционально не квадрату, а первой степени концентрации циклизуемого вещества. На практике, чтобы не увеличивать беспредельно объем реакционной смеси, циклизуемое вещество медленно вводят в умеренное количество растворителя, содержащего конденсирующий агент. Часто применяют т. наз. технику высокого разбавления: растворитель кипятят с обратным холодильником, используя конденсат для разбавления циклизуемого вещества, к-рое благодаря этому подается в реакционное пространство в очень разбавленном виде, что исключает возможность местного повышения концентрации. Т. о., вместо увеличения объема используют увеличение продолжительности процесса.

В любой химич. реакции, к-рая проводится длительное время, может наступить момент, когда в единицу времени в сферу реакции поступает столько же реагирующего вещества, сколько его выводится в результате реакции. При этом в растворе устанавливается определенная, т. наз. стационарная концентрация ($C_{стац.}$) реагирующего вещества. При высоком разбавлении стационарная концентрация определяет преимущественное направление процесса (образование макроциклич. соединения или высокомолекулярного соединения). Стационарная концентрация циклизуемого вещества зависит не только от скорости прибавления последнего и объема растворителя, но и от константы скорости реакции. Поэтому для циклизации различных веществ необходимы различные степени разбавления. Увеличение скорости реакции при повышении темп-ры должно приводить к уменьшению стационарной концентрации так же, как и применение более активного конденсирующего агента. Следовательно, циклизацию целесообразно проводить при максимально высокой темп-ре, предел к-рой определяется термич. устойчивостью исходных веществ или продуктов реакции. Выбор растворителя имеет существенное значение, т. к. его взаимодействие с циклизуемым веществом влияет на направление реакции, благоприятствуя либо «свернутым», либо «открытым» формам цепей. Удобная для циклизации форма цепи, естественно, позволяет уменьшить разбавление. «Неклассическое» напряжение образующегося цикла (см. *Напряжения теория*) затрудняет циклизацию, в связи с этим получение средних (8—12-членных) циклов требует обычно значительно большего разбавления, чем образование больших циклов.

Количество циклизуемого вещества, поступающего за единицу времени в единицу реакционного объема, определяется выражением: $m/v \cdot t \approx \kappa \cdot C_{стац.}$, где m — количество циклизуемого вещества, v — объем растворителя, t — продолжительность реакции.

Лит.: Ruggli P., Liebigs Ann. Chem., 1912, 392, 92; Ziegler K. [u. a.], там же, 1933, 504, 94; Ziegler K., в кн.: Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd 4, Tl 2, Stuttgart, 1955, S. 729; Прелог В., в кн.: Перспективы развития органической химии, пер. с англ. и нем., М., 1959, с. 77; Sicher J., в кн.: Progress in stereochemistry, v. 3, L., 1962; Гольдфарб Я. Л., Беленький Л. И., Усп. химии, 1960, 29, № 4, 470; Беленький Л. И., там же, 1964, 33, № 11, 1265. *Л. И. Беленький.*

РУДНИЧНЫЙ ГАЗ — горючий газ, выделяющийся в кам.-уг. шахтах, реже в шахтах каменной соли, металлорудных и серных рудниках (иногда под Р. г. понимают и негорючие газы, выделяющиеся в области месторождений полезных ископаемых). Химич. состав Р. г. изменяется с месторождением, глубиной и местом залегания. Для наиболее изученного кам.-уг. Р. г. содержание CH_4 растет с глубиной и доходит до 99,9 об. % при глубине 500 *м* и ниже, содержание CO_2 до 20—99% и падает с глубиной до 0%,— N_2 максимально на глубине ок. 300 *м*, доходя до 50% (иногда до 98%),— H_2 ничтожно, но иногда доходит до 20%. Кроме того, Р. г. содержит иногда следы этана, этилена, более тяжелых углеводородов, H_2S, He (радиоактивного происхождения) и др. инертные газы из воздуха. Р. г. из трещин соликамских карналлитов содержат 32% CH_4, 19% H_2, 49% N_2, из капилляров— 10% CH_4, 26% H_2, 11% $CO_2 + H_2$. Р. г.— бесцветный газ, обычно легче воздуха, с к-рым дает взрывчатые смеси (см. *Метан*, *Водород*, *Взрывоопасные вещества*), вызывающие взрывы и пожары в шахтах и на рудниках. Поэтому важную роль в технике безопасности играют рудничная вентиляция, взрывобезопасное оформление шахтерских ламп, осветительной арматуры, электрооборудования, правильный подбор взрывчатых веществ.



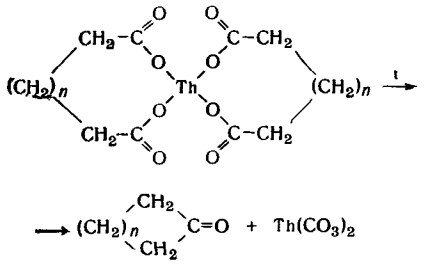
Общие закономерности в изменении состава газов угольных пластов с глубиной. *А* — в кубических метрах на 1 *т* угля; *В* — в объемных процентах; *1* — зона азотноуглекислых газов воздушно-химического генезиса; *2* — зона азотных газов воздушного генезиса; *3* — зона азотно-метановых газов метаморфического генезиса; *4* — зона метановых газов метаморфического генезиса.

Р. г. находится в пустотах, трещинах, капиллярах, порах полезных ископаемых и окружающих пустых пород под давлением, растущим с глубиной и доходящим до 100 и более *ат* (на глубине ок. 500 *м*). Горючие Р. г. являются результатом анаэробного метаморфизма органич. массы под влиянием микроорганизмов, тепла, давления, иногда радиации. Р. г. не ядовит, но снижает концентрацию O_2, что может повлечь за собой удушье. В целях повышения безопасности работ в шахтах и использования Р. г. как промышленного и бытового горючего, а также сырья для химич. произ-в начали широко применять каптаж кам.-уг. месторождений. Р. г. иногда ошибочно называют гремучим газом; в действительности же гремучий газ — смеси Р. г. с воздухом.

Лит.: Лидин Г. Д., Эттингер И. Л., Природа, 1949, № 4, 11; Сотиров В. Г., Руднична атмосфера, София, 1960; Древновская М. В., Шахтные газоопределители, М., 1958. *М. И. Розенгарт.*

РУЖИЧКИ РЕАКЦИЯ — получение многозвенных циклич. кетонов путем пиролитич. разложения

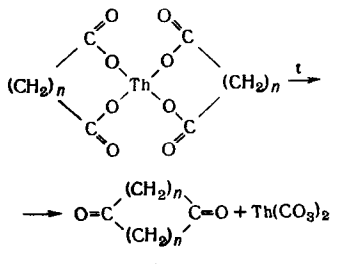
при 350—400° в вакууме ториевых, иттриевых или цериевых солей алифатич. α, ω-дикарбоновых к-т:



До открытия Р. р. был известен способ получения циклич. 5-, 6-, 7-членных кетонов при сухой перегонке кальциевых или бариевых солей соответствующих двухосновных карбоновых к-т. Образование циклооктанона и др. высших кетонов по этому методу протекает с большими осложнениями. Выходы кетонов при сухой перегонке солей двухосновных карбоновых к-т с различными катионами приведены ниже.

Кислота	Выход кетона из соли, %				
	Ca	Th	Ce	Zr	Pb
Адипиновая	45	15	—	—	35
Пимелиновая	40—50	70	—	—	—
Корковая	35	50	45	—	2—3
Азелаиновая	5	20	10	2	2

При сухой перегонке ториевых солей двухосновных карбоновых к-т наряду с монокетонами образуется и нек-рое количество циклич. дикетонов:



Так из азелаиновой к-ты был получен дикетон с 16 атомами углерода в цикле, из себациновой — с 18 атомами (до 34-членного циклич. кетона).

Р. р. открыта в 1926 и использована для синтеза и изучения свойств ранее неизвестных высших циклоалканов и их производных. В последующие годы появились новые методы синтеза, позволяющие получать искомые соединения с лучшими выходами.

Э. Е. Нифантьев.

РУТЕНИЙ (Ruthenium) Ru — химич. элемент VIII гр. периодич. системы Менделеева, принадлежит к платиновым металлам; п. н. 44, ат. в. 101,07. Природный Р. содержит 7 стабильных изотопов с массовыми числами 96, 98—102 и 104, из к-рых наиболее распространен Ru^{102} (31,61%). При делении U образуются радиоактивные изотопы Ru^{103} ($T_{1/2}$ = 39,8 дня) и Ru^{106} ($T_{1/2}$ = 1 год). Выделение Р. из р-ров после переработки урановых стержней является одной из важных технологич. проблем радиохимии и осуществляется экстракционным разделением и отгонкой летучего окисла RuO_4. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов атомом Р. 2,56 ± 0,12 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома Р. $4d^75s^1$. Энергии ионизации (в *эв*): $Ru^0 \rightarrow Ru^+ \rightarrow Ru^{2+} \rightarrow Ru^{3+}$ соответственно равны 7,364; 16,76; 28,46. Р. был открыт в 1844 К. К. Клаусом и назван в честь России.

Содержание Р. в земной коре $5 \cdot 10^{-7}$ вес. %; встречается вместе с другими *платиновыми металлами*. До 20% Р. содержится в осмистом иридии уральских месторождений; к другим минералам, содержащим Р., относятся: рутениевый невьянскит (4,7—19% Ru), рутениевый сысертскит (10,2—18,3% Ru), осмит (5,5% Ru), ауросмирид (3,5% Ru) (см. *Иридий*, *Осмий*). Редкий минерал лаурит RuS_2 встречается в платиноносных россыпях на о-ве Борнео и в Южной Африке; это железно-черные кристаллы с металлич. блеском; кубич. решетка, a = 5,60 Å, плотн. 6,23.

Физические и химические свойства. Р. — серебристо-белый, похожий на платину металл, тугоплавкий и очень твердый даже при высоких темп-рах. Для него известны аморфное (скрытокристаллическое) и кристаллич. состояния. Аморфный Р. — черный порошок, образуется при восстановлении металла из р-ров. После перекристаллизации аморфного Р. из расплава с 5—6-кратным количеством Sn и обработки плава хлористым водородом получают светло-серые кристаллы кубич. формы. Кристаллич. решетка гексагональная с плотнейшей упаковкой, a = 2,7057 Å, c = =4,2815 Å. На основании измерений уд. теплоемкости и термич. коэфф. сопротивления было установлено существование 4 полиморфных модификаций Р. и определены темп-ры фазовых переходов: $\alpha \rightarrow \beta$, 1035°; $\beta \rightarrow \gamma$, 1190°; $\gamma \rightarrow \delta$, 1500°. Атомный радиус Ru 1,338 Å; ионные радиусы Ru^{2+} 0,85 Å; Ru^{3+} 0,77 Å; Ru^{4+} 0,71 Å. Плотн. 12,4 (20°). Т. пл. 2250°; т. кип. 4900° (вероятно); теплота плавления 46 *кал/г*; теплота испарения (при т. пл.) 1460 *кал/г*; давление пара $9{,}8 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* Уд. теплоемкость 0,057 *кал/г·град* (0°); термич. коэфф. линейного расширения $9{,}1 \cdot 10^{-6}$ (20°). Уд. электросопротивление 7,16—7,6 *мком·см* (0°); термич. коэфф. электросопротивления $44{,}9 \cdot 10^{-4}$ (0—100°). Р. парамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $0{,}426 \cdot 10^{-6}$ (20°). Механич. свойства Р. (при комнатной темп-ре): модуль нормальной упругости 47 200 *кГ/мм²*; твердость по Бринеллю (отожженного) 220 *кГ/мм²*.

Р. напоминает Os по большому числу проявляемых валентностей — от 0 до 8. Наиболее характерные валентности 3, 4, 8. При переходе от Р. к Os становятся все более устойчивыми высшие валентные состояния. Р. очень стоек к корродирующим агентам. Компактный металл даже при нагревании не растворяется в кислотах (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4, HF) и в смесях кислот (HCl + HNO_3), однако в мелкодисперсном состоянии при нагревании в присутствии окислителей он взаимодействует с H_2SO_4 (в присутствии $NaBrO_3$) или $HClO_4$. Р. растворяется в р-рах гипохлоритов. При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей ($NaNO_3$, $NaClO_4$) или с перекисями натрия или бария Р. превращается в растворимые в воде рутенаты и перрутенаты Me_2RuO_4 и $MeRuO_4$ (где Me — Na, K). Подобно родию и иридию, Р. может быть переведен в растворимый в воде комплексный хлорид путем хлорирования в смеси с NaCl при нагревании. Фтор также реагирует с Р. Растворы KCN и $HgCl_2$ корродируют Р. при 100°. По поведению при нагревании на воздухе Р. больше напоминает Ir, чем Os, т. к. медленно окисляется выше 450°, давая почти нелетучую RuO_2. Кислородные соединения известны для Ru (IV) и Ru (VIII) — RuO_2 и RuO_4. Соединение Ru (III) с кислородом существует лишь в гидратированной форме. Другие окислы мало изучены и их существование не подтверждено с достаточной достоверностью.

Двуокись RuO_2 получают нагреванием мелкораздробленного металлич. Р. при 100° в токе кислорода, прокаливанием на воздухе осажденного сероводородом RuS_2, нагреванием чистого $RuCl_3$ в токе O_2 при 600—700°, разложением $(NH_4)_2RuO_4$ при досту-

пе воздуха и др. способами. RuO_2 — черно-серый порошок с металлич. блеском, плотн. 7,0; при нагревании в вакууме до 958° переходит в синюю кристаллич. форму, изоморфную двуокисям Os, Ir, Sn, Ti. Термич. диссоциация начинается при 930—950°. Гидратированная $RuO_2 \cdot nH_2O$ растворяется в HCl, H_2SO_4; прокаленная двуокись нерастворима в кислотах и может быть переведена в раствор лишь сплавлением со щелочами и окислителями; легко восстанавливается при нагревании в контакте с H_2 и CO.

Четырехокись RuO_4 образуется при нагревании тонкоизмельченного Р. с O_2 при 700° или с NO_2 при 275°. Наиболее распространенные способы получения RuO_4 состоят в отгонке четырехокиси из щелочных р-ров рутенатов путем их окисления током хлора, либо в ее отгонке с помощью тока воздуха или CO_2 из сернокислых р-ров в присутствии окислителей ($KMnO_4$, $NaBrO_3$) или, кроме того, из р-ров, полученных разложением щелочных плавов соответствующими кислотами. Четырехокись известна в двух формах (их существование иногда подвергается сомнению): а) золотисто-желтые кристаллы, плавящиеся при 25—25,5°, возгоняющиеся при 27°; вещество реакционноспособно, хорошо растворяется в воде с разложением до соединений низших валентностей, обычно получается при окислении Р. и его соединений; б) коричневое вещество, плавящееся при 27°, образуется из первой формы при нагревании сухих кристаллов в закрытом пространстве до 80—85°; при 40° сублимирует с переходом в желтую форму. Плотн. RuO_4 в кристаллич. форме вследствие летучести не определена, плотн. в расплаве 3,28 (21°). Растворимость в H_2O (*г/л*): 17,12 (0°); 20,33 (20°). Четырехокись Р. обладает запахом конц. озона; она так же летуча и ядовита, как OsO_4, и, кроме того, может взрываться, особенно в контакте с органич. веществами, восстанавливаясь до RuO_2. Поэтому при хранении рекомендуется адсорбировать ее на Al_2O_3. При растворении в щелочах RuO_4 образует рутениаты $Me_2[RuO_4]$; при действии на нее хлористого водорода при 110° получается $RuCl_3$. Гидроокись $Ru(OH)_3 \cdot nH_2O$ — коричневое нерастворимое в воде вещество. Получается при действии щелочей на водный р-р хлорида Ru (III); всегда содержит адсорбированные щелочи, на воздухе легко окисляется.

Из галогенидов Р. наиболее широко известны производные Ru (III). Общее для них свойство — склонность к реакциям присоединения с образованием, напр., яркоокрашенных $RuГ_3 \cdot 7NH_3$, где Г — Cl, Br. Известны галогениды и для других валентных состояний Р. О комплексных галогенидах, обычно используемых в аналитич. и технологич. практике, образующихся в водных р-рах в присутствии галогеноводородных кислот, см. *Рутения комплексные соединения*. Пентафторид RuF_5 — единственный двойной фторид Р., получается из элементов при 300°. RuF_5 — темно-зеленое вещество, очень гигроскопичное, дымит на воздухе, быстро разлагается даже над P_2O_5 в вакууме. Т. пл. 101°, т. кип. 270—275° при 1 *атм*. При растворении в воде разлагается на HF и RuO_4. Темно-коричневый дихлорид $RuCl_2$, нерастворимый в воде, кислотах, щелочах и абс. спирте, получают сухим хлорированием Р. в присутствии CO (в чистом виде не выделен), а также электролизом или восстановлением амальгамами растворов хлоридов Ru(III)— в этом случае образуется голубой р-р, содержащий Ru(II). Трихлорид $RuCl_3$—черные кристаллы; получается из элементов при 450° в присутствии небольшого количества CO. $RuCl_3$ растворяется в воде с образованием красноватых р-ров; при нагревании гидролизуется с выделением $Ru(OH)_3$. Тетрахлорид $RuCl_4 \cdot 5H_2O$ — красные очень гигроскопичные кристаллы, получающиеся при нагревании солянокислого р-ра RuO_2 в токе хлора и выпаривании над P_2O_5. Тетрахлорид отдает воду при нагревании выше 100° в токе Cl_2, в воде хорошо растворим и легко гидролизуется. Трибромид $RuBr_3$ — темные гигроскопичные кристаллы, выделяющиеся при испарении раствора $Ru(OH)_3$ в HBr. Водный р-р $RuBr_3$ легко гидролизуется, при добавлении избытка бромидов щелочных металлов образуются пентаброморутениаты Ru(III) $Me_2[RuBr_5 \cdot H_2O]$. Трииодид RuJ_3— черное нерастворимое вещество, легко разлагающееся с выделением J_2. Получается при добавлении р-ров иодидов к р-ру хлоридов Ru (III) или Ru (IV), а также при взаимодействии RuO_4 с HJ. Для Ru (VI) характерно образование оксигалогенидов. Так, хлористый рутенил RuO_2Cl_2 получается взаимодействием RuO_4 и HCl в CH_3OH.

Дисульфид RuS_2 — серые кристаллы; встречается в природе в виде минерала лаурита. Получается из элементов при 1000°, нагреванием $RuCl_3$ с S при 400°, действием H_2S на сухой $RuCl_3$. Из раствора хлоридов Ru (III) при действии H_2S выделяется смесь сульфидов неопределенного состава. Известны также диселенид $RuSe_2$ и дителлурид $RuTe_2$, очень похожие на RuS_2. Р. дает соединения с фосфором (выше 650° образуется RuP_2), а также с Si, Ti, Zr, Sn и др. элементами. Как и для других платиновых металлов, для Р. характерно образование карбонилов, карбонилгалогенидов и нитрозилгалогенидов. Пентакарбонил $Ru(CO)_5$ образуется при нагревании тонкоизмельченного Р. с CO при 180° и 200 *атм* или при действии CO на RuJ_3 при 170° и 1 *атм*. Это — жидкость, замерзающая при —22° с образованием бесцветных кристаллов, хорошо растворяется в органич. растворителях, но не растворяется в воде. $Ru(CO)_5$ легко отщепляет CO при стоянии на свету или при нагревании на воздухе до 50° с образованием эннеакарбонила $Ru_2(CO)_9$. Последний — желто-зеленые кристаллы, похожие на $Fe_2(CO)_9$; разлагается при 150°, возгоняется в токе CO_2; с иодом дает $Ru(CO)_2J_2$. Известен также карбонил состава $[Ru(CO)_4]_n$. Р. образует два типа карбонилгалогенидов: $Ru(CO)Г$ и $Ru(CO)_2Г_2$.

Действием CO на $RuBr_3$ при 180° и 350 *атм* получают Ru(CO)Br — бесцветные кристаллы, разлагающиеся при 200° на $Ru(CO)_2Br_2$ и Ru. Нагреванием $RuCl_3$ с CO при 210° получают $Ru(CO)_2Cl_2$ — желтое летучее вещество. $Ru(CO)_2Br_2$ — бледно-оранжевое вещество, похожее на $Ru(CO)_2Cl_2$, образуется при нагревании $RuBr_3$ с CO при 280° и при разложении Ru(CO)Br. Действием CO на RuJ_3 при 250° получают $Ru(CO)_2J_2$, аналогичный предыдущим соединениям.

При действии NO на соответствующие карбонилгалогениды при 180—230° в течение 40 час. образуются нерастворимые темные порошки $Ru(NO)Br_2$ и $Ru(NO)J_2$. Нагреванием р-ра хлоридов Ru (III) с избытком HNO_3, выпариванием и добавлением небольшого количества HCl получают $Ru(NO)Cl_3 \cdot 5H_2O$ — моноклинные кристаллы, красные в проходящем свете, черные — в отраженном, легко растворимые в воде с образованием малинового р-ра. С хлоридами щелочных металлов $Ru(NO)Cl_3 \cdot 5H_2O$ образует комплексы $Me_2[Ru(NO)Cl_5]$. Известны $Ru(NO)Br_3 \cdot 5H_2O$, $Ru(NO)J_3$(см. *Рутения комплексные соединения*). Сульфаты Р. мало изучены. Состав соединений, выделенных в твердую фазу из растворов, в к-рых предполагается существование простых или комплексных сульфатов, с достоверностью не установлен. Красно-коричневые р-ры сульфатов образуются при растворении гидрата окиси Ru(IV) в серной к-те, при окислении сульфида Ru азотной к-той. При восстановлении RuO_4 в серной к-те различными восстановителями (SO_2, Fe^{2+}) образуются зеленые р-ры сульфата Ru(VI). После удаления избытка серной к-ты остается

красно-коричневое вещество состава $RuO(SO_4)_2$. Существует также нитрат $Ru(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Аналитическое определение. Качественные реакции на Р. основаны на появлении яркой окраски в растворах, содержащих даже микроколичества Р. Основные из них: 1) H_2S восстанавливает Р. в растворах до 2-валентного состояния с появлением лазурно-голубой окраски; 2) $(NH_4)_2S$ в присутствии $NaNO_2$ с соединениями Р. дает красную окраску; 3) наиболее характерная реакция, с помощью к-рой можно обнаружить 1 *г* Р. в 100 000 *г* H_2O,— образование в аммиачном р-ре соединений с $Na_2S_2O_3$, окрашенных в цвета от розового до гвоздично-красного; 4) тиомочевина дает с Ru(III) зеленовато-голубое окрашивание, чувствительность реакции 3 *мг* в 1 *л* H_2O.

Разработаны многочисленные количественные методы определения Р.: весовые, при к-рых осаждаемыми формами являются гидроокись, сульфид, соединение с тионалидом, с последующим прокаливанием их до окиси и восстановлением до металла; колориметрич. и спектрофотометрич. методы — определение в виде рутениатов и перрутениатов, а также соединений Р. с многочисленными органич. реагентами: органич. аминами, нитрозо- и аминонафтолами, сульфокислотами, производными тиомочевины и др.; потенциометрич., полярографич., спектральный, рентгеноспектральный и радиохимич. методы. В ходе анализа Р. отделяют от сопутствующих ему других платиновых металлов путем его отгонки из анализируемого раствора в виде летучей RuO_4, к-рую улавливают соляной к-той, содержащей восстановители.

Получение. Источники получения Р. — полупродукты переработки платиновых металлов, а также рутенистые остатки от переработки шламов никелевого произ-ва. Для отделения от других платиновых металлов применяется возгонка летучей RuO_4 с улавливанием ее в растворе HCl, содержащем CH_3OH, а также осаждение комплексной соли Р. Запатентован метод экстракции Р. в сернокислом р-ре после его анодного окисления с применением в качестве экстрагента $C_2H_2Cl_4$ и CCl_4 (CBr_4) с реэкстракцией разб. HCl. Отделение осмия от Р. основано на способности первого окисляться до OsO_4 азотной к-той или H_2O_2. Р. не окисляется этими соединениями до RuO_4.

Применение. Основным свойством сплавов Р., используемым в технике, является их твердость и устойчивость к износу. Из сплавов Р. с Os изготовляют наконечники перьев и немагнитные детали приборов; из сплавов Р. с платиновыми металлами, Ni, Co, Mo, W, B, Ag — провода, контакты, электроды, нити для ламп, ювелирные изделия, лабораторную посуду. Рутениевые катализаторы используются в синтезе углеводородов с длинными цепями; платиновый катализатор с 5% Ru на Al_2O_3 рекомендован для гидрогенизации; показано, что при этом происходит только восстановление карбонильной группы в алифатич. альдегидах и кетонах и не затрагивается даже кратная связь. Р. применяется для изготовления краски для фарфора; как добавка, активирующая люминофоры. Соли $Me_2[RuCl_6]$ повышают чувствительность фотографич. эмульсий и стабилизируют раствор $AgNO_3$ в тропич. условиях.

Лит.: Звягинцев О. Е., Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, 3 изд., М., 1945; Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, М., 1958; Минералы. Справочник, т. 1, М., 1960; Рутений и осмий. Библиографический указатель лит-ры (1804—1960), М., 1962; Автократова Т. Д., Аналитическая химия рутения, М., 1962; Kirk, v. 10, N. Y., 1953, p. 819—41; v. 3, N. Y., 1949, p. 220; Mellor, v. 15, L., 1947; Pascal, v. 19, P., 1958; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 469—510; Handbook of chemistry, ed. N. A. Lange, 10 ed., N. Y.—[a. o.], 1961.

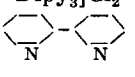
Т. Н. Леонова.

РУТЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Рутений является одним из наиболее характерных металлов-комплексообразователей. Он образует комплексные соединения, гл. обр. в 2-, 3- и 4-валентном состояниях. Соединения Ru (II) образуются только в присутствии восстановителей. При действии на соединения Ru (II) окислителей образуются комплексы Ru (III). Напр., $[Ru\ Dipy_3]^{2+}$ более устойчивый, чем $[Ru\ Dipy_3]^{3+}$, под действием солей Ce (IV) переходит в $[Ru\ Dipy_3]^{3+}$. Соединения, содержащие Ru высокой степени окисления, получаются при действии более сильных окислителей. Напр., при фторировании $K_2[RuCl_6]$ образуется K_2RuF_8. Координационное число Ru (II), Ru (III) и Ru (IV) равно 6. Описаны нек-рые соединения 2-валентного Ru, в к-рых формально координационное число центрального иона равно 4, напр. $[Ru(CO)_2J_2]$, однако более детальные исследования подтверждают полимерное строение этих соединений. В нек-рых комплексах предполагается образование 6-валентного Ru с координационным числом 8 (напр., в соединении K_2RuF_8) или 6 (напр., в соединении $Cs_2[RuO_2Cl_4]$). Наконец, известно несколько производных 5-валентного Ru с координационным числом 6, напр. $K[RuF_6]$. Многие Р. к. с. недостаточно охарактеризованы с точки зрения их строения.

Рутений образует следующие типы комплексов.

1. Комплексы, содержащие во внутренней сфере молекулы органич. или неорганич. соединений, в состав к-рых входят атомы со свободной электронной парой. Ru (VI), Ru (V), Ru (IV) не образуют соединений этого типа.

2. Гексамины: $[Ru^{III}(NH_3)_6]Cl_3$; $[Ru^{II}\ Dipy_3]Cl_2$

где Dipy 

3. Пентамины: $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl]Cl_2$;
$[Ru^{III}(NH_3)_5OH]S_2O_6$.

Для Ru (II) подобные комплексы не описаны.

4. Тетрамины: $[Ru^{III}(NH_3)_4Cl_2]SO_4H$;
$[Ru^{II}(NH_3)_4(SO_3H)_2]$.

5. Триамины: $[Ru^{III}(AsR_3)_3Cl_3]$, где R обознач. CH_3;
$[Ru^{III}(H_2O)_3Cl]_3$

Сведения о комплексных триаминах Ru (II), по-видимому, отсутствуют.

6. Диамины: $Na_4[Ru^{III}(NH_3)_2(SO_3)_2(SO_3H)_2]$.

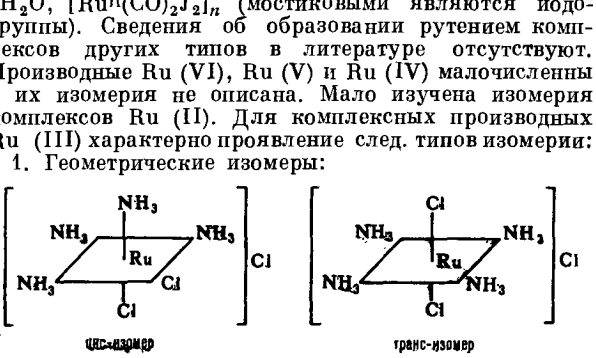
7. Соединения типа моноаминов — $K_2[Ru^{III}H_2OCl_5]$; для Ru (II) они не описаны.

8. Ацидокомплексы известны для всех возможных валентных состояний Ru. Сюда относятся: $K_2Ru^{VI}F_8$, $KRu^{V}F_6$, $K_2[Ru^{IV}F_6]$, $K_2[Ru^{IV}Cl_6]$, $Na_3[Ru^{III}Cl_6]$. В солянокислых р-рах, к-рые обычно используются в аналитич. и технологич. практике, Ru может находиться в форме следующих комплексных ионов или их продуктов гидролиза: $[RuCl_6]^{2-}$, $[RuOHCl_5]^{2-}$ (или $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$), $[RuH_2OCl_5]^{2-}$. Ион $[RuCl_6]^{2-}$ в р-рах, не содержащих избыток окислителя, неустойчив и постепенно разлагается с образованием комплексного хлорида Ru (III) и Cl_2.

9. Внутрикомплексные соединения известны только для Ru (III).

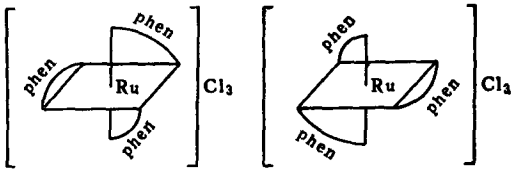
10. Многоядерные комплексы: $K_4[Ru^{IV}Cl_5ORu^{IV}Cl_5] \cdot H_2O$, $[Ru^{II}(CO)_2J_2]_n$ (мостиковыми являются иодогруппы). Сведения об образовании рутением комплексов других типов в литературе отсутствуют. Производные Ru (VI), Ru (V) и Ru (IV) малочисленны и их изомерия не описана. Мало изучена изомерия комплексов Ru (II). Для комплексных производных Ru (III) характерно проявление след. типов изомерии:

1. Геометрические изомеры:



цис-изомер транс-изомер

2. Оптические изомеры:



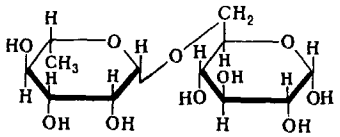
3. Гидратные изомеры:

$[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ и $[Ru(H_2O)_2Cl_2]ClH_2O$

По сравнению с платиновыми комплексами, однотипные соединения Ru более легко подвергаются гидролизу в растворе. Бромосоединения Ru (IV), напр. $K_2[RuBr_6]$, гидролизуются в меньшей степени, чем хлорокомплексы, напр. $K_2[RuCl_6]$. *Н. Н. Желиговская.*

РУТИН — см. *Витамин Р.*

РУТИНОЗА (6-0-β-L-рамнопиранозил-D-глюкоза) — восстанавливающий олигосахарид, построенный из остатков L-рамнозы и D-глюкозы. Р.— бесцветные кристаллы, т. пл. 189—192° (с разл.); $[\alpha]_D = +32{,}2° \rightarrow -0{,}8°$ (равновесная система в воде); очень гигроскопична, кристаллизуется из смеси этилового спирта и эфира. Р. дает реакции восстанавливающих олигосахаридов, стойка к щелочам, гидролизуется кислотами. Р. встречается в природе в виде гликозидов рутина (см. *Витамин Р*, *Гликозиды*) и др. Получают Р. действием на эти гликозиды фермента рамнодиастазы; синтетически получена в виде гепта-О-ацетилрутинозы.



Лит.: Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd 6, B., 1958. См. также при статье *Витамин Р.* *Л. И. Линевич.*

РЫЖИКОВОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ — последовательность расположения металлов по величине их электродных потенциалов в р-рах электролитов, от щелочных металлов с самыми отрицательными значениями электродных потенциалов до т. н. благородных металлов с положительными потенциалами. Обычно в Р. н., кроме металлов, для сравнения включается и водород. Место расположения каждого металла в Р. н. является несколько условным, т. к. величина *электродного потенциала* зависит от состава р-ра, в к-рый погружен металл, и, в частности, от концентрации или *активности* ионов данного металла в р-ре. Обычно сравнивают *нормальные потенциалы*, устанавливающиеся в р-ре, с активностью ионов данного металла, равной единице. В таблице приведен Р. н. металлов и указаны величины их нормальных потенциалов.

В настоящее время не ограничиваются рассмотрением Р. н. только металлов, а включают в таблицы электродных потенциалов обычно и неметаллы (см. *Нормальный потенциал*). В неводных р-рах электродные потенциалы отличаются от значений в водных р-рах. Тем не менее в ряде случаев (напр., в спиртовых р-рах) последовательность металлов в Р. н. сильно не нарушается.

Исторически понятием «Р. н.» стремились охарактеризовать способность одних металлов вытеснять из р-ра другие металлы, стоящие ниже в Р. н., т. е.

Металл	Электродная реакция	Нормальный электродный потенциал, *в* *
Литий	$Li \rightleftarrows Li^+ + e$	−3,01
Калий	$K \rightleftarrows K^+ + e$	−2,92
Кальций	$Ca \rightleftarrows Ca^{2+} + 2e$	−2,84
Натрий	$Na \rightleftarrows Na^+ + e$	−2,713
Магний	$Mg \rightleftarrows Mg^{2+} + 2e$	−2,38
Алюминий	$Al \rightleftarrows Al^{3+} + 3e$	−1,66
Марганец	$Mn \rightleftarrows Mn^{2+} + 2e$	−1,05
Цинк	$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$	−0,763
Хром	$Cr \rightleftarrows Cr^{3+} + 3e$	−0,71
Железо	$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$	−0,440
Кадмий	$Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e$	−0,402
Никель	$Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2e$	−0,23
Олово	$Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e$	−0,140
Свинец	$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e$	−0,126
Водород	$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$	0,000
Медь	$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$	+0,34
Ртуть	$Hg \rightleftarrows Hg^{2+} + 2e$	0,854
Золото	$Au \rightleftarrows Au^{3+} + 3e$	1,42

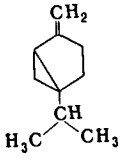
* Значения потенциалов приведены по отношению к нормальному водородному электроду. В США применяется обратная система знаков потенциала: щелочные металлы — положительные, благородные — отрицательные.

имеющие более положительный потенциал. Так, напр., при погружении в р-р медной соли цинковой пластины на ней осаждается из раствора металлич. медь за счет одновременного перехода эквивалентного количества цинка в раствор. Щелочные металлы, цинк и другие металлы, стоящие выше водорода в Р. н., выделяют из водных р-ров водород. Близко с этим связано другое свойство металлов, заключающееся в том, что при контактировании двух металлов в растворе первым растворяется (корродирует) металл, стоящий выше в Р. н., и лишь после его полного растворения начинается растворение второго, более положительного металла. Это свойство находит широкое применение в т. н. катодной *защите металлов* от коррозии, напр. в защите железа путем контакта его с цинком или магнием. Современное понятие «Р. н.» имеет несколько другой смысл. В таблицу включены отдельные металлы, не обладающие упомянутыми свойствами. Так, напр., металлич. магний не вытесняет цинка из р-ра цинковой соли, хотя его нормальный электродный потенциал на 1,607 *в* отрицательнее, чем у цинка. Это связано с тем, что по величине нормального потенциала можно судить лишь о принципиальной (термодинамической) возможности растворения или осаждения того или другого металла. Вопрос о практич. возможности протекания этих процессов с измеримой скоростью связан с другими, кинетич. причинами. Фактич. значение электродного потенциала часто зависит от ряда побочных причин и может заметно отличаться от термодинамич. значения электродного потенциала. Таким образом, Р. н. характеризует не столько способность металлов к взаимному их вытеснению из раствора, сколько общие термодинамич. свойства металлов.

Лит.: Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, пер. с англ., М., 1954; Глесстон С., Введение в электрохимию, пер. с англ., М., 1951.

С

САБИНЕН [1-изопропил-4-метиленбицикло- (0, 1, 3)-гексан] $C_{10}H_{16}$, мол. в. 136,24 — изомер туйенов.



d-С.: т. кип. 163—165°; d^{20} 0,842; n_D^{20} 1,465; $[\alpha]_D=+80,17°$; *l*-С.: т. кип. 161—163°/705 *мм*; d_{30}^{30} 0,8407; n_D^{30} 1,465. При окислении $KMnO_4$ образует последовательно С.-гликоль (т. пл. 54°), сабиновую к-ту (*d*- и *l*-формы, т. пл. 57°, *d,l*-форма, т. пл. 84—85°); Na-соль ее трудно растворима в воде, служит для очистки и идентификации С., и, наконец, сабинакетон (т. пл. 17°). При гидрировании над Pt С. образует туйан, а над Pd — 1,2-диметил-3-изопропилциклопентан. При действии кислот трехчленное кольцо С. раскрывается с образованием производных *n*-ментана. С. широко распространен в природе в различных эфирных маслах (майорановом, кардамонном, казачьего можжевельника, гималайского кипариса и др.). Выделяются С. фракционной перегонкой головных фракций масел.

Лит. см. при статье *Терпены*. *И. И. Бардышев.*

САЖА — твердый тонкодисперсный углеродный продукт неполного сгорания или термич. разложения углеводородов. Помимо углерода, в состав С. входит водород (0,3—0,8%), кислород (до 10% у специальных сортов «окисленной» С. для красок) и минеральные примеси (0,05—0,5%). Кислород хемосорбирован на поверхности С. По мере заполнения поверхности кислородом pH водной вытяжки С. понижается от 7—9 обычной печной С. до 2,6—4,8 у канальной и спец. «окисленной» С. Частицы С. имеют сферич. форму и состоят из мельчайших кристаллитов, по строению сходных с графитом, но беспорядочно расположенных друг относительно друга. В зависимости от плотности упаковки кристаллитов плотность различных типов С. составляет от 1,80 до 1,95 *г/см*³. Кажущаяся плотность (насыпной вес) С. в неуплотненном состоянии изменяется от 25—35 *г/л* у наиболее тонкодисперсных сортов до 400 *г/л* у термич. С. Сажа полидисперсна; средний диаметр ее частиц составляет (*ммк*): у специальной канальной (для лаков и красок) 10—15; у канальной для резины 30—35; у активной печной 23—40, у полуактивной печной 60—200 и у термической 250—350. Геометрическая (без учета неровностей и пористости поверхности) уд. поверхность у тех же типов С. соответственно составляет 200—300, 80—100, 70—130, 15—50 и 8—12 *м²/г*.

Отдельные частички С. связаны между собой в цепочки жестко сросшихся частиц. Степень развития цепочек характеризует «структурность» С., определяемую «масляным числом» — количеством льняного масла или дибутилфталата, поглощаемого 1 *г* сажи. Структурность является важной характеристикой С. и изменяется от 0,6 *мл/г* у печной газовой С. до 1,3—1,6 у специальной С. для электропроводных резин.

Поверхность частиц С. обычно гладкая; исключение составляют канальная С. и нек-рые сорта «окисленной» С. для красок, имеющие шероховатую или пористую поверхность. Химически и энергетически поверхность С. очень неоднородна: наряду с участками малой активности имеются участки высокой реакционной способности и участки, способные сильно адсорбировать каучуки, масла и др. вещества. Эти свойства С. определяют ее роль в процессах окисления — восстановления, а также при вулканизации, старении и утомлении резины. Ими же определяется ценное свойство саж повышать механич. характеристики резин (усиление).

С. весьма стойка к действию щелочей, к-т и др. химич. реагентов, нерастворима в маслах и различных органич. растворителях, отличается высокой стабильностью, малой чувствительностью к действию света, кислорода воздуха, высоких и низких темп-р. С. сильно поглощает свет не только в видимой, но и в УФ- и ИК-частях спектра. Из-за малого насыпного веса С. имеет низкую теплопроводность и является высокоэффективным теплоизолирующим материалом. Однако при введении С. в резиновую смесь теплопроводность последней повышается, так как истинная теплопроводность сажевых частиц близка к теплопроводности графита.

В технике С. получают несколькими способами. Наибольшее значение имеют способы, в к-рых используется неполное горение. Получение С. при термич. разложении имеет меньшее значение. Канальный процесс заключается в сжигании при недостатке воздуха природного газа (метана) в щелевых горелках (сажа ДГ-100), пламя к-рых ударяется в движущиеся металлич. поверхности. В качестве сырья при этом методе можно использовать также коксовый газ, содержащий пары ароматич. углеводородов (сажа ДМ-80).

Образующаяся С. осаждается на металлич. поверхностях, имеющих возвратно-поступательное или вращательное движение, и снимается с них при помощи неподвижных скребков. Недостатком процесса является трудность управления им, в случае использования метана — низкие выходы С.

При печном методе С. получается в турбулентном факеле, создаваемом специальным горелочным устройством в реакторах (печах). Необходимые темп-ры создаются при сгорании либо части основного сырья, либо более дешевого «топлива». Сырьем служат специальные ароматизованные продукты переработки нефти или каменного угля, а также природный газ. Образовавшаяся в пламени С. в виде аэрозоля выносится из реактора продуктами горения. В хвостовой части реактора этот аэрозоль охлаждается водой. Выделение С. из аэрозоля — сложная операция, при которой используются циклоны, электрофильтры, рукавные фильтры из стеклоткани или из синтети-

ческих волокон. Полученная С. обрабатывается в микроизмельчителях (для измельчения случайных включений) и в магнитных сепараторах, уплотняется и затем гранулируется. Обычно применяется «сухое» гранулирование; некоторые типы полуактивной С. гранулируют во влажном состоянии, после чего их сушат.

Печной процесс позволяет получать различные типы С., отличающиеся дисперсностью, структурностью, свойствами поверхности частиц. Для этого в качестве сырья применяют различные жидкие продукты, вносятся присадки в исходное сырье и применяются различные конструкции реакторов и в особенности горелочных устройств, регулируются параметры процесса — скорость, темп-ра и т. д. Известно несколько типов активной печной С.: очень высокодисперсные, высокодисперсные (ТМ-100, ТМ-70) и полуактивные (ТМ-50, ТМ-30, ТГМ-30, ТМ-15 и др.).

Термический процесс. В этом случае С. получается из природного газа или углеводородов (в парообразном состоянии) в специальном реакторе, заполненном огнеупорной насадкой. Для получения специальной высокоструктурной С. из ацетилена пользуются взрывным процессом.

Основным потребителем С. (до 90% всего количества) являются отрасли резиновой пром-сти: шинная, резино-технич. изделий и изделий широкого потребления, кабельная и др. Активные С. применяют для получения прочных и износостойких резин — протекторов шин, транспортерных лент и др. Полуактивные С. используют в тех случаях, когда необходимо повысить прочность резин без существенной потери эластичности — в каркасах шин, амортизаторах, уплотнителях рукавных изделий и т. п.

С. образует с полимером «усиленную» микрогетерогенную структуру за счет адсорбции и ориентации участков *макромолекул*, а также вследствие влияния на строение вулканизационной сетки. Нек-рые типы С. существенно повышают стабильность резин к тепловому и светоозонному старению.

Недостатком С. как наполнителя в резиновых изделиях является повышение ею внутреннего трения и, следовательно, увеличение теплообразования при многократных деформациях. Трудной и энергоемкой операцией является введение С. в каучук. Поэтому ее иногда вводят не в каучук, а в его латекс.

Крупными потребителями С. являются также полиграфич. и лакокрасочная пром-сть, использующие ее в качестве основного черного *пигмента* при изготовлении различных видов печатных и малярных красок. Для красок применяют гл. обр. наиболее тонкие сорта канальной С., в меньшей степени — ламповую, ацетиленовую и печную. Как пигмент С. отличается глубоким черным цветом, очень хорошей укрывистостью (3—6 $м^2/г$) и интенсивностью (красящей способностью), высокой атмосферо-, свето-, термо- и химстойкостью. С ростом дисперсности С. увеличивается степень ее черноты (коэфф. отражения изменяется от 6% у термич. С. до 0,6—1,0% у канальной), интенсивность, маслоемкость (от 40 *г* на 100 *г* пигмента у термич. и до 400—600 *г* у высокодисперсных сортов) и адсорбционная способность, но затрудняется диспергирование С. в связующем. Для придания С. олеофильности и облегчения процесса диспергирования некоторые сорта С. подвергают дополнительной окислительной обработке кислородом воздуха при 430—540°. Такая обработка позволяет также получать покрытия с сильным блеском и увеличивает стабильность при хранении сажевых паст. В последнее время для диспергирования С. все шире применяют поверхностно-активные вещества.

С. применяется также в электротехнич. пром-сти при изготовлении электродов, щеток, электрич. сопротивлений. В малых количествах С. используют для стабилизации нек-рых полимеров, напр. полиэтилена. С. используется при изготовлении линолеума, клеенки, кирзы, галантерейных материалов, грамофонных пластинок, сапожного крема, лент для пишущих машинок, копировальной бумаги и пр. С. входит в некоторые полировочные составы, ее применяют в качестве теплоизоляционного материала. В дорожном строительстве С. добавляют к бетону для поглощения лучей, которые, отражаясь от поверхности дороги, слепят водителя. В последнее время С. нашла применение в металлургии как высококачественный углерод, не содержащий фосфора, серы и прочих примесей, вредно отражающихся на качестве выплавляемых сталей.

Лит.: Кельцев В. В., Теснер П. А., Сажа. Свойства, производство и применение, М.—Л., 1952; Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, Л., 1960; Parkinson D., Reinforcement of Rubbers, L., 1957.

Н. Н. Лежнев, П. Н. Орловский.

САЖА БЕЛАЯ — высокодисперсная аморфная двуокись кремния. По способу получения С. б. делят на жидкофазную и газофазную. Жидкофазную С. б. получают осаждением кремневой кислоты из р-ра силиката щелочного металла с помощью углекислого газа, соляной к-ты, хлористого аммония и других кислых агентов, обычно в присутствии солей металлов II и III групп, играющих роль коагулянтов. Далее следуют фильтрация, промывка, сушка, иногда—размол. В зависимости от условий проведения этих операций С. б. может быть щелочной и кислотной. Свойства нек-рых марок С. б. приведены в таблице.

Показатели	БС-280	Хайсил Х-303	Аэросил
Плотность, $г/см^3$	2,04	1,95	2,25
Содержание, %			
SiO_2	88,5	89	97,5
влаги	⩽6,5	4,6	2,3
Уд. поверхность, $м^2/г$			
по низкотемп-рной адсорбции азота (метод БЭТ) $S_{БЭТ}$	300	207	175
по данным электронной микроскопии $S_{ЭМ}$	146	131	139
Коэфф. пористости $S_{БЭТ}/S_{ЭМ}$	2,05	1,5	1,3
Средний диаметр частиц, *ммк*	18	22	18

Газофазную С. б. получают действием на четыреххлористый, реже — четырехфтористый кремний водяных паров или природного газа (метана) в присутствии кислорода при 1000—1100°. Частицы такой С. б. непористые и малогидратированы.

Для придания поверхности частиц С. б. гидрофобности, т. е. хорошей смачиваемости углеводородами, в том числе каучуками, С. б. обрабатывают поверхностно-активными веществами. Наибольшее значение имеют этерифицированная С. б., в к-рой водородные атомы гидроксильных группировок замещены на органич. радикалы. Обычно применяется обработка спиртами—бутанолом, диэтиленгликолем, а также аминами, кремнийорганич. соединениями. С. б. применяют как усиливающий наполнитель в основном для резин на основе специальных каучуков, в первую очередь для силиконового каучука. В случае обычных каучуков лучший результат получают с гидрофобизованной С. б. Другие области применения: приготовление консистентных смазок, а также красок и лаков.

С. б. выпускают под различными названиями: жидкофазная — У-333, БС-50 (СССР), дуросил, вулкосил (ФРГ), хайсилы (США), франсил (Франция) и др.; газофазная — аэросил (ФРГ), кабосил (США) и т. п.; гидрофобизованная — вольрол, эстерсил (США) и др.

Лит.: Parkinson D., Reinforcement of Rubbers, L., 1957.

Н. Н. Лежнев, П. Н. Орловский.

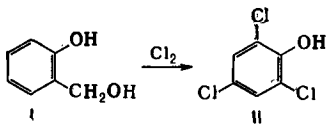
САЙОДИН (иодбегенат кальция), мол. в. 971,03, $[CH_3—(CH_2)_7—CH_2—CHJ—(CH_2)_{10}—CH_2COO]_2Ca$ — желтоватый, жирный на ощупь порошок; нерастворим в воде, очень мало растворим в спирте и эфире, легко растворим в теплом хлороформе. При слабом нагревании С. разлагается, выделяя пары иода. Количественно С. определяют нагреванием со спиртовым р-ром KOH и титрованием $AgNO_3$. С. получают действием HJ на эруковую к-ту в р-ре уксусной к-ты с последующим переводом полученной моноиодбегеновой к-ты в кальциевую соль действием спиртового р-ра $CaCl_2$. С. применяют при необходимости длительного лечения препаратами иода, напр. при атеросклерозе, хронич. ревматизме, сухом бронхите.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. *В. Г. Ящунский.*

САКАГУЧИ РЕАКЦИЯ — цветная реакция на аргинин и монозамещенные производные гуанидина, дающие ярко-красное окрашивание в щелочной среде в присутствии α-нафтола и гипохлорита или гипобромита натрия. С. р. специфична (креатин, креатинин, мочевина, гуанидин, диметилгуанидин эту реакцию не дают); очевидно, она идет за счет гуанидинового остатка в соединениях типа $H_2N—C(=NH)—NH—R$, где R — жирная к-та или алкильная группа. Химич. природа реакции не выяснена. С. р. обычно используется для качественного (реже количественного) определения аргинина. Ее чувствительность 1 *мг/л*. Для проведения реакции готовят 5%-ный р-р NaClO и отдельно растворяют 100 *мг* α-нафтола в 100 *мл* 70%-ного этанола. Содержащий аргинин раствор (3 *мл*) доводят до ясно щелочной реакции и добавляют к нему две капли р-ра α-нафтола и одну каплю р-ра гипохлорита. Тотчас же появляется красная окраска. В последнее время С. р. используют для специфич. проявления аргинина при хроматографии смесей аминокислот на бумаге. Для этого готовят 0,01%-ный раствор α-нафтола в 95%-ном этаноле, содержащем 5% мочевины, а также 5%-ный р-р гипобромита натрия (2 *г* брома в 100 *мл* 5%-ного NaOH). Перед употреблением раствор α-нафтола сильно подщелачивают сухим NaOH и опрыскивают хроматограмму. После сушки при комнатной темп-ре ее слегка опрыскивают р-ром гипобромита. В зоне бумаги, где имеется аргинин, появляется характерная окраска.

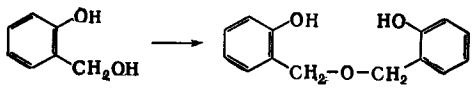
Лит.: Блок Р., Боллинг Д., Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, пер. с англ., 1949, с. 51; Bailey J. L., Techniques in protein chemistry, N.Y.— [a. o.], 1962, p. 23. *В. О. Шпикитер.*

САЛИГЕНИН (салициловый спирт, *о*-оксибензиловый спирт, *о*-метилолфенол) $C_7H_8O_2$, мол. в. 124,13 — бесцветные кристаллы; т. пл. 86°; d_{25}^{13} 1,161; хорошо растворим в спирте, эфире, горячем бензоле; 100 *мл* воды растворяют 6,7 *г* С. (22°). С. (I) окисляется хромовой к-той или окисью серебра до салицилового альдегида, при хлорировании в воде превращается в 2,4,6-трихлорфенол (II):

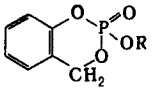


I II

Выше 100° вступает в поликонденсацию; причем наряду с полимером образуется 2,2′-диоксидибензиловый эфир (салиретон):



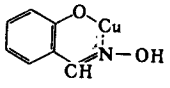
Для качественного определения С. используют реактив Жореса (водный р-р нитрита калия и сульфата меди) — появление желтой окраски; количественно определяется титрованием бромной водой. С. получают восстановлением салицилового альдегида или взаимодействием фенола с формальдегидом. С. находит нек-рое применение как антисептик и как полупродукт в синтезе инсектицидов типа:



В виде гликозида (салицина) С. находится в коре и корнях ивы.

Э. Е. Нифантьев.

САЛИЦИЛАЛЬДОКСИМ (оксим салицилальдегида, оксим *о*-оксибензальдегида) $C_7H_7O_2N$, мол. в. 137,13 — бесцветные кристаллы; т. пл. 57°; плохо растворим в воде, хорошо — в спирте, эфире, бензоле, разб. HCl, нерастворим в петролейном эфире; при нагревании выше темп-ры плавления разлагается; водноспиртовые р-ры С. разлагаются при темп-ре >80°. С. дает положительную пробу Бейльштейна, индофенольную реакцию и др. Важным свойством С. является его способность к образованию с катионами многих металлов (напр., Cu, Zn и др.) малорастворимых хелатов типа (I)

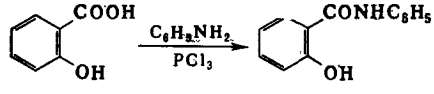


I

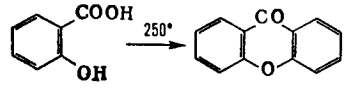
С. обычно получают взаимодействием салицилальдегида с хлоргидратом гидроксиламина. Важнейшие производные С.: метиловый эфир, бесцветные кристаллы, т. пл. 28°, т. кип. 107°/14 *мм*; ацетат, т. пл. 75°. С. применяется для весового определения Cu, Zn, Ni, Pd, Pb, для нефелометрич. определения Cu; для отделения Cu (II) посредством экстракции раствором С. в *н*-амилацетате (pH экстракции 3,5—9,5). Экстракцией пользуются при определении Cu в сплавах на основе Al и Zn; примеси не мешают, кроме Ni: но при pH<5,0 он не экстрагируется.

В. Н. Фросин.

САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (*о*-оксибензойная кислота, *о*-карбоксифенол) $C_7H_6O_3$, мол. в. 138,12—бесцветные кристаллы, летучие с парами воды; т. пл. 159°; т. кип. 211°/20 *мм*; т. возг. 76°; d_4^{20} 1,443; константы диссоциации в воде: $0,8 \cdot 10^{-3}$ (0°), $1,06 \cdot 10^{-3}$ (25°), $1,13 \cdot 10^{-3}$ (50°). Растворимость С. к. в воде (*г/л*): 0,8 (0°); 1,8 (20°); 8,2 (60°). Эфиры С. к. получают нагреванием ее со спиртами (фенолами) в условиях азеотропной отгонки воды. С. к. взаимодействует с анилином в присутствии треххлористого фосфора с образованием салициланилида:

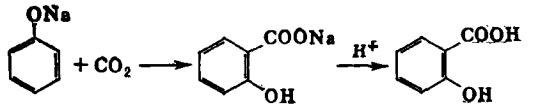


Нагревание С. к. до 250° сопровождается циклизацией в 9-ксантенон:



Для качественного определения С. к. используют реакцию с водным р-ром сульфата меди (зеленое окрашивание) и с р-ром хлорного железа (фиолетовое окрашивание, переходящее после добавления ацетата натрия в бурое).

Основной промышленный метод синтеза С. к.— карбоксилирование фенола по *Кольбе—Шмидта реакции*:



С. к. обладает антисептич. свойствами, поэтому ее широко применяют в медицине и при консервировании пищевых продуктов, фруктов, вин; как полупродукт в синтезе красителей, лекарственных препаратов, фунгицидов и душистых веществ. С. к. используют также в аналитич. практике для колориметрич. определения Fe и Cu, для отделения тория от других элементов, как флуоресцентный индикатор при титровании в УФ-свете и др. целей.

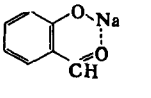
С. к. широко распространена в природе, гл. обр. в виде гликозида ее метилового эфира. Наибольшее значение имеют следующие эфиры С. к.:

Эфир С. к.	Мол. вес	Т. кип., °С/*мм*	d_4	n_D^{20}
Метиловый	152,14	222/760	1,1738 /30°/	1,5388
Изоамиловый	208,25	270/760 151/15	1,0526 /15°/	1,5065
Бензиловый	228,24	187/10	1,1755 /20°/	
Фениловый	214,21[a]	173/12	1,2614 /20°/	

[a] Т. пл. 41—43°

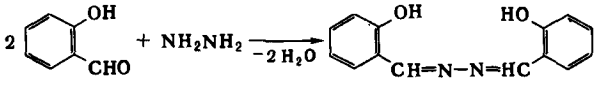
Э. Е. Нифантьев.

САЛИЦИЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД (*о*-оксибензальдегид) $HO—C_6H_4—CHO$, мол. в. 122,12— бесцветная жидкость с запахом горького миндаля и жгучим вкусом; т. пл.— 7°; т. кип. 196,8° /760 *мм*, 88,7°/ 20 *мм*; d_4^{20} 1,1669; $n_D^{19,7}$ 1,57358; слабо растворим в воде (1,72 *г* в 100 *г* при 86°), хорошо — в бензоле (64,6 *г* в 100 *мл* при 12°); смешивается во всех отношениях со спиртом и эфиром; летуч с водяным паром; теплота сгорания 794,5 *ккал/моль*. Водные растворы С. а. дают с $FeCl_3$ фиолетовое окрашивание; нагревание с фенолом, CH_3COOH и H_2SO_4 приводит к образованию оранжевого оксиаурина $C_{19}H_{14}O_4$. С. а. образует растворимые в воде желтые соли (феноляты), обладающие сине-зеленой флуоресценцией в ультрафиолете. Наличие окраски и флуоресценции является следствием комплексного характера солей С. а.:

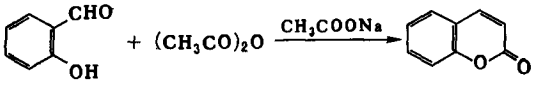


(Cu и др.)

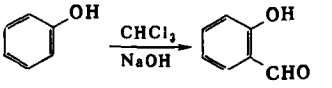
С. а. образует типичные для альдегидов производные: *салицилальдоксим* (т. пл. 57°), семикарбазон (т. пл. 231°), фенилгидразон (т. пл. 142°), 2,4-динитрофенилгидразон (т. пл. 252°, с разл.) и др. С гидразином С. а. дает нерастворимый в воде салицилальдазин:



Последняя реакция, благодаря сильной оранжевой флуоресценции салицилальдазина в УФ-свете, применяется для обнаружения С. а. и гидразина. С. а. конденсируется с кетонами; напр., с ацетоном образуется ди-о-оксибензальацетон. При восстановлении С. а. получают салициловый спирт (см. *Салигенин*), при окислении — *салициловую кислоту*; по реакции Канниццаро С. а. дает смесь обоих продуктов. Реакцией Перкина из С. а. в пром-сти получают *кумарин*:



С. а. обычно получают из фенола по *Реймера—Тимана реакции*

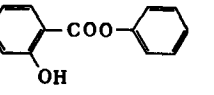


С. а. может быть получен также из *о*-крезола. С. а. встречается в природе, напр. в масле Spiraea Ulmaria, Spiraea digitata и др.

С. а. широко используют в парфюмерии; применяют также в органич. синтезе и анализе, в произ-ве красителей, как фунгицид, для количественного определения сивушного масла в этиловом спирте и др.

В. Н. Фросин.

САЛОЛ (мусол, фениловый эфир салициловой кислоты) $C_{13}H_{10}O_3$, мол. в. 214,22—белый кристаллич. порошок, т. пл. 42—43°, почти нерастворим в воде, растворим в спирте (1 : 10), в щелочах, легко растворим в хлороформе и эфире. При действии $FeCl_3$ на спиртовой р-р С. появляется фиолетовая окраска. Количественно С. определяют ацидометрич. титрованием после омыления щелочью. С. получают пропусканием PCl_3 через сплав салициловой к-ты с фенолом при 120°. С. применяют при заболеваниях кишечника, а также при циститах. В кишечнике С. медленно распадается на салициловую к-ту и фенол, к-рые быстро всасываются и выделяются почками; действует дезинфицирующе на мочевые пути.

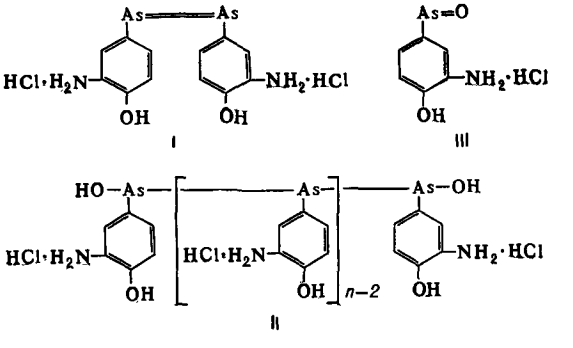


Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960, с. 568.

В. Г. Яшунский.

САЛОМАС — см. *Гидрогенизация жиров.*

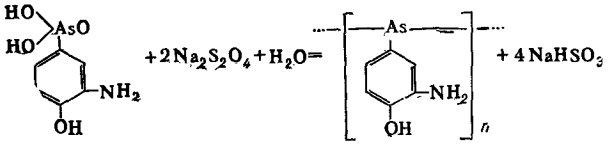
САЛЬВАРСАН — желтый аморфный порошок, при нагревании разлагается не плавясь; растворим в метаноле, этиленгликоле и глицерине; с водой образует вязкие р-ры, к-рые имеют кислую реакцию. Ранее С. приписывали строение (I). Работами последних лет установлено (М. Я. Крафт), что С. имеет полимерное строение (II), где *n*, в зависимости от способа полу-



чения, колеблется в пределах 8—40. При нейтрализации кислых водных р-ров С. выпадает его основание, растворяющееся в избытке едких щелочей с образованием соответствующего фенолята. При действии воздуха на р-ры С. образуется токсичный 3-амино-4-оксифениларсеноксид (III).

При действии др. окислителей (напр., J) образуется 3-амино-4-оксифениларсиновая к-та.

С. чаще всего получают по ур-нию:



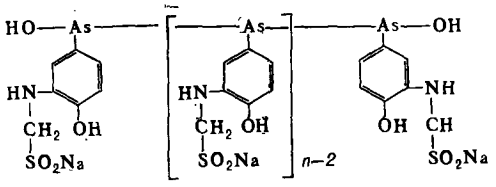
Выпавшее основание С. отфильтровывают и обычным способом переводят в хлоргидрат.

С.— первый синтетический химиотерапевтический препарат, с к-рого и началось развитие химиотерапии; применялся для лечения сифилиса, малярии и возвратного тифа. В последние годы С. в медицине не применяется и служит только исходным веществом при получении др. препаратов (см. *Сальварсана препараты*).

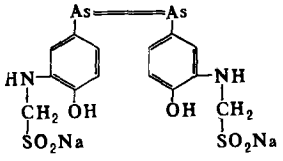
Лит.: Ehrlich P., Bertheim A., Ber., 1912, 45, 756; Bertheim A., Handbuch der organischen Arsenverbindungen, Stuttgart, 1913; Raiziss G. W., Gavron J. L., Organic arsenical compounds, N. Y., 1923; Goddard A. E., Organometallic compounds, v. 2, pt 2. Derivatives of arsenic, L., 1930; Handbuch der Salvarsantherapie, hrsg. von W. Kolle, K. Zieler, Bd 1—2, B.—W., 1925; Крафт М. Я., О природе сальварсана, в сб.: Основные направления работ ВНИХФИ, М., 1959; его же, ДАН СССР, 1960, 131, № 6, 1342.

М. Я. Крафт.

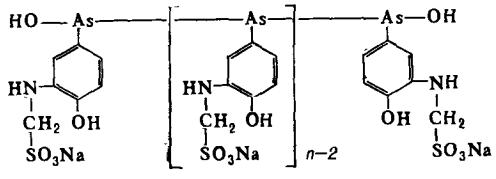
САЛЬВАРСАНА ПРЕПАРАТЫ — группа соединений, имеющих строение, близкое к *сальварсану*, но отличающееся от последнего тем, что, благодаря наличию соответствующих функциональных групп, легко растворяются в воде, образуя р-ры, имеющие нейтральную реакцию. Из большого числа предложенных и испытанных С. п. практич. значение, в первую очередь, приобрели:



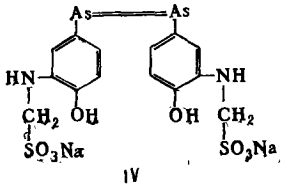
I



II



III



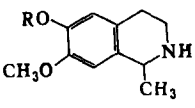
IV

Новарсенол (I) — желтый порошок, легко растворим в воде, нерастворим в спирте и др. органич. растворителях, при нагревании разлагается не плавясь. Ранее новарсенолу приписывали строение (II). Новарсенол легко окисляется кислородом воздуха, в особенности в растворах, к-рые при этом приобретают повышенную токсичность; его растворы в воде нестойки даже в отсутствии кислорода; выпускается в продажу в запаянных ампулах. Новарсенол получают действием ронгалита ($NaSO_2CH_2OH$) на суспензию сальварсана в воде; из образовавшегося р-ра новарсенол осаждают спиртом. Новарсенол применяют при лечении сифилиса, а также нек-рых др. заболеваний (возвратный тиф, ангина Венсана, гангрена легких и др.) и в ветеринарии при трипаносомных заболеваниях животных.

Миарсенол (III) — светло-желтый порошок, легко растворим в воде (pH раствора 6—6,5) при нагревании разлагается не плавясь; выпускается в запаянных ампулах. Ранее миарсенолу приписывали строение (IV). Миарсенол получают из сальварсана последовательной обработкой его растворов растворами формальдегида и бисульфита натрия; из образовавшегося р-ра миарсенол осаждают спиртом. Применяют миарсенол при лечении сифилиса (в отличие от новарсенола, к-рый вводится только внутривенно, миарсенол можно вводить и внутримышечно, что иногда имеет большое значение, хотя новарсенол является более эффективным средством). С. п., поступающие в продажу, не являются индивидуальными соединениями.

Лит. см. при ст. *Сальварсан.* *М. Я. Крафт.*

САЛЬСОЛИН И САЛЬСОЛИДИН — алкалоиды среднеазиатского растения черкеза, или солянки Рихтера (Salsola Richteri), сем. маревых (Chenopodiaceae), где их содержание колеблется ок. 0,3%, в зависимости от времени сбора. Из растения выделены рацемич. формы обоих алкалоидов, а также *d*-сальсолин и *l*-сальсолидин. *d*-Сальсолин $C_{11}H_{15}O_2N$ — (I) — кристаллы, т. пл. 215—216°; образует хлоргидрат, т. пл. 172°, $[\alpha]_D = +40°$ (вода); тартрат, т. пл. 195—196°, $[\alpha]_D = +44{,}5°$. *dl*-Сальсолин имеет т. пл. 224—225°; трудно растворим в воде и бензоле, нерастворим в эфире и петролейном эфире, растворим в горячем спирте и хлороформе; образует хлоргидрат, т. пл. 141—152°; дибензоильное производное, т. пл. 168°.



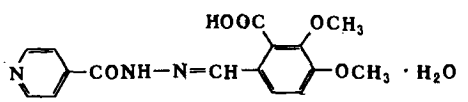
R=H сальсолин (I)
R=CH_3 сальсолидин (II)

l-Сальсолидин $C_{12}H_{17}O_2N$ (II) кристаллизуется из воды в виде дигидрата, с т. пл. 60—62°, легко растворяется в ацетоне и хлороформе, труднее — в эфире и холодной воде; безводное основание имеет т. пл. 71—73°, $[\alpha]_D = -52{,}9°$ (спирт); *dl*-форма с т. пл. 47—48° образуется при перегонке в вакууме; хлоргидрат, т. пл. 235—236°; пикрат, т. пл. 201°. *dl*-Сальсолидин, т. пл. 53°, образует хлоргидрат, т. пл. 196—197°, и пикрат, т. пл. 201°. Биосинтез сальсолина и сальсолидина происходит через β-арилэтиламины и ацетальдегид, что подтверждено опытами в физиологич. условиях. Конформационно *l*-сальсолин соответствует *L*-аланину.

В медицине применяют хлоргидраты сальсолина и сальсолидина. Они вызывают умеренное снижение артериального кровяного давления, расширяют сосуды, оказывают общее успокаивающее действие, мало токсичны.

Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955, с. 270. *А. Е. Васильев.*

САЛЮЗИД (гидрат N-изоникотиноилгидразона 2-карбокси-3,4-диметоксибензальдегида) $C_{16}H_{15}N_3O_5 \cdot H_2O$,



мол. вес 347,33 — мелкокристаллический порошок желто-зеленого цвета, т. пл. 199—202°; трудно растворим в воде и спирте. При нагревании С. с динитрохлорбензолом в спирте и последующей обработке щелочью появляется красно-бурая окраска. Количественно С. определяют ацидометрич. титрованием в спирте. С. получают конденсацией гидразида изоникотиновой к-ты с опиановой к-той в воде при 70—80°.

С.— противотуберкулезный препарат, по своим химиотерапевтич. свойствам подобен *фтивазиду*. Диэтиламмониевая соль С.— белый кристаллич. порошок, т. пл. 179—180° (с разл.), хорошо растворим в воде и спирте; применяется при туберкулезе мозговых оболочек, плевры, слизистых верхних дыхательных путей, кожи и др., а также при туберкулезном менингите.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960, с. 483. *В. Г. Яшунский.*

САМАРИЙ (Samarium) Sm — химич. элемент с п. н. 62, относится к *лантанидам*.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ — быстрое нарастание скорости химич. реакции, приводящее к воспламенению горючей системы без соприкосновения с пламенем или раскаленным телом. Различают тепловое и цепное С.

При тепловом С. причиной самоускорения химич. реакции является разогрев реагирующих веществ за счет теплоты реакции. Сущность тепловой теории С. заключается в следующем. Обычно теплота, выделяющаяся при экзотермич. химич. реакции, рассеивается в окружающую среду; скорость выделения тепла не превышает скорости теплоотвода и С. не происходит. При нек-рых условиях темп-ры, давления и теплоотвода скорость выделения тепла превышает скорость теплоотвода, реакция получает возможность самоускоряться до возникновения С. Минимальная темп-ра горючей системы, при к-рой возникает самоускорение реакции, наз. температурой самовоспламенения. Наиболее распространенным является тепловое С., к-рое происходит в горючих системах с различным агрегатным состоянием; теплота в этом процессе является только причиной самоускорения реакции, в то время как сама реакция в большинстве случаев протекает по цепному механизму.

При цепном С. причиной самоускорения химич. реакции является превышение скорости разветвления цепей над скоростью их обрыва, в связи с чем медленно идущая реакция может перейти в самоускоряющуюся (см. *Цепные реакции*). Цепное С. происходит в газовых системах. Темп-рой С. в этом процессе является та минимальная темп-ра горючей системы, при к-рой возникает самоускорение цепной реакции. Кроме темп-ры, тепловое и цепное С. характеризуется периодом индукции, т. е. временем, в течение к-рого происходит самоускорение реакций до возникновения горения или взрыва.

Практич. значение в процессе С. имеют темп-ры С. горючих веществ в воздухе. Стандартного метода для их определения пока не существует. В практике для этих целей наиболее широкое применение нашел метод капли для жидких веществ и метод напуска для газообразных (см. *Взрывоопасные вещества*). Полученные этими или другими методами темп-ры С. для одного и того же вещества не являются постоянными. Они зависят от объема и формы сосудов, в к-рых производилось определение, концентрации горючего вещества, давления и др. факторов.

Из углеводородов наиболее высокой темп-рой С. обладают ароматич. углеводороды. Значительно ниже темп-ры С. предельных, нафтеновых и непредельных углеводородов. Темп-ра С. углеводородов нормального строения всегда ниже углеводородов изостроения. В каждом гомологич. ряду первый член ряда имеет наиболее высокую темп-ру С. При увеличении мол. веса гомологов темп-ра С. понижается. При замене водорода в углеводородах на группы — OH, —COOH, —COH темп-ра С. понижается. С увеличением объема сосуда темп-ра С. понижается, однако в сосудах объемом выше 5 *л* она изменяется незначительно и практически принимается постоянной; при уменьшении объема сосуда темп-ра С. веществ повышается и при нек-ром малом объеме С. прекращается. Это явление используется для прекращения горения газовых смесей в огнепреградителях, взрывобезопасных светильниках и электродвигателях. С увеличением концентрации горючего вещества в смеси темп-ра С. понижается; самая низкая темп-ра С. у смесей, имеющих стехиометрич. концентрацию. У твердых веществ темп-ра С. изменяется от тех же факторов, что и у газов, но, кроме того, она зависит также от измельченности вещества: чем тоньше измельчено вещество, тем ниже темп-ра С.

Горючие вещества, имеющие темп-ру С. ниже темп-ры окружающей среды, воспламеняются без предварительного нагрева. Такие вещества наз. самовозгорающимися (см. *Огнеопасные вещества*).

Лит.: Семенов Н. Н., Цепные реакции, Л., 1934; Хитрин Л. Н., Физика горения и взрыва, М., 1957; Кондратьев В. Н., Кинетика химических газовых реакций, М., 1958; Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости. Справочник, под общ. ред. Н. А. Тарасова-Агалакова, М., 1956; Таубкин С. И., Баратов А. Н., Никитина Н. С., Справочник пожароопасности твердых веществ и материалов, М., 1961. *П. Г. Демидов.*

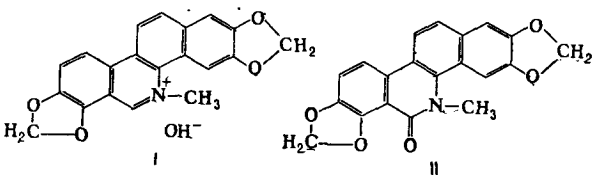
САМОДИФФУЗИЯ — самопроизвольное и непрерывное перемешивание частиц в газе, жидкости или твердом теле в результате теплового движения. С. проявляется в выравнивании изотопного состава, а также в процессах изменения формы твердых тел в результате перемещений частиц под действием внешних сил (тяжести, поверхностного натяжения и др.). Чтобы сделать С. доступной наблюдению, применяют изотопные индикаторы. Скорость С. характеризуется коэфф. С. D° (*см*²/*сек*); поток частиц при С. $j = -D^\circ \operatorname{grad} C$, где C — концентрация частиц, $\operatorname{grad} C$ — градиент концентрации. Методы измерения коэфф. С. в основном такие же, как для коэфф. *диффузии*. Используют также методы измерения коэфф. С., основанные на определении скорости деформации однородного тела в поле тяжести, скорости припекания шарика или проволочки к поверхности из того же вещества, скорости вязкой ползучести под нагрузкой при темп-рах, близких к точке плавления, и т. д. При измерении коэфф. С. в жидкостях и газах необходимо принимать меры для предотвращения конвекции, иначе результаты окажутся завышенными. Коэфф. С. вычисляют с помощью обычных диффузионных ур-ний.

Коэфф. С. зависит от темп-ры. В случае газов он пропорционален $T^{1/2}$. Зависимость его от темп-ры в твердых и жидких телах описывается с достаточной точностью выражением: $D^\circ = D_0^\circ \exp(-E/RT)$, где D_0° — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации С. (в *кал*/*моль*), R — универсальная газовая постоянная. Значения D_0° и E для нек-рых веществ приведены в таблицах физич. величин. Экспоненциальный закон зависимости D° от T является следствием активационного механизма С., при к-ром для перемещения частицы из одной точки в другую необходимо преодолеть энергетич. барьер. Наиболее распространены т. наз. вакансионный механизм, когда С. происходит путем перемещения частиц по незанятым узлам кристаллич. решетки — вакансиям, и механизм С. по междуузлиям (см. *Дефекты структуры*). Энергия активации при вакансионном механизме складывается из энергии образования вакансии и энергии, необходимой для перескока атома из занятого узла

решетки кристалла в соседнюю вакансию. Эти два слагаемых обычно сравнимы по величине. При С. по междуузлиям первое слагаемое отсутствует. Для жидких тел возможны как активационный механизм, аналогичный описанному для твердых тел, так и «флуктуационный», при к-ром перемещение частицы происходит, если вблизи нее в результате флуктуации объема образуется полость достаточных размеров. Темп-рная зависимость коэфф. С. для флуктуационного механизма должна иметь вид $D^\circ = aT^2$.

Лит. см. при ст. *Диффузия*. *Д. К. Белащенко.*

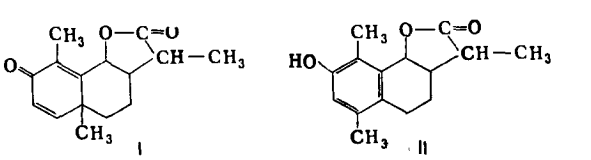
САНГВИНАРИН (псевдохелеритрин) $C_{20}H_{15}NO_5$, мол. в. 349,34 — алкалоид нафтофенантридинового ряда, выделенный впервые из корней растения «кровавый корень» (Sanguinaria canadensis) семейства маковых (Papaveraceae). Позднее С. (I) был найден



во многих других растениях; весьма трудно отделим от сопутствующего ему алкалоида *хелидонина*. С.— кристаллы; т. пл. 266—267° (из эфира) и 210—211° (из спирта + хлороформ). Оптически неактивен, растворяется в органич. растворителях, образуя р-ры с синевато-фиолетовой флуоресценцией. Соли С. окрашены в красный цвет, напр. хлорид (т. пл. 272—273°); псевдоцианид (т. пл. 242—243°) бесцветен. С.— гидроокись четвертичного основания. Легко восстанавливается в бесцветный тетрагидросангвинарин. С. может быть получен из ацетата хелидонина с помощью ацетата ртути. При этом происходит дегидрирование и дегидратация.

Аналогично берберину С., вероятно, может существовать в трех таутомерных формах: в виде четвертичной соли (это характерно для солей С.), в виде α-аминокарбинола или в виде разомкнутого аминоальдегида (это возможно для основания С.). При окислении С. образуется оксисангвинарин (II) — алкалоид, содержащийся в Sanguinaria canadensis. С. обладает противогнилостным действием. *А. Е. Васильев.*

САНТОНИН $C_{15}H_{18}O_3$, мол. в. 246,31 — бесцветные кристаллы или белый кристаллич. порошок горького вкуса; т. пл. 171—174°, под действием света желтеет. С. растворим в горячем спирте и хлороформе, плохо растворим в холодном спирте, почти нерастворим в воде. При действии на С. щелочей раскрывается лактонное кольцо с образованием соли сантониновой кислоты $C_{15}H_{20}O_4$. При нагревании с HCl С. (I) изомеризуется в десмотропосан-



тонин (II); при нагревании С. со смесью равных количеств H_2O и конц. H_2SO_4 и добавлении р-ра $FeCl_3$ появляется кроваво-красное окрашивание, переходящее в красно-фиолетовое. При нагревании С. со спиртовым р-ром KOH появляется красное окрашивание. Количественно С. определяют непродолжительным кипячением с 0,1 н. р-ром NaOH, избыток к-рого оттитровывают 0,1 н. HCl в присутствии фенолфталеина.

С. получают из цитварной полыни, или дармины (Artemisia maritima), произрастающих преим. в Средней Азии; применяют для борьбы с глистами (при аскаридозе). В больших дозах С. вызывает нарушение зрительных ощущений (желтая окраска), судороги. С. в сочетании с Hg_2Cl_2 и фенолфталеином выпускают под названием санкафен, применяемым для тех же целей, что и С.

Лит.: Государственная фармакопея СССР, 9 изд., М., 1961; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Дайсон Г., Мей П., Химия синтетических лекарственных веществ, пер. с англ., М., 1964.

В. А. Засосов.

САП (спеченный алюминиевый порошок) — материал, образующийся в результате совмещения алюминия с тонкодисперсной окисью алюминия. Обладает рядом весьма ценных свойств по сравнению с чистым алюминием и нек-рыми его сплавами: высокой прочностью и *жаропрочностью*, стойкостью к агрессивным средам, большой износостойкостью и т. п. Эти ценные свойства возникают в С. благодаря образованию ячеистой (каркасной) структуры из Al_2O_3, создающей тончайшие прослойки между зернами металла, но не полностью их капсюлирующими и, следовательно, не препятствующими образованию металлич. контакта между зернами. Каркасная структура в С. аналогична коагуляционной структуре, возникающей в коллоидном р-ре глины в воде при сравнительно малых концентрациях. Высокодисперсные анизометрич. частицы глины создают сплошную сетку, охватывающую весь объем жидкости, причем прочность возникающей структуры довольно велика и обладает тиксотропными свойствами, т. е. восстанавливается после разрушения. *Тиксотропия* в нек-рой мере свойственна и С. После горячей прокатки или значительного обжатия его свойства восстанавливаются, хотя в процессе пластич. деформации металла (в потоке) старые контактные участки между пластинчатыми частицами Al_2O_3 разрушаются. Наиболее распространенный способ получения С. основан на металлокерамич. технологии прессования и спекания алюминиевого порошка, каждая частица к-рого покрыта специально наращиваемой окисной пленкой.

В последние годы «САП» стал нарицательным именем для всех металлокерамич. композиций, составленных из металла и тонкодисперсного тугоплавкого окисла. Говорят о медном С., никелевом С. и т. д. Общим для всех этих материалов является наличие ячеистой (каркасной) структуры неметаллич. включений, представляющих собой тончайшие пленки (толщиной 100—200Å), расположенные по границам зерен. Однако далеко не все металлы обладают достаточно прочными и тугоплавкими окислами, в связи с чем эти металлы следует совмещать с окислами других металлов, обладающими нужными свойствами. Эта задача, несравненно более трудная, чем в случае алюминия, решается с помощью сложных химич. методов, специфичных для каждого металла. В качестве неметаллич. тугоплавкой составляющей сапов наряду с окислами алюминия и хрома используются также сульфиды, бориды и нитриды нек-рых металлов. Перспективы использования сапов в пром-сти весьма значительны и в настоящее время проводятся широкие исследования в этой области.

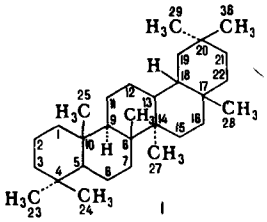
Лит. см. при ст. *Порошковая металлургия*.

В. И. Лихтман.

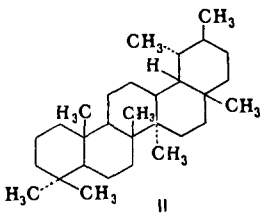
САПОНИНЫ — широко распространенная в растениях группа *гликозидов*, характерным свойством к-рых является способность давать легкопенящиеся коллоидные р-ры. Пенообразование наблюдается уже при концентрации 0,001 *г/л*. При кислотном или ферментативном гидролизе С. расщепляются на моносы и неуглеводную безазотистую часть — агликон, т. н. сапогенин. Помимо моноз, в состав С. могут входить уроновые к-ты, придающие нек-рым С. кислый характер. По количеству связанных моноз

различают простейшие С. и олигозиды—при числе связанных моноз выше шести. По строению сапогениновой части С. классифицируют на тритерпеноидные и стероидные. При дегидрировании тритерпеноидных С. селеном образуется гл. обр. сапотален (1, 2, 7-триметилнафталин) или 1,8-диметилпицен; стероидные С. при такой же обработке дают 3′-метил-1, 2-циклопентенофенантрен (углеводород Дильса).

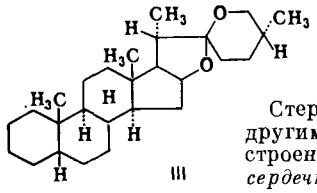
Тритерпеноидные сапогенины в основном являются производными олеанана (I) или урсана (II), большинство стероидных сапогенинов относится к замещенным спиростана (III).



I



II



III

Стероидные С. родственны другим близким по химич. строению группам *гликозидов сердечных*, а также стероидных гликоалкалоидов и зачастую сопутствуют им. В отличие от гликозидов сердечных, С. не влияют на деятельность сердца, а в отличие от алкалоидов — не содержат азота.

С. обладают гемолитич. активностью; гемолиз наблюдается при разведениях порядка 1 : 50000. Токсичность для низших позвоночных (в частности, рыб) обнаруживается уже при разведениях до 1 : 1000000. Особо ядовитые С. наз. сапотоксинами.

С. характеризуются способностью давать устойчивые молекулярные соединения с фенолами, меркаптанами, высшими спиртами и др. Аддукты со *стеринами* (и другими 3β-оксистероидами) используются для выделения, очистки и количественного определения как стеринов, так и нек-рых сапонинов. С этой целью чаще всего пользуются дигитонином, к-рый при взаимодействии со стеринами в спиртовом р-ре дает очень труднорастворимые дигитониды.

Выделение чистых С. производится по след. схеме: растительный материал обрабатывается водой, метанолом или этиловым спиртом; из спиртового экстракта сапониновая фракция переосаждается ацетоном; водные вытяжки извлекаются хлороформом или хлороформом со спиртом; из очищенного водного экстракта С. извлекаются бутанолом. Полученные суммарные очищенные экстракты грубо хроматографируются на различных носителях в колонках большого диаметра при вымывании смесями бутанол — спирт — вода с увеличивающимся содержанием воды; при этом происходит частичное разделение сапониновых фракций. Полученные фракции очищают от хорошо растворимых в воде полярных примесей (минеральные соли, углеводы) диализом или хроматографированием на сефадексе, анионитах или катионитах. Последующее разделение фракций на индивидуальные С. производят хроматографированием на окиси алюминия, на целлюлозе, силикагеле или в других системах.

Свободные С. в чистом виде — бесцветные или желтоватые аморфные вещества с высокой темп-рой плавления (с разложением). При растворении в воде С. образуют коллоидные р-ры; малорастворимы в холодном спирте, лучше — в горячем и в метаноле; нерастворимы в бензоле, хлороформе, эфире. Водные р-ры дают стойкие эмульсии с маслами и смолами; растворы С. оптически активны. В таблице приведены свойства и состав нек-рых С.

Свойства и состав нек-рых сапонинов

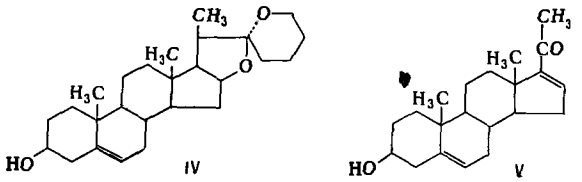
Сапонин	Т. пл., °С (с разл.)	$[\alpha]_D$, град.	Сапогенины	Моносахаридный состав [а]
Тритерпеноидные С.				
Аралозид А	196	—26,7	Олеаноловая к-та	Гл., Ар., Глюк.
Аралозид В	230	—17,3	То же	Гл., Ар. (2) [б], Глюк.
Гипсозид	200—212	+35	Гипсогенин	Гл., Гал., Глюк., Фук., Рам., Ар., Кс. (3)
Калопонакс-сапонин А	229	+13,5	Хедерагенин	Ар., Рам.
Патринозид D	192—210	—33	Олеаноловая к-та	Гл. (4), Рам., Кс. (2)
Клематозид С	215	—50	То же	Гл. (5), Рам. (3), Ар. (2), Кс.
Стероидные С.				
Дигитонин	235	—54[в]	Дигитогенин	Гл. (2), Гал. (2), Кс.
Тигонин	260		Тигогенин	Гл. (2), Гал. (2), Кс.
Гитонин	272	—51[г]	Гитогенин	Гал. (3), пентоза
Сарсасапонин	245		Сарсасапогенин	Гл. (2), Рам.
Грациллин	293	—88[г]	Диосгенин	Рам., Гл. (2)
Диосцин	288	—95[в]	»	Рам. (2), Гл.
Трилларин	200		»	Гл. (2)
Триллин	271	—103[д]	»	Гл.

[а] Ар. — L-арабиноза; Гал. — D-галактоза; Гл. — D-глюкоза; Глюк. — D-глюкуроновая к-та; Кс. — D-ксилоза; Рам. — L-рамноза; Фук. — D-фукоза. [б] Цифры в скобках (здесь и далее) указывают количество моносахаридных остатков. [в] В спирте. [г] В пиридине. [д] В диоксане.

С. ограниченно применяют в качестве нещелочных детергентов, эффективных и при использовании жесткой воды, как ингридиенты жидких мыл, шампуней, очищающих кремов и др.; в пищевой пром-сти — при произ-ве шипучих напитков, пива, нек-рых кондитерских изделий. С. содержатся во многих лекарственных препаратах растительного происхождения (кора мыльного дерева, солодка, ялапа, сенега и др.), применяемых как отхаркивающие и мочегонные средства. Эсцин и другие С., содержащиеся в конском каштане, обладают кардиотонич. действием, уменьшают хрупкость кровеносных сосудов и предупреждают образование отеков; азиатикозид обладает лепро- и туберкулостатич. действием; аралозиды из аралии маньчжурской проявляют кардиотонич. действие и возбуждают центральную нервную систему.

С. и в особенности стероидные сапогенины широко применяют как дешевое сырье для получения стероидных гормонов (см. *Стероиды*). Большинство стероидных сапогенинов характеризуется, помимо стероидного ядра, очень реакционноспособной спирокетальной группировкой, к-рой присущи многочисленные реакции изомеризации, эпимеризации, размыкания одного или обоих гетероциклов и т. д. Наибольшее применение для получения стероидных гормонов нашел диосгенин (IV), находящийся в различных видах диоскорей, в том числе и в произрастающих у нас Dioscorea caucasica, Dioscorea polystachia. Гликозиды, в состав к-рых входит диосгенин, находятся в корнях растений. Корни высушивают, измельчают и гидролизуют кипячением с 2 н. р-ром HCl с примесью

5% бутанола. Растительный остаток, содержащий сапогенин, отфильтровывают, высушивают и извлекают легким бензином или CCl_4; упариванием экстрактов выделяют диосгенин и через ряд промежуточных продуктов получают дегидропрегненолон



(V), являющийся узловым соединением для синтеза различных групп стероидных гормонов.

Лит.: Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Лекарственные средства из растений, под ред. А. Д. Туровой, М., 1962; The carbohydrates, ed. W. Pigmann, N. Y., 1957. *Г. М. Кадатский.*

САРКОЗИН (N-метиламиноуксусная кислота, N-метилглицин) $CH_3NHCH_2CO_2H$, мол. в. 89,10—кристаллы, т. пл. 212—213° (с разл., из спирта), хорошо растворим в воде, плохо — в спирте, нерастворим в эфире. При кипячении водных р-ров С. он разлагается. С. образует соли: хлоргидрат, т. пл. 168—170°; бромгидрат, т. пл. 186—187°; иодгидрат, т. пл. 152°; хлорплатинат, т. пл. 193—194° (с разл.); N-бензоил-С., т. пл. 103,5—104° (с разл.). Химич. свойства С.— общие для α-аминокислот. С хлорцианом С. образует N-метилгидантоин, с мочевиной — N-карбамоил-С., с гипохлоритом натрия — N-хлор-С. При нагревании до температуры плавления С. частично разлагается, а частично переходит в N-метил-2,5-дикетопиперазин.

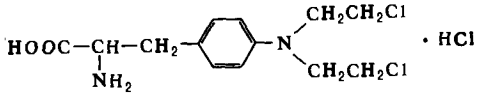
С. входит в состав белка земляного ореха, найден в гидролизатах нек-рых антибиотиков — актиномицетов. В свободном состоянии встречается в составе азотных экстрактивных веществ мышечной ткани. С. может быть получен синтетически, напр.:

$$CH_3NH_2 \cdot HCl + HCHO + KCN \longrightarrow CH_3NHCH_2CN \longrightarrow C.$$

В организме при действии глициноксидазы С. дезаминируется с образованием глиоксиловой к-ты и метиламина. При действии серинокcидазы С. деметилируется в глицин, образуя HCHO, к-рый может служить источником одноуглеродных остатков в процессах биосинтеза. С. синтезируется в печени из холина; служит промежуточным соединением в обмене азотистых веществ в организме.

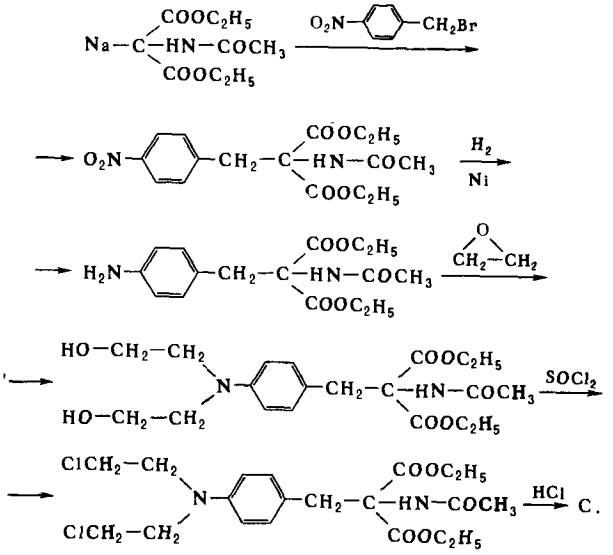
Лит.: Майстер А., Биохимия аминокислот, пер. с англ., М., 1961; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, М., 1961. *А. Е. Васильев.*

САРКОЛИЗИН {гидрохлорид D,L-1-амино-2 [*п*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил]-пропионовой кислоты}



$C_{13}H_{18}O_2N_2Cl_2 \cdot HCl$, мол. в. 341,68—белый или слегка желтоватого цвета порошок, растворим в воде при нагревании, хорошо растворим в разб. к-тах, щелочах и спирте (1 : 1,5), нерастворим в эфире и хлороформе. При нагревании С. с раствором *нингидрина* появляется фиолетовое окрашивание. Для количественного определения навеску С. нагревают с избытком 0,1 н. раствора $AgNO_3$ и избыток $AgNO_3$ оттитровывают NH_4SCN в присутствии железных квасцов, как индикатора.

С. получают след. образом:

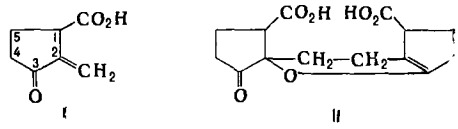


С. предложен для лечения нек-рых форм злокачественных опухолей. При применении С. наблюдается угнетение кровотворения с уменьшением количества лейкоцитов, особенно нейтрофилов.

Лит.: Шкодинская Е. Н. [и др.], Материалы по обмену передовым опытом и научными достижениями в химико-фармацевтической промышленности, 1959, вып. 1/13, 17; Конюхов В. Н. [и др.], Мед. пром-сть СССР, 1961, № 10, 49; Bergel F., Stock J., J. Chem. Soc., 1954, 2409. *В. А. Засосов.*

САРКОМИЦИНЫ — группа веществ, выделенных в 1953 из культуральной жидкости Streptomyces erythrochromogenes. Смесь С. разделяют на компоненты A, A′ и B хроматографией на угле в сочетании с противоточным распределением. Выделение и очистка С. сопровождаются нек-рой потерей активности, что связано с их склонностью к разложению и полимеризации.

Главный компонент смеси — саркомицин A — выделен в виде бесцветного масла с $[\alpha]_D^{20} = -45°$; он представляет собой 2-метиленциклопентанон-3-карбоновую к-ту [I]. Это соединение при нагревании в вакууме легко изомеризуется в 2-метилциклопентен-1-он-3-



карбоновую к-ту, а при гидрировании в присутствии Ni или Pt превращается в (+)-2-метилциклопентанон-3-карбоновую к-ту. В эфирных р-рах или при хранении его концентратов саркомицин A полимеризуется с образованием высокомолекулярного соединения; в кислой среде главным продуктом превращения саркомицина A является димер — саркомицин B (II), к-рый с течением времени превращается в саркомицин E_1 («Z-кристалл»). Последний, а также изомерная ему дикарбоновая к-та, названная «D-кристалл», обнаружены и в культуральной жидкости и являются, очевидно, продуктами превращения саркомицина A. Саркомицин A растворим в воде, метаноле и др. органич. растворителях; Na-соль его растворима в воде, метаноле и водном спирте, а Ca-соль — в воде и спирте.

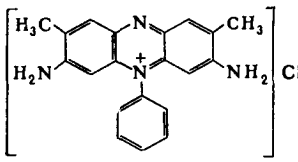
Саркомицин A синтезирован в 1957 конденсацией этилового эфира циклопентанон-3-карбоновой к-ты с

формальдегидом и вторичным амином (по Манниху) с последующим расщеплением полученного третичного амина.

С. проявляют незначительное антибактериальное действие; более характерна для них противоопухолевая активность. В большинстве биологич. исследований были использованы смеси С.; однако установлено, что саркомицин В действует на клетки мышиной карциномы Эрлиха в 5—8 раз слабее, чем саркомицин А.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 1. 3 изд., М., 1961, с. 133. *А. Г. Равдель.*

САФРАНИН (Сафранин Т, толусафранин, 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидрат) $C_{20}H_{19}N_4Cl$, мол. в. 350,85 — азиновый краситель, желто-красные иглы или порошок красно-коричневого цвета; растворы в воде и спирте красного цвета (λ 539 *ммк* и 503,2 *ммк*) флуоресцируют; нерастворим в эфире, в серной к-те с увеличением концентрации последовательно меняет окраску на фиолетовую, синюю и зеленую, при разб. водой цвет изменяется в обратном порядке; в интервале pH 0,3—1 окраска р-ра изменяется от синей до красной. С. образует пикрат, нерастворимый в воде, но растворимый в хлороформе; реакция используется для количественного определения С. Одна из аминогрупп С. легко вступает в реакцию *диазотирования*; соль диазония образует при сочетании *азокрасители*, напр. с β-нафтолом — синего цвета. Диазотирование обеих аминогрупп С. производится в конц. серной к-те.



С. получают окислением водного р-ра эквимолекулярной смеси *о*-толуидина и *п*-толуилендиамина бихроматом калия или двуокисью марганца в присутствии мела при 0—5° и последующей конденсацией полученного *индамина* с анилином при нагревании реакционной массы до кипения. Технич. образцы обычно содержат примеси 3,6-диамино-2,7-диметил-*о*-толилфеназина и других азинов близкого строения.

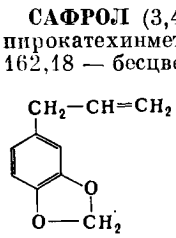
С. — окислительно-восстановительный индикатор, нормальный окислительный потенциал водного р-ра $E_0 = +0{,}24$ *в* (pH 0), —0,29 *в* (pH 7); на E_0 влияет ионная сила р-ра.

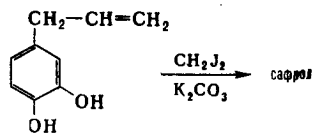
С. окрашивает шелк, шерсть и таннированный хлопок в красный цвет, но окраски непрочны к действию света. Применяют С. для крашения бумаги и кожи, приготовления спиртовых лаков и чернил; как десенсибилизатор в фотографии.

Применяют С., так же как индикатор, при восстановлении Fe (III) и U(IV) действием $CrCl_2$; в микроскопии — для окрасок; для титрования $Na_2S_2O_4$. С. токсичен, вызывает дерматиты и коньюнктивиты.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 343; Чекалин М. А., Химия и технология органических красителей, М., 1956, с. 273. *М. А. Чекалин.*

САФРОЛ (3,4-метилендиоксиаллилбензол, 4-аллилпирокатехинметиленовый эфир) $C_{10}H_{10}O_2$, мол. в. 162,18 — бесцветная жидкость с ароматным запахом; т. пл. 11°, т. кип. 235,9°/760 *мм*, 114—115°/15 *мм*; d_4^{20} 1,100; n_D^{20} 1,5383; нерастворим в воде, растворим в спирте, хлороформе, ацетоне, эфире, с водой образует азеотропную смесь, содержащую 7,7% С. Сафрол входит как главная составная часть в сассафрасовое масло и масло звездчатого аниса. Значительное количество С. содержится также в маслах камфарного и ложнокамфарного лавра. Из этих масел он и выделяется в промышленном масштабе. В лаборатории С. получают взаимодействием *п*-аллилпирокатехина с иодистым метиленом:





В основном С. используют для получения *гелиотропина*, применяют также в нек-рых парфюмерных композициях. *Э. Е. Нифантьев.*

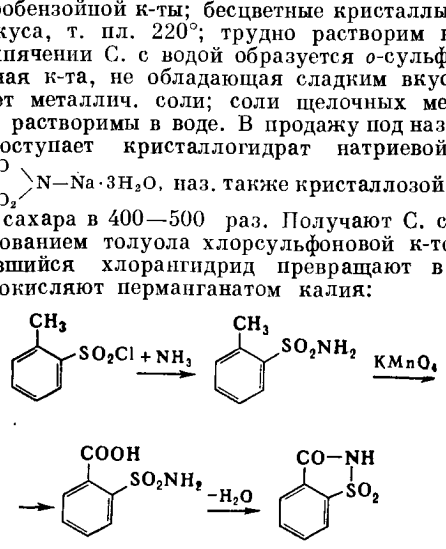
САХАР — см. *Сахароза* и *Сахарное производство.*

САХАРА — группа *углеводов* с относительно небольшим мол. весом; для С. характерна довольно высокая растворимость в воде и способность кристаллизоваться. В последние годы термин «С.» применяют только по отношению к *моносахаридам*, и в особенности к моносахаридам с отклонением в строении (сахара с разветвленной цепью, дезоксисахара, аминосахара), а также к *олигосахаридам*; *полисахариды*, являющиеся высокомолекулярными соединениями, в группу С. не входят. Нек-рые авторы относят к С. только те углеводы, к-рые имеют сладкий вкус, напр. свекловичный или тростниковый сахар — *сахарозу* (бытовое название сахар), плодовый сахар — фруктозу, молочный сахар — лактозу, виноградный сахар — глюкозу и т. д. Термин «С.» иногда отождествляют с термином углеводы, в этом случае С. делят на простые С., не гидролизуемые, и сложные С., гидролизуемые до простых С. См. также статьи *Углеводы*, *Моносахариды*, *Олигосахариды*, *Полисахариды* и литературу при них. *Л. И. Линевич.*

САХАРАЗЫ — см. *Инвертазы.*

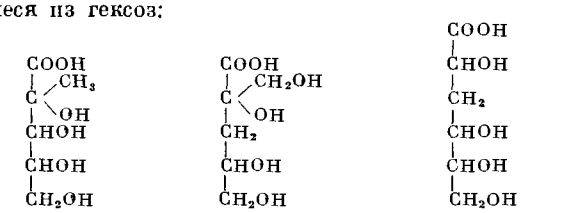
САХАРИДЫ (голозиды) — углеводы, при полном гидролизе к-рых образуется не менее двух молекул *моносахаридов* и не образуется никаких веществ неуглеводного характера. Связь между двумя соседними моносахаридами в С. является гликозидной, т. е. образуется при участии полуацетального гидроксила одного из моносахаридов. С. в зависимости от числа мономерных звеньев в молекуле условно делятся на *олигосахариды*, молекулы к-рых построены из 6—20 остатков моносахаридов, и *полисахариды* (полиозиды, полиголозиды), в состав макромолекул к-рых входит от нескольких десятков до миллионов остатков моносахаридов. *Л. И. Линевич.*

САХАРИН $C_6H_4\langle^{CO}_{SO_2}\rangle NH$, мол. вес 183,25—имид *о*-сульфобензойной к-ты; бесцветные кристаллы сладкого вкуса, т. пл. 220°; трудно растворим в воде. При кипячении С. с водой образуется *о*-сульфамидобензойная к-та, не обладающая сладким вкусом. С. образует металлич. соли; соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. В продажу под названием «С.» поступает кристаллогидрат натриевой соли $C_6H_4\langle^{CO}_{SO_2}\rangle N{-}Na\cdot 3H_2O$, наз. также кристаллозой, к-рая слаще сахара в 400—500 раз. Получают С. сульфохлорированием толуола хлорсульфоновой к-той; образовавшийся хлорангидрид превращают в амид, к-рый окисляют перманганатом калия:



Применяют С. в пищу вместо сахара при диабете; организмом не усваивается, выводится с мочой.

САХАРИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (дезоксиальдоновые кислоты) — полиоксимонокарбоновые к-ты общей формулы $C_nH_{2n}O_n$, образующиеся при изомеризации моносахаридов под влиянием щелочей. Наиболее типичными представителями С. к. являются к-ты, образующиеся из гексоз:



Сахариновая к-та — Изосахариновая к-та — Метасахариновая к-та

С. к.— сильные органич. к-ты; в свободном состоянии в кристаллич. виде не получены; большинство С. к. получены в кристаллич. состоянии в виде лактонов (сахаринов) и в виде солей. Получают С. к. изомеризацией моносахаридов и общими методами синтеза оксикислот. Простейший представитель С. к.— *молочная кислота*, образующаяся при изомеризации треозы глицеринового альдегида. Из тетроз получено 11 С. к., из пентоз и гексоз получены не все теоретически возможные С. к. Механизм образования С. к. не установлен.

Лит.: Advances Carbohydr. Chem., 1957, 12, 35; 1958, 13, 169. *Л. И. Линевич.*

САХАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО — процесс изготовления сахара из сахарной свеклы или сахарного тростника.

Получение сахара из сахарной свеклы. Основным сырьем для С. п. в СССР, западноевропейских странах и США является сахарная свекла. Площадь посева фабричной сахарной свеклы в СССР в 1964 достигла 4,2 млн. *га*, а заготовки этой культуры — 76 млн. *т*. Содержание *сахарозы* в сахарной свекле 17—19%; среднегодовой выход сахара ок. 13%, при переработке свежей свеклы 14—15%. Кроме сахара, при его произ-ве получают также патоку-мелассу (4—4,5% к весу свеклы), в к-рой содержится ок. 50% растворенной сахарозы. Меласса используется для получения этилового спирта, пекарских дрожжей, лимонной и молочной к-т, а также на корм скоту.

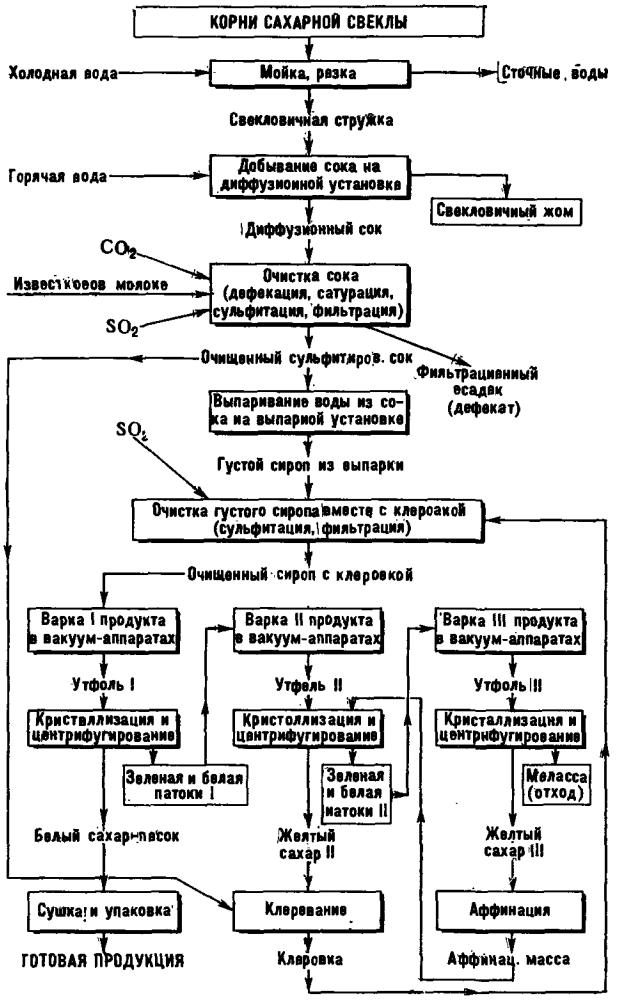
Свекла поступает на сахарный завод непосредственно с полей или после хранения в кагатах на свеклоприемных пунктах. Из бурачных бункеров или приземного склада (кагатного поля) свекла подается на завод по гидравлич. транспортеру, на к-ром установлены устройства для улавливания посторонних примесей (соломы, камней и др.). В моечном отделении завода свекла отмывается от приставшей к ней грязи, здесь же дополнительно улавливаются посторонние примеси. Мытая свекла подается на автоматич. весы; перед ними установлен электромагнитный сепаратор для отделения от свеклы случайно попавших в нее ферромагнитных примесей (защита ножей свеклорезок). После взвешивания свекла поступает в центробежные свеклорезки, где изрезывается в лапшевидную стружку, к-рая направляется в непрерывно действующую диффузионную установку. Здесь свекловичная стружка противоточно обрабатывается соком и горячей водой. Полученный диффузионный сок направляется на дальнейшую очистку, а свекловичные остатки — жом подвергаются прессованию. Отжатая при прессовании жома вода возвращается в диффузионную установку, а жом в сыром или сухом виде используют как корм для животных. Выход сухого жома составляет ок. 6% от веса переработанной свеклы. Сок, поступающий из диффузионной установки, подвергают очистке многократной обработкой известковым молоком (преддефекация и основная дефекация), углекислым газом (I и II сатурации) и сернистым газом (сульфитация).

Необходимые для очистки сока известь и углекислый газ получают обжигом известняка в шахтных пересыпных известково-обжигательных печах, а сернистый газ — сжиганием серы в ротационных печах. Известь на дефекации взаимодействует с содержащейся в диффузионном соке сахарозой, образуя сахарат кальция, а также разлагает и осаждает имеющиеся в соке несахаристые вещества. При воздействии на сатурации углекислого газа из сахарата кальция выделяется сахароза в свободном виде, а освобождающаяся известь осаждается в виде мелкодисперсного $CaCO_3$, к-рый адсорбирует содержащиеся в соке несахаристые примеси и обесцвечивает сок. Диффузионный сок, имевший вначале слабокислую реакцию, после сатурации становится щелочным (pH 10—11 после I сатурации). Сульфитация сока проводится для его дальнейшего обесцвечивания и уменьшения вязкости. Очищенный сок направляется на многокорпусную выпарную установку, где концентрируется в густой сироп, содержащий 60—65% сухих веществ. Вторичные соковые пары из выпарных аппаратов используются для нагрева и уваривания продуктов произ-ва, что значительно повышает кратность действия первичного пара, обогревающего выпарку (в выпарной установке сахарного завода 1 *кг* пара выпаривает из сока 2—2,5 *кг* воды). Густой сироп из выпарной установки подвергается очистке (сульфитации), после чего фильтруется и поступает в вакуум-аппараты на уваривание и кристаллизацию. Сгущение сиропа в вакуум-аппаратах производится до получения кристаллич. массы— утфеля, представляющей собой смесь кристаллов сахара и маточного р-ра — патоки.

Современная типовая технологич. схема произ-ва (см. стр. 751) предусматривает трехпродуктовую схему работы сахарных заводов с увариванием и обработкой трех утфелей (I, II и III). Сначала в вакуум-аппаратах уваривается утфель I, к-рый при обработке в центрифугах дает белый сахар-песок и две патоки— зеленую (межкристальный оттек) и белую (от пробеливания сахара в центрифугах водою). Белый сахар-песок высушивается, упаковывается и поступает на склад готовой продукции. Зеленая и белая патоки I продукта идут на уваривание утфеля II, к-рый после кристаллизации в мешалках подвергается в центрифугах разделению на желтый сахар II и зеленую (бурую) и белую патоки II продукта. Эти патоки поступают далее на уваривание утфеля III, подвергающегося длительной кристаллизации в дисковых утфелемешалках с водяным охлаждением и затем после кратковременного подогрева, поступающего на обработку в центрифуги III продукта. В результате из утфеля III получаются желтый сахар III и патока-меласса. Желтый сахар подвергается т. наз. аффинации (очистке путем промывки подогретой зеленой патокой I). Получаемая при этом аффинационная масса (аффинационный утфель) обрабатывается в центрифугах II продукта вместе с утфелем II. Аффинированный желтый сахар III растворяется вместе с желтым сахаром II в горячем очищенном соке и получаемый при этом густой р-р (клеровка), содержащий 65% сухих веществ, присоединяется к сиропу из выпарки и вместе с ним идет на очистку (сульфитацию и фильтрацию) и затем на варку утфеля I. Все возвращаемые в произ-во сахарные полупродукты в результате переработки их с основными продуктами превращаются в конечном итоге в белый сахар-песок и патоку-мелассу.

На ряде сахарных заводов СССР имеются сепарационные цехи для дополнительного обессахаривания известью патоки-мелассы. Процесс обессахаривания

(сепарация сахара из мелассы) заключается в воздействии тонко помолотой известковой пыли на разб. паточный р-р. При этом получается нерастворимый трехкальциевый сахарат, к-рый отфильтровывают,



Принципиальная технологич. схема свеклосахарного произ-ва.

промывают водой и в виде сахаратного молока направляют в основное производство на очистку сока вместо известкового молока. Методом известковой сепарации из мелассы извлекается 70—75% содержащегося в ней сахара, что увеличивает выход сахара из свеклы на 10—12% (к достигаемому без сепарации). При сепарации нек-рую часть мелассы (15—20% общего ее количества) необходимо периодически или непрерывно выводить из произ-ва в виде т. наз. дискардной патоки.

Получение сахара из сахарного тростника. В тростниково-сахарном произ-ве сырьем служат срезанные стебли сахарного тростника, содержащие 13—15% сахарозы, а продукцией является неочищенный сахар-сырец. Свежие стебли тростника, поступившие на завод, измельчаются ротационными ножами на короткие куски, из к-рых в многовальцовых прессах (мельницах) отжимается сок. Отжатые стебли тростника (б а г а с с а) используются в основном как топливо здесь же на заводах; частично багасса идет на изготовление строительных плит (картона). Сок из прессов поступает на очистку, заключающуюся в его обработке небольшим количеством извести (без сатурации), с последующим отстаиванием и фильтрацией. Очищенный сок выпаривается; сироп и патока подвергаются трехкратному увариванию в вакуум-аппаратах, кристаллизации и центрифугированию. Выпускаемый из произ-ва сахар-сырец представляет собой смесь непробеленных сахаров от первых двух утфелей (*A* и *B*). Выход кристаллич. сахара составляет 11—13% к весу стеблей тростника. Отходом произ-ва является тростниковая патока-меласса, выход к-рой равен 3—4% к весу стеблей тростника; содержание сахарозы в патоке ок. 30%.

При переработке на белый сахар-песок тростниковый сахар-сырец на сахарных заводах СССР сначала подвергают очистке, затем растворяют (клеруют) в горячей воде, очищают известью и углекислым газом, после чего очищенный р-р сгущают (на выпарке) и перерабатывают по трех- или четырехпродуктовой схеме с аффинацией желтого сахара последнего продукта.

Получение рафинада. Сахаро-рафинадное произ-во состоит из след. основных технологич. процессов. Сахар-песок растворяют (клеруют) в горячей воде в сироп, содержащий 72—73% сухого вещества, фильтруют через костяно-угольную крупку или активированный уголь (на новых заводах через ионообменные смолы-иониты) и уваривают в рафинадный утфель (92% сухого вещества). После его центрифугирования и пробелки водой получают сырую р а ф и н а д н у ю к а ш к у, представляющую собой влажные кристаллы сахара, к-рая обрабатывается в механич. прессах. Спрессованный в виде брусочков сахар-рафинад высушивают, раскалывают на отдельные куски и упаковывают. При центрифугировании первого рафинадного утфеля получают патоки-оттеки, к-рые при дальнейшей переработке дают еще 1—2 рафинадных утфеля: при их переработке получают также рафинад и из оттеков от рафинада уваривают 3—4 продуктовых утфеля, дающих белый и желтый сахара, возвращаемые на переварку, и т. наз. р а ф и н а д н у ю п а т о к у (отход произ-ва).

* * *

Потребительский белый сахар-песок представляет собой весьма чистый кристаллич. продукт, содержащий (в пересчете на сухое вещество) не менее 99,75% сахарозы, не более 0,05% инвертного сахара (редуцирующих веществ) и не более 0,03% золы. Влажность потребительского сахара-песка не должна превышать 0,14%.

Сахар-рафинад выпускается в виде кускового рафинада и рафинированного сахара-песка. В пересчете на сухое вещество сахар-рафинад содержит не менее 99,9% сахарозы и не более 0,05% инвертного сахара. Влажность рафинированного сахара-песка допускается не более 0,1%, кускового рафинада — не более 0,2—0,3%.

Общая мировая выработка сахара (в пересчете на сахар-сырец; переводной коэфф. для пересчета с сырца на белый сахар =0,9) в 1962—63 достигла 52,6 млн. *т*, в том числе из сахарной свеклы 21,3 млн. *т* (40,5%) и из сахарного тростника 34,3 млн. *т* (59,5% от общей выработки).

В СССР в 1961 было выработано 8,4 млн. *т* белого сахара-песка (или в пересчете на сырец 9,3 млн. *т*), включая 2,4 млн. *т*, выработанных из импортного сахара-сырца. По плану на 1965 общая выработка сахара-песка в СССР превысит 10 млн. *т*. По объему произ-ва сахара Советский Союз занимает первое место в мире. Выработка сахара-рафинада в СССР составляет 2,0—2,1 млн. *т*.

Характерной особенностью С. п. является высокая степень механизации и частичная автоматизация производственных процессов.

Лит.: Силин П. М., Технология свеклосахарного и сахарорафинадного производства, М., 1958; Востоков А. И., Лепешкин И. П., Производство сахара из свеклы, вып. 1, М., 1960; Справочник сахарника, ч. 1, под ред. И. П. Лепешкина, М., 1963; Технология свеклосахарного производства, пер. с англ., М., 1958; Принципы технологии сахара, пер. с англ., М., 1961. *И. П. Лепешкин.*

САХАРНЫЕ КИСЛОТЫ (альдаровые кислоты, гликаровые кислоты) — двухосновные полиоксикарбоновые к-ты, производные сахаров, общей формулы $HOOC—(CHOH)_n—COOH$, где $n>1$. Названия С. к. производят от моносахаридов, окислением к-рых они образуются, заменяя окончание «оза» на «аровая» (напр., из рибозы — рибаровая к-та, из маннозы — маннаровая к-та и т. д.). В зависимости от длины углеродной цепи С. к. делятся на след. группы:

а) трехуглеродную к-ту — тартроновую, или оксималоновую, $HOOC—CHOH—COOH$; эту моноокисикислоту относят к С. к. условно, поскольку она является продуктом окисления треозы (глицеринового альдегида).

б) Четырехуглеродные, или тетраровые, к-ты ($n=2$), генетически связанные с тетрозами (треозой и эритрозой), известны под названием винных к-т (диоксиянтарных); существуют 4 формы стереоизомерных тетраровых к-т (см. *Винные кислоты*).

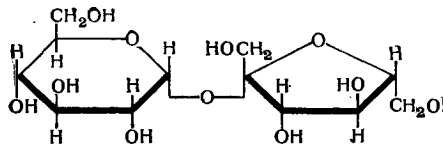
в) Пятиуглеродные, или пентаровые, к-ты (триоксиглутаровые к-ты, $n = 3$), в состав к-рых входят след. стереоизомеры: ксиларовая (*ксило*-триоксиглутаровая); рибаровая (*рибо*-триоксиглутаровая); D- и L-арабаровая (D- и L-ликсаровая, D- и L-*арабо*-триоксиглутаровая). Известны также и шестиуглеродные, или гексаровые, кислоты: D- и L-маннаровая (D- и L-*манно*-сахарная); D- и L-глюкаровая (D- и L-*гуло*-сахарная, или сахариая; D- и L-гуларовая); D- и L-таларовая (D- и L-таломуциновая; D- и L-альтраровая); D- и L-идаровая (D- и L-*идо*-сахарная); алларовая (алломуциновая); галактаровая (муциновая, или слизевая).

Большинство С. к. получено в кристаллич. виде. С. к. дают реакции карбоновых к-т и полигидроксильных соединений; Фелинга р-р С. к. не восстанавливает, аммиачный р-р $AgNO_3$ — восстанавливает. С. к. дают характерные соли с металлами.

Получают С. к. окислением соответствующих моносахаридов и полиатомных спиртов, а также полисахаридов. Образованием С. к. при окислении моносахаридов пользуются для идентификации свободных моносахаридов и моносахаридных компонентов в олиго- и полисахаридах.

Лит.: Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., Л., 1960; The Carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Micheel F., Chemie der Zucker und Polysaccharide, 2 Aufl., Lpz., 1956. *Л. И. Линевич.*

САХАРОЗА (свекловичный сахар, тростниковый сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$, мол. в. 342,296 — углевод, относящийся к группе *дисахаридов*, построен из остатков D-глюкозы и D-фруктозы — α-D-глюкопиранозил-(1→2)-β-D-фруктофуранозид:



С. — самый распространенный дисахарид растений; особенно богаты С. стебли сахарного тростника и сахарная свекла.

С. — бесцветные кристаллы сложной многогранной формы моноклинич. системы; $d_4^{15} = 1,5879$; т. пл. 185—186°, $[\alpha]_D=+66,53°$. При нагревании выше 200° С. разлагается (этот процесс наз. карамелизацией). С. хорошо растворяется в воде; в абс. этиловом и метиловом спиртах не растворяется; в водно-спиртовых смесях растворимость С. возрастает с увеличением содержания воды в смеси. В неполярных органич. растворителях С. не растворяется; умеренно растворима в анилине, пиридине, этилацетате, амилацетате, расплавленном феноле, жидком аммиаке и в смесях ацетона с водой.

С. — невосстанавливающий *олигосахарид*. Под влиянием кислот и фермента β-фруктофуранозидазы (шифр 3.2.1.26 — см. *Номенклатура и классификация ферментов* и *Инвертазы*) С. гидролизуется до D-глюкозы и D-фруктозы, что сопровождается изменением направления вращения плоскости поляризованного луча р-ром сахара (см. *Инверсия сахаров*). Щелочами С. не гидролизуется. Со щелочными и щелочноземельными металлами образует сахараты, аналогичные алкоголятам. При действии CaO на сахараты выделяется свободная С. Дрожжами С. не сбраживается. С. — слабая к-та, $pK_a=3\cdot10^{-13}$. С. дает специфич. реакцию с диазоурацилом (синее окрашивание), к-рую применяют для качественного определения С. Для этих целей также м. б. использовано превращение С. в декстран под влиянием декстранообразующих микроорганизмов или специфич. фермента декстран-сахаразы. Количественное определение С. проводят обычно физич. и физико-химич. методами: денсимметрич., весовыми, рефрактометрич., поляриметрич. и др. методами. С. получена из многих растений и синтетически из составляющих ее моносахаридов.

Получают С. в промышленных масштабах из сахарного тростника и сахарной свеклы (см. *Сахарное производство*), а также из др. сахароносов (сахарного сорго, сахарной кукурузы и др.).

Лит. см. при ст. *Дисахариды* и *Сахарное производство*. *Л. И. Линевич.*

СВАРТСА РЕАКЦИЯ — обмен галогенов в органич. соединениях на фтор действием трехфтористой сурьмы. Специфич. область применения С. р. — замена фтором атомов галогена в группировках CX_3-, CHX_2-, -CX_2-. Замена в группах CH_2X-, -CHX- и -CRX-крайне редка.

В большинстве случаев С. р. требует присутствия каталитич. количеств $SbCl_5$. В реакционной смеси устанавливаются равновесия:

$$SbF_3+SbCl_5 \rightleftarrows SbF_3Cl_2 \rightleftarrows SbF_3+Cl_2$$

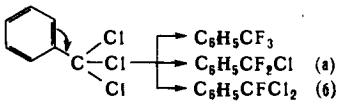
Условия С. р. зависят от легкости фторирования, устойчивости и летучести исходных и конечных веществ, от применяемых катализаторов и т. д. Так, в случае легко фторирующихся соединений продукты реакции отгоняют по мере их образования, причем режим отбора можно регулировать т. обр., чтобы получать соединение определенной степени фторирования. При необходимости применяют автоклавы, причем и в этом случае более летучий продукт фторирования можно непрерывно или периодически отбирать через дросселирующее устройство. Нелетучие продукты фторирования выделяют после разложения реакционной смеси водой. Обычно С. р. не требует растворителя, однако могут быть применены дихлорэтан, бензотрифторид, этилцеллозольв и др.

Обычно фторируют полихлориды, т. к. из всех полигалогенидов эти соединения наиболее доступны и меньше подвергаются деструкции в условиях реакции. Наиболее активны в С. р. трихлорметильная и дихлорметиленовая группы, менее активна дихлорметильная группа. Если трихлорметильная группа связана с атомом углерода, не содержащим галогена, то ее можно превратить в CF_3; если же соседний атом углерода связан с галогеном, то фторирование приводит только к CF_2Cl. Т. обр., рядом стоящие полихлоралкильные группы затрудняют фторирование и делают полную замену хлора на фтор невозможной.

Перечисленные закономерности иллюстрируются след. примерами:

$$CCl_4 \longrightarrow CF_2Cl_2 + CFCl_3$$
$$CHCl_3 \longrightarrow CHFCl_2 + CHF_2Cl$$
$$CCl_3-CCl_3 \longrightarrow CFCl_2-CCl_3 \longrightarrow CFCl_2-CFCl_2 \longrightarrow CF_2Cl-CFCl_2$$
$$CCl_3-CHCl_2 \longrightarrow CFCl_2-CHCl_2 \longrightarrow CF_2Cl-CHCl_2$$
$$CHCl_2-CHCl_2 \longrightarrow CHFCl-CHCl_2 \longrightarrow CHF_2-CHCl_2$$
$$CCl_3-CCl_2-CCl_3 \longrightarrow CFCl_2-CCl_2-CCl_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CFCl_2-CCl_2-CFCl_2 \longrightarrow CF_2Cl-CCl_2-CFCl_2$$

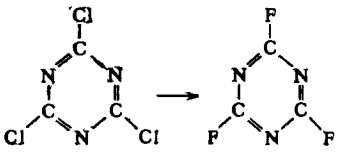
Способность Cl к обмену на F резко возрастает, если связь C—Cl сопряжена с кратной связью или неподеленной электронной парой. В этих случаях замена происходит в мягких условиях, без катализаторов, причем наличие галогена у соседнего атома углерода с двойной связью не мешает фторированию:



Реакции (а) и (б) протекают при недостатке фторирующего агента в мягких условиях. Чрезвычайно легко фторируется также дихлорметиленовая группа, расположенная между двумя алкильными группами:

$$CH_3-CCl_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CF_2-CH_3$$

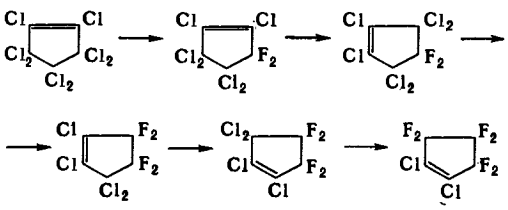
Возможно, что причиной активации в данном случае является σ, σ-сопряжение связей C—H и C—Cl. При действии SbF_3 не происходит замещения галогена у атома углерода с двойной связью, а также в ароматич. и гетероциклич. соединениях. Исключением является хлористый цианур:



При фторировании перхлорбутадиена по методу Свартса образуется 2,3-дихлорперфторбутен-2:

$$Cl_2C=CCl-CCl=CCl_2 \xrightarrow{SbF_3Cl_2} [Cl_3C-CCl=CCl-CCl_3] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CF_3-CCl=CCl-CF_3$$

Фторирование перхлорциклопентена сопровождается аллильными перегруппировками:



С помощью С. р. в гексахлорацетоне можно заменить до 5 атомов Cl:

$$Cl_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CCl_3 \longrightarrow F_2ClC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CFCl_2 + \quad 62\%$$
$$+ F_2ClC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_2Cl + CF_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_2Cl$$
$$29\% \qquad 4\%$$

Очень легко замещается хлор фтором в хлорангидридах кислот:

$$RCOCl \longrightarrow RCOF, \quad COCl_2 \longrightarrow COFCl + COF_2$$

Действием SbF_3 можно заменить хлор, связанный с PSi или :

$$R_2SiCl_2 \longrightarrow R_2SiF_2; \quad RPCl_2 \longrightarrow RPF_2$$

Вариантом С. р. является фторирование безводным фтористым водородом в присутствии каталитич. количеств соединений 3- и 5-валентной сурьмы (как переносчиков галогена):

$$SbCl_3 + HF \longrightarrow SbF_3 + HCl$$
$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl + SbF_3 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-F + SbCl_3$$

Благоприятствует этому процессу практически полная нерастворимость HCl в безводном фтористом водороде. С. р.— один из важнейших методов введения фтора в органич. соединения; находит широкое применение в лабораторной практике и пром-сти. Последнее в особенности относится к варианту с применением безводного фтористого водорода. Таким путем получают, напр., *фреоны*.

Лит.: Ловлейс А., Роуч Д., Постельнек У., Алифатические фторсодержащие соединения, пер. с англ., М., 1961; Гудлицкий М., Химия органических соединений фтора, пер. с чеш., М., 1961. *Б. Л. Дяткин.*

СВЕРХКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — комплексные соединения, в состав к-рых входят координированные группы в числе большем, чем это характерно для комплексообразующего иона. Таковы, напр., кристаллогидраты — $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, $[CrPy_2 \cdot (H_2O)(OH)_3] \cdot 6H_2O$, аммиакаты — $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6] \cdot 14NH_3$, соединения, содержащие молекулы аминов,— $[PtEnCl_4]2Py$ [где Py означает C_5H_5N, а En означает $NH_2—CH_2—CH_2NH_2$] и др. Возможность образования С. с. обусловлена следующими факторами: 1) Вокруг комплексного иона действует сферически симметричное электростатич. поле, подобное тому, к-рое действует около простых ионов (правда, поле это значительно слабее, т. к. размеры комплексных ионов гораздо больше, чем простых). За счет сил этого остаточного поля около комплексного иона во второй, третьей, а иногда даже четвертой координационных сферах могут удерживаться ионы и дипольные молекулы. 2) «Лишние» молекулы могут находиться в пустотах кристаллич. решетки соли и удерживаться за счет ван-дер-ваальсовых сил. 3) Нек-рые молекулы аддендов в координированном состоянии не являются координационно насыщенными и сохраняют способность к дальнейшему присоединению. В частности, такими свойствами обладают группы CN, SCN. Поэтому комплексные хлориды, цианиды и роданиды легко присоединяют молекулу $AgNO_3$, причем строение полученных продуктов представляется следующим образом:

$$\begin{bmatrix} NH_3 & & SCN \\ & Pt & \\ NH_3 & & SCN \end{bmatrix} + AgNO_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & & SCNAg \\ & Pt & \\ NH_3 & & SCN \end{bmatrix} NO_3$$

Образование подобного рода соединений доказывается методом измерения молекулярных весов, полярографич. и некоторыми другими. 4) Очень часто молекулы комплексных соединений, входящие в состав сверхкомплексных, оказываются связанными за счет сил окислительно-восстановительного или кислотно-основного взаимодействия. Например, в состав С. с. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \cdot [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$ входят вещества, характеризующиеся слабовыраженными кислотными — $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, и основными — $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$, свойствами. В молекулярных соединениях типа $EnCl_2Pt \cdot EnCl_4Pt$, содержащих производные 2- и 4-валентной платины, по-видимому, осуществляется связь за счет окислительно-восстановительного взаимодействия (миграция двух хлорогрупп от соединения $EnCl_2Cl_2Pt$ к $EnCl_2Pt$).

Лит.: Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, 2 изд., М.— Л., 1951; Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлар и Д. Буш, пер. с англ., М., 1960; Вернер А., Новые воззрения в области неорганической химии, 5 изд., Л., 1936. *Н. Н. Желиговская.*

СВЕТОФИЛЬТРЫ — см. *Спектрофотометрия.*

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЛАКИ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ — см. *Фотографические светочувствительные материалы.*

СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ (люминофоры) — вещества, способные преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое **излучение** (люминесцировать). Различают неорганические и органические люминофоры. Неорганические кристаллич. люминесцирующие вещества называют кристаллофосфо́рами (или фосфо́рами). Те кристаллофосфоры, к-рые обладают большой яркостью и удовлетворяют по своим свойствам требованиям практики, наз. люминофорами. Этим же термином обозначают подобные органич. люминесцентные вещества (см. ниже).

По типу возбуждения свечения различают: ф о т о л ю м и н о ф о р ы — трансформирующие ультрафиолетовое излучение в видимый свет; к а т о д о л ю м и н о ф о р ы — преобразующие в световое излучение энергию бомбардирующих их электронов; р е н т г е н о л ю м и н о ф о р ы — светящиеся под действием рентгеновских лучей; р а д и о л ю м и н о ф о р ы — светящиеся под действием радиоактивного излучения; э л е к т р о л ю м и н о ф о р ы — свечение к-рых возбуждается наложением электрич. поля.

В отличие от органич. люминофоров, свечение у кристаллофосфоров обусловливается в большинстве случаев присутствием посторонних катионов, содержащихся в малых количествах (от *0,001* до *1%*). Эти примеси называют активаторами, а кристаллич. вещество, в к-ром они содержатся,— основанием. Напр., в фосфорах ZnS — Cu, Zn_2SiO — Mn активаторы: медь и марганец; основания: ZnS и Zn_2SiO_4. На люминесценцию активатора в значительной степени влияет его непосредственное окружение, поэтому оказалось целесообразным ввести понятие центров люминесценции, подразумевая под этим термином те образования в кристаллофосфоре, к-рые ответственны за его свечение. В нек-рых фосфорах таковыми являются дефекты в решетке (напр., F-центры в NaCl). Особую группу представляют фосфоры типа вольфраматов, в к-рых до сих пор не удалось обнаружить примесных активаторов, и свойство люминесцировать принадлежит, по-видимому, самому веществу.

Основными характеристиками люминофоров являются: цвет свечения, определяемый спектром излучения, максимум к-рого может быть как в видимой области, так и в невидимой (инфракрасной или ультрафиолетовой); выход — коэфф. трансформации поглощенной энергии в излучение; инерционность — длительность свечения после прекращения возбуждения; она может колебаться от 10^{-9} сек. до многих часов.

По кристаллохимич. структуре неорганич. фосфоры делятся на гомодесмические, в к-рых ионы (атомы) удерживаются связями одного характера (как, напр., NaCl, ZnS), и гетеродесмические — со сложными анионами, напр. с тетраэдрическими SiO_4 в силикатах.

Приготовление неорганич. люминофоров сводится обычно к прокалке при высокой темп-ре шихты, состоящей в случае гомодесмич. фосфоров из основания, напр. ZnS, активатора и в большинстве случаев также плавня (напр., NaCl, $MgCl_2$), роль к-рого сводится к облегчению равномерного распределения активатора в основании. Гетеродесмич. фосфоры получаются из исходных веществ и активатора, напр. $(Sr, Mg)_3(PO_4)_2$ из $SrCO_3 + MgCO_3 + NH_4HPO_4 + SnO$, в результате реакций, протекающих при прокалке содержащей их шихты. Люминофоры могут быть также получены в виде крупных кристаллов, преим. из расплавленных сред, и в виде тончайших (от 0,01 *мк* до 10 *мк*) сублимированных пленок методом возгонки.

Основное требование к исходным веществам, применяемым для получения люминофоров,— высокая степень чистоты. Уже незначительная примесь нек-рых катионов (тушителей), напр. железа в сульфиде цинка порядка 10^{-6} *г/г*, сильно снижает выход (яркость) свечения люминофоров. Поэтому здесь требуется более высокая степень чистоты, чем «химически чистый», ее называют «люминофорно-чистый».

Неорганич. люминофоры получили в настоящее время широкое применение: 1) в люминесцентных лампах — люминофоры, напр. $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F)_2$ — — Sb, Mn, нанесенные тонким слоем на внутренние стенки ламп, трансформируют ультрафиолетовое излучение ртутного разряда в видимое, благодаря чему энергетич. эффективность таких ламп в 5 и больше раз выше ламп накаливания; 2) в электронолучевых трубках — из люминофоров, напр. $ZnS \cdot CdS$ — Ag, Zn_2SiO_4 — Mn, изготовляют экраны для осциллографов, телевизоров, радиолокаторов и др.; 3) люминофоры, напр. $ZnS \cdot CdS$ — Ag, $CaWO_4$, применяют для изготовления разнообразных рентгеновских экранов; 4) люминофоры типа ZnS служат индикаторами высокоэнергетич. радиации; 5) для покрытия циферблатов часов, шкал авиационных приборов, специальных указателей и др. применяют светящиеся составы постоянного действия, представляющие собой обычный ZnS — Cu, но с незначительной добавкой β-, а иногда α-излучателя, благодаря этому их свечение практически постоянно в течение многих лет. В зависимости от назначения люминофоров к ним предъявляются специфич. требования.

О р г а н и ч. л ю м и н о ф о р ы, или, как их чаще называют, л ю м о г е н ы,— ярко люминесцирующие органич. соединения. Установлены нек-рые закономерные связи химич. структуры молекул с их люминесценцией; в молекулах всех люмогенов имеются «цепочки» сопряженных связей, нередко образующие замкнутую цепь, их молекулы имеют плоскостную структуру и др.

Основные свойства люмогенов, обеспечивающие их практич. ценность, заключаются в следующем: как и неорганич. люминофоры они обладают большой яркостью свечения; для них характерна малая инерционность, порядка 10^{-8}— 10^{-9} сек.; они отличаются малой плотностью (*1,0—1,5 г/см³*), вследствие чего для изготовления люминесцентных изделий их требуется в три-четыре раза меньше, чем фосфоров; по сравнению с фосфорами они легче измельчаются и, кроме того, при этом не изменяются и не ослабляются их люминесцентные свойства.

Органич. люминесцентные вещества находят разнообразные применения в практике: из люмогенов изготовляют дневные (т. е. возбуждаемые видимым светом) очень яркие флуоресцентные краски различных типов (полиграфические, художественные, эмалевые и т. д.), а также люминесцентные материалы (ткани, бумаги, пластмассы и т. п.). Их используют для разных целей: для достижения зрительных эффектов в театрах, цирках и т. п., для создания ярких уличных и иных реклам, для изготовления карт, шкал и т. д. Нек-рые специальные люмогены применяют для «оптического отбеливания» различных материалов, тканей, волокон, бумаги, фотобумаги и т. д. В ряде случаев люмогены используют для защиты материалов от старения: люмоген поглощает ультрафиолетовый свет и тем самым предупреждает его вредное действие на ткань.

Чрезвычайно разнообразны применения люмогенов для целей люминесцентного анализа. По количеству расходуемого люмогена первое место занимает люминесцентная дефектоскопия, позволяющая обнаруживать невидимые глазу волосные трещины и иные дефекты на поверхности деталей по остающемуся на них люминесцирующему следу люмогена. В биологии и медицине широко используют люмогены, или, как

их в этом случае называют, «флуорохромы», для окраски микро- и макрообъектов. Особенно широкое развитие получила люминесцентная микроскопия.

Многие из люмогенов являются ценными реактивами в химич. люминесцентном анализе. С помощью люмогенов изготовляют «люминесцентные меченые пески» для наблюдения стихийного перемещения песка или грунта под водой или на суше и т. д. Органич. люминесцентные вещества, напр. антрацен, стильбен, нафталин с примесью антрацена и т. д., применяют в виде монокристаллов или в растворах как сцинтиллятор для регистрации ядерных излучений.

Отечественная химич. пром-сть выпускает довольно широкий ассортимент органич. люминофоров различных цветов свечения: люмогены — водно-голубой (диксантилен), светло-зеленый [2-(-о-оксифенил) бензоксазол], светло-желтый (2,2′-диокси-1,1′-нафтальдазин), оранжево-красный [4(4′-деметиламинобензилиден)-2-фенилоксазалон-5] и др.

Лит.: Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых тел, М.—Л., 1951; Люминесцентный анализ, под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер, М., 1961; Прингсхейм П., Фогель М., Люминесценция жидких и твердых тел..., пер. с англ., М., 1948; Фридман С. А., Черепнев А. А., Светящиеся составы постоянного и временного действия, М.— Л., 1945.

М. А. Константинова-Шлезингер, В. К. Матвеев, С. А. Фридман.

СВИНЕЦ (Plumbum) Pb — химич. элемент IV гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 82, ат. в. 207, 19. Природный С. состоит из смеси стабильных изотопов Pb^{204}, Pb^{206} (RaG), Pb^{207} (AcD) и Pb^{208} (ThD), средняя относительная распространенность к-рых в природной смеси изотопов соответственно равна: 1,48%, 23,6%, 22,6% и 52,3%. Последние три изотопа являются конечными продуктами радиоактивного распада урана, актиния и тория соответственно (см. *Радиоактивные ряды*). Поэтому изотопный состав С. весьма разнится для образцов различных месторождений и может служить критерием геологич. возраста породы (см. *Возраст геологический абсолютный*). В природе образуются и радиоактивные изотопы С.: Pb^{209}, Pb^{210} (RaD), Pb^{211} (AcB), Pb^{212} (ThB), Pb^{214} (RaD). Важнейшие радиоактивные изотопы — Pb^{209} ($T_{1/2}$ = 3,3 часа) и Pb^{210} ($T_{1/2}$ =23,3 года), получаются в ядерных реакторах и поставляются промышленностью для исследовательских целей. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом С. 0,17±0,01 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома $6s^2\,6p^2$. Энергии ионизации (в *эв*) $Pb^0 \to Pb^+ \to Pb^{2+} \to Pb^{3+} \to Pb^{4+} \to Pb^{5+}$ соответственно равны: 7,415; 15,028; 31,93; 42,11; 69,4.

Металлургия С. имеет древнюю историю. Монеты и медальоны из С. найдены в египетских захоронениях (5000—7000 лет до н.э.). Свинцовые водопроводные трубы, хорошо сохранившиеся, извлечены при раскопках Древнего Рима, а орнаментальное свинцовое литье 2000-летней давности встречается в различных частях земного шара. Можно полагать, что выплавка С. была одним из первых известных человеку металлургич. процессов.

Среднее содержание С. в земной коре $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ вес.%. Самородный свинец в виде мелких округлых зерен и чешуек встречается редко. Наиболее важный минерал С.— галенит (свинцовый блеск) PbS, встречается во всех сульфидных рудах гидротермального происхождения. Кристаллич. структура галенита кубическая, типа NaCl, цвет свинцово-серый, плотн. 7,4—7,6, твердость 2—3, хрупок. Часто минерал содержит примеси в виде Ag_2S и $AgBiS_2$ в твердом растворе. Обычно наличие Zn, Cd, Sb, Bi, Cu, Sn, In, Tl, Au, Se, Te. При выветривании месторождений галенит покрывается сначала коркой англезита $PbSO_4$ (свинцовый купорос), переходящего с поверхности в церуссит $PbCO_3$ (белая свинцовая руда)— важнейший минерал зоны окисления. Эти труднорастворимые соединения образуют как бы плотную рубашку вокруг центральных, не тронутых разрушением участков галенита. Известны другие, более редкие минералы, напр. клаусталит PbSe, алтаит PbTe, а также большое число сложных сульфидов. Практически почти все производство С. связано с добычей сульфидных минералов. Наличие в них ценных спутников С. создает благоприятные условия для комплексного использования сырья.

Физические и химические свойства. С.— мягкий, ковкий и пластичный металл серого цвета с синеватым оттенком. На свежеполированной поверхности металл серо-белый, но быстро тускнеет. С. кристаллизуется с образованием кубич. гранецентрированной решетки, a = 4,9389 Å. Полиморфных модификаций С. не имеет. Атомный радиус 1,74 Å, ионные радиусы Pb^{2+} 1,26 Å, Pb^{4+} 0,76 Å. Плотн. твердого С.: 11,336 (20°); 11,005 (327°); плотн. жидкого: 10,686 (327,4°), 10,078 (850°). Т. пл. 327,4°, т. кип. 1740°. Теплота плавления 5,89 *кал/г*, теплота испарения в точке кипения 204±1 *кал/г*. Давление пара С. составляет (*мм рт. ст.*) : 1 (987°); 10 (1167°); 100 (1417°); 200 (1508°); 400 (1611°). Уд. теплоемкость (*кал/г·град*) : 0,0297 (0°); 0,0306 (20°), 0,0320(100°); 0,039(327°,жидк.); 0,037 (500°). Термич. коэфф. линейного расширения $29{,}1 \cdot 10^{-6}$(при обычной темп-ре), $31{,}3 \cdot 10^{-6}$ (200—300°). Теплопроводность (*кал/см·град·сек*): 0,083 (0°); 0,081 (100°); 0,077 (200°); 0,074 (300°); 0,039 (330°); 0,038 (400°); 0,037 (500°); 0,036 (600°). Уд. электросопротивление (*мком·см*): 19,20 (0°); 27,40 (100°); 54,761 (320°); 94,6 (327,4°); 96,735 (330°); 107,2 (600°); 116,4 (800°). Термич. коэфф. электросопротивления $4{,}27 \cdot 10^{-3}$ (0—100°). Темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 7,2° К. С. диамагнитен, с уд. магнитной восприимчивостью $-0{,}12 \cdot 10^{-6}$. С.— самый мягкий среди обычных тяжелых металлов, значительно мягче, чем олово. Его можно резать ножом и даже царапать ногтем. Вследствие большой мягкости и пластичности С. легко прокатывается в листы, однако ввиду незначительной прочности из него нельзя вытянуть очень тонкую проволоку. Модуль упругости 1700 *кГ/мм²*, предел прочности 1,2—1,3 *кГ/мм²*, относительное удлинение 55%, твердость по Бринеллю 2,5—4 *кГ/мм²*, предел текучести 0,3—0,5 *кГ/мм²*. Вязкость расплавленного С. (*спуаз*): 3,2 (327,4°), 2,32 (400°), 1,54 (600°), 1,23 (800°).

Нормальный электродный потенциал С. равен —0,126 *в*, т. е. в ряду напряжений С. стоит непосредственно перед водородом. В разбавленных кислотах С. практически нерастворим. Это связано отчасти с тем, что на чистом С. водород выделяется только при значительном перенапряжении. В нек-рых случаях на С. образуется нерастворимое покрытие, защищающее его от дальнейшего действия кислоты; так, при соприкосновении С. с H_2SO_4 образуется нерастворимый сульфат, с H_2F_2— нерастворимый фторид С. Нерастворимость С. в умеренно конц. H_2SO_4 (менее 80%-ной) важна для применения С. в аккумуляторах, а также в сернокислотной пром-сти. В соляной к-те С. также практически не растворяется. Лучшим растворителем С. является азотная к-та благодаря ее окисляющей способности. Сравнительно легко С. растворим в содержащей воздух уксусной к-те, вероятно, благодаря комплексообразованию. Растворимость С. в кислотах (и даже в воде) несколько повышается при доступе кислорода воздуха:

$$Pb + {}^1/_2O_2 = PbO, \qquad PbO + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2O$$

При обычной темп-ре компактный С. окисляется на воздухе лишь с поверхности, образуя защитную пленку. При окислении расплавленного С. образуется глет PbO. При медленном нагреве PbO на воздухе образуется сначала Pb_2O_3, а затем сурик Pb_3O_4. При воздействии на PbO или катион Pb^{2+} сильным окис-

лителем можно получить PbO_2 (см. *Свинца окислы*). При нагревании С. непосредственно соединяется также с галогенами, серой и теллуром (см. *Свинца галогениды*, *Свинца сульфид*, а также *Селениды*, *Теллуриды*).

В химич. соединениях С. гл. обр. 2-валентен. По сравнению с более легкими элементами той же подгруппы — германием и оловом, 4-валентное состояние для С. мало устойчиво. Поэтому соли Pb (II), в отличие от солей Ge (II) и Sn (II), не являются восстановителями. 2-валентный С. образует растворимые в воде нитрат, хлорат и ацетат, мало растворимые хлорид и фторид и нерастворимые сульфат, карбонат, хромат, фосфат, молибдат, сульфид (см. *Свинца сульфаты*, *Свинца карбонат*, *Свинца нитрат*, *Свинца хромат*, *Свинца ацетаты*). Хорошо растворим также кремнефторид $PbSiF_6$, получаемый растворением PbO или карбоната в H_2SiF_6 и служащий электролитом при рафинировании С.

Производные Pb (IV) делятся на два класса: 1) соединения, к-рые можно рассматривать как соли Pb (IV) с кислотами; важнейшие из них — галогениды PbX_4, сульфат $Pb(SO_4)_2$ и ацетат Pb $(C_2H_3O_2)_4$; 2) соединения, не имеющие характера солей,—таковы гидрид PbH_4 и алкильные производные типа PbR_4 (см., напр., *Тетраэтилсвинец*). Для приготовления солей Pb (IV) удобно пользоваться электролизом сильно подкисленных H_2SO_4 р-ров солей Pb (II). Водой соли Pb (IV) гидролитически разлагаются с выделением PbO_2: $Pb^{4+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$. Соли Pb (IV) склонны присоединять избыточные отрицательные ионы с образованием комплексных анионов, напр. плюмбатов $[PbO_3]^{2-}$ и $[PbO_4]^{4-}$, хлороплюмбатов $[PbCl_6]^{2-}$, гидроксоплюмбатов $[Pb(OH)_6]^{2-}$ и др.: $PbCl_4 + 2KCl = K_2[PbCl_6]$. Плюмбаты значительно устойчивее, чем соли, в к-рых Pb (IV) является катионом. Многие из них, напр. $(NH_4)_2[PbCl_6]$, хорошо кристаллизуются и выносят нагревание до 200°; однако водой все они разлагаются уже при обычной темп-ре с выделением PbO_2. [Напротив, плюмбиты — производные Pb (II), напр. соли кислоты H_2PbO_2, гораздо менее устойчивы и в кристаллич. состоянии не получены]. Гидрид PbH_4 образуется значительно труднее, чем гидрид олова. Так, он был получен при выделении водорода на свинцовом катоде с одновременным распылением электрода; PbH_4 выделялся при пропускании продуктов через раскаленную трубку (аналогично SnH_4). Алкильные же производные С. могут быть получены при действии алкильных производных цинка на $PbCl_2$ (см. *Свинецорганические соединения*). С металлами С. дает всевозможные сплавы (см. *Свинца сплавы*).

Аналитическое определение. При систематич. разделении катионов в ходе качественного анализа С. находится в группе сульфидов, нерастворимых в $(NH_4)_2S$. От сопутствующего сульфида ртути сульфид С. отделяют растворением в теплой умеренно разб. HNO_3, от остальных сопровождающих сульфидов — на основании трудной растворимости $PbSO_4$. С. в растворе можно определить по образованию белого осадка при добавлении H_2SO_4 и р-ров хлоридов или желтого осадка при обработке иодидами, хроматами или бихроматами. С. образует осадки с многими органич. соединениями, напр. оксалатами, таннинoвой к-той. Очень чувствительна экстракция С. из р-ра дитизоном, растворенным в хлороформе, с окрашиванием в кирпично-красный цвет. Этим способом можно определить $1 \cdot 10^{-7}$% С. Весовые методы основаны на осаждении сульфата или хромата С. В растворе С. можно количественно определить объемным методом — титрованием молибдатом аммония. С. можно определить также электролизом р-ра нитрата, слабо подкисленного азотной к-той, взвешивая на аноде PbO_2. Если образующегося PbO_2 недостаточно для взвешивания, его растворяют в HJ и после добавления крахмала определяют колориметрически J_2. Для количественных определений С. при небольших его концентрациях (0,001—0,1%) широко применяется спектральный метод, для очень малых количеств С.— полярографич. анализ. Для количественного определения С. в сплавах с большим его содержанием определяют примеси, а С. подсчитывают по разности.

Получение. С. получают почти исключительно из сульфидных руд. Для обогащения руд применяли сначала ручную разработку, и сростки галенита с другими минералами, напр. ZnS, отбрасывали как трудные в переработке. Затем было применено гравитационное обогащение, для чего руда подвергалась предварительному измельчению. Благодаря прогрессу техники обогащения (флотация бедных по С. и сложных по составу руд) минеральные источники С. не только не уменьшаются, но возрастают. В настоящее время большинство заводов выплавляет С. из обогащенных руд — концентратов, содержащих 40—78% Pb. Первой металлургич. операцией является агломерирующий обжиг, к-рый необходим для перевода сульфидов С. в окислы и одновременного получения спеченного, окускованного материала. Обжиг проводят на спекательных машинах путем просасывания воздуха через нагретый слой шихты, содержащей, кроме концентрата, флюсы (кварц, известняк, железная руда). При окислении сульфидов выделяется тепло, благодаря чему и происходит частичное сплавление шихты. Плавка агломерата ведется в шахтной печи в смеси с коксом при темп-ре до 1500°, причем окислы С. энергично восстанавливаются до металла.

При шахтной плавке получаются: черновой С., содержащий Cu, Au, Ag и Bi и другие примеси; штейн — сплав сульфидов металлов, содержащий Cu, Pb, Fe и благородные металлы; шлак — сплав окислов неметаллов, нередко содержащий много Zn. Цинковистые шлаки подвергают обесцинкованию методом фьюмингования — продувки расплава углевоздушной смесью — причем цинк восстанавливается, испаряется и переходит в возгоны, к-рые улавливаются в специальных аппаратах. Полученные возгоны отправляют на цинковый завод. Штейны конвертируют, продувая их расплав воздухом, в результате чего образуется металлич. медь, а С. и цинк переходят в пыль. Черновой С. очищается прежде всего от меди — ликвацией и вмешиванием серы, причем медь удаляется в виде сульфида. Затем с помощью окислительного рафинирования отделяют As, Sb, Sn. Для этого перекачивают С. через слой расплавленной смеси щелочи и поваренной соли, содержащей селитру (плав). Окисление примесей сопровождается образованием арсенатов, станнатов и антимонатов натрия, к-рые переходят в щелочный плав. Примеси окисляются в следующем порядке: As, Sn, Sb; поэтому можно получать плавы, обогащенные лишь одним из этих металлов, что облегчает дальнейшую переработку с целью их извлечения.

Удаление из С. благородных металлов — обессеребривание — достигается путем вмешивания в С. цинка, образующего с золотом и серебром интерметаллич. соединения типа $AgZn_x$, где x может изменяться от 10 до 3. Соединения, имеющие меньшую, чем С., плотность, всплывают на поверхность расплава и удаляются в виде т. наз. серебристой пены, содержащей 8—12% Ag, 20—30% Zn, остальное — С. Пена перерабатывается с целью извлечения Ag и Au и регенерации Zn и С.: сначала из нее дистилляцией (в вакууме или в атмосфере) удаляется цинк, затем при окислительном плавлении в виде жидкого PbO удаляется С., а в ванне накапливается сплав благородных металлов (купелирование). Следующей операцией рафинирования С. является удаление избытка цинка (0,55% в С.),

остающегося в расплаве после обессеребривания. Это осуществляется либо способом вакуумной дистилляции, либо окислением. Затем проводится удаление Bi (обезвисмучивание) с помощью добавок свинцово-кальциевой лигатуры и сурьмы. Высокосортный рафинированный С. содержит 0,003% Ag, 0,0015%Cu, 0,002% (As + Sb), 0,001% Zn, 0,002% Fe, 0,05% Bi. Он разливается в чушки весом 30—40 *кг*. Для более глубокой очистки С. иногда подвергают электролитич. рафинированию в кремнефтористоводородном или сульфаминовом электролите.

Применение. Наиболее крупной областью применения С. является производство аккумуляторов, на к-рое идет $^1/_3$—$^1/_4$ всего выплавляемого С. Но поскольку техника извлечения С. из вышедших из строя аккумуляторов несложна, эта статья расхода покрывается в основном за счет вторичного сырья.

Можно утверждать, что химич. пром-сть в своей ранней стадии была построена на С. как материале реакционных сосудов и камер. Даже в середине 20 в., несмотря на совершенствование технологии получения новых материалов (металлов и пластмасс), С. все еще широко применяется в этой области, и объем применения продолжает возрастать благодаря легкости изготовления деталей, коррозионной стойкости, простоте утилизации после длительной эксплуатации (часто для этого требуется лишь переплавить С.). Наиболее часто С. используется при работе с серной к-той. С. футеруют внутренние стены аппаратов при адсорбции сернистого газа, производстве серной к-ты камерным и контактными методами, при получении нитроглицерина, пигмента из двуокиси титана и т. д. Его предпочитают в качестве емкостей для фосфорной, плавиковой кислот и многих других растворов.

Те свойства С., к-рые ограничивают его применение в одной области, часто позволяют использовать его в другой. Так, пластичность и мягкость С. делают его непригодным как конструкционный материал, зато позволяют применять для защиты электрич. кабелей в качестве оболочки, изготавливающейся методом холодного выдавливания. Полная устойчивость С. к проникновению влаги позволяет сохранять первоначальные свойства изолятора в течение многих лет.

С. применяется для изготовления различных сплавов (см. *Свинца сплавы*), в т. ч. и легкоплавких. Благодаря высокой плотности, коррозионной стойкости С. используется для противовесов и балластов. С. идет также на изготовление прокладок во фланцевых соединениях, подушек для устранения вибрации механизмов и т. д. С. в форме металла и свинцового стекла (содержащего около 80% Pb) применяется для защиты людей от гамма- и рентгеновских лучей. Им облицовывают помещения, ограждают оборудование; из С. изготовляют контейнеры для хранения и транспортировки изотопов; солями С. пропитывают халаты и перчатки. Важной областью применения С. является производство тетраэтилсвинца.

Техника безопасности. С.— промышленный яд, способный при неблагоприятных условиях оказаться причиной профессионального отравления. Главным путем проникновения С. и его соединений в организм человека являются органы дыхания и пищеварения, наиболее опасны аэрозоли, образующиеся при испарении расплавленного С. Показано, что в желудочном соке человека хорошо растворяются даже такие соединения С., как карбонат и сульфат. С. удаляется из организма очень медленно (гл. образом через кишечник), вследствие чего происходит накопление С. в костях, печени и почках. Для предупреждения профессиональных заболеваний при производстве С. и его соединений необходимо широко применять механизацию и автоматизацию операций. Строгий контроль за герметизацией оборудования, хорошая вентиляция, соблюдение правил личной гигиены являются необходимыми при работе со С.

Лит.: Лоскутов Ф. М., Металлургия свинца и цинка, М., 1956; Основы металлургии, т. 2, М., 1962; Лебедева К. В., Техника безопасности в металлургии свинца и цинка, М., 1963; Metals handbook, ed. T. Lyman, v. 1, Ohio, 1961; Smithells C. J., Metals reference book, L., 1962; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Mellor, v. 7, L.—N. Y.—Toronto, 1947, то же, v. 7, 1952; Ullmann, 3 Aufl., Bd 4, München—B., 1952, S. 446—535; Kirk, v. 8, N. Y., 1952, p. 217—81; Pascal, v. 8, P., 1963.

В. М. Андреев.

СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, в к-рых атом свинца связан с атомами углерода; известны следующих типов:

$$R_4Pb,\quad R_3PbX,\quad R_3Pb{-}PbR_3,\quad R_2PbX_2$$

$$R_2PbO,\quad RPbX_3,\quad RPb\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$$

Наибольшее значение имеют R_4Pb. Для двухвалентного свинца известно всего два-три производных ароматич. ряда: Ar_2Pb.

С. с. получают: 1) Типа Alk_4Pb и Ar_4Pb с помощью магний- и литийорганич. соединений:

$$2RMgX + PbX_2 \longrightarrow [R_2Pb] + 2MgX_2$$
$$3\,[R_2Pb] \longrightarrow (R_3Pb)_2 + Pb$$
$$2\,(R_3Pb)_2 \longrightarrow 3R_4Pb + Pb$$

Часто реакция может быть остановлена на стадии гексаарилдиплумбана, а в нек-рых случаях удавалось выделить и нестабильный диарилсвинец. 2) Взаимодействием сплава PbNa с галогеналкилами (технич. способ получения тетраэтилсвинца):

$$4RbNa + 4RX \longrightarrow R_4Pb + 4NaX + 3Pb$$

3) С помощью ртутьорганич. соединений, напр.:

$$2R_2Hg + Pb\,(OCOCH_3)_4 \longrightarrow \begin{matrix}R_2Pb\,(OCOCH_3)_2\\ 2RHgOCOCH_3\end{matrix}$$

это позволяет получить С. с. с чувствительными к действию реактива Гриньяра заместителями (напр., NO_2, COOR и др.). 4) С. с. с меньшим числом радикалов из С. с., содержащих четыре радикала:

$$R_4Pb + HCl \longrightarrow R_3PbCl + HR$$
$$R_3PbCl + HCl \longrightarrow R_2PbCl_2 + HR$$
$$R_4Pb + HgCl_2 \longrightarrow R_3PbCl + RHgCl$$

С. с. менее устойчивы (термически, к действию света, окислителей и минеральных к-т), чем органич. соединения олова, сурьмы и мышьяка. $PbAlk_4$— ядовитые жидкости, при нагревании разлагаются с выделением свинца и образованием свободных радикалов, судьба к-рых может быть различной:

$$Pb\,(CH_3)_4 \longrightarrow Pb + 4\dot{C}H_3;\quad 2\dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

$Pb\,(CH_3)_4$ часто используют как источник метильных радикалов. $PbAr_4$ — кристаллич. вещества, более устойчивы термически, чем их алкильные аналоги, но легче расщепляются кислотами и галогенами. С. с. типа $R_3Pb{-}PbR_3$ в жирном ряду — жидкости, в ароматич.— кристаллич. вещества. Они присоединяют галогены с разрывом Pb—Pb-связи и образованием R_3PbX — кристаллич., плохо растворимых соединений, гидролизующихся с образованием слабых оснований R_3PbOH. Окиси типа R_2PbO — нерастворимые порошки, образующие соли с минеральными к-тами. В жидком NH_3 С. с. типа $(R_3Pb)_2$ образуют R_3PbNa; соединения эти могут служить для синтеза:

$$R_3PbNa + R'X \longrightarrow R_3PbR' + NaX$$

С. с., особенно жирного ряда, очень токсичны. Главное применение нашел *тетраэтилсвинец* как антидетонационная добавка в легком моторном топливе.

Лит.: Leeper R. W., Summers L., Gilman H., Chem. Revs., 1954, 54, № 1, 101; Синтетические методы в области металлоорганических соединений, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, вып. 5, ч. 3, М.— Л., 1947.

Н. А. Несмеянов.

СВИНЦА АЦЕТАТЫ — уксуснокислые соли 2- и 4-валентного свинца. Практически важен ацетат

Pb (II), образующий при обычных условиях гидрат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (т. наз. свинцовый сахар)— бесцветные моноклинные кристаллы с плотн. 2,49. Сладковат на вкус, сильно ядовит; хорошо растворим в воде и глицерине; растворимость безводной соли в воде, *г*/100 *г* H_2O : 50 (25)° и 200 (100°). При нагревании до 75° плавится в кристаллизационной воде, превращаясь в безводный $Pb(CH_3COO)_2$—бесцветные кристаллы с плотн. 3,25 и т. пл. 280°; теплота образования $\Delta H°_{298} = -230,5$ *ккал/моль*. На воздухе кристаллы свинцового сахара выветриваются с образованием карбоната свинца. Свинцовый сахар получают растворением глета PbO в уксусной к-те с последующей кристаллизацией. Ацетат часто служит исходным продуктом для приготовления других соединений свинца. Его применяют также при крашении тканей и в ситцепечатании. Водные р-ры ацетата свинца способны поглощать значительные количества PbO. Приготовленные т. обр. растворы применяют в медицине под названием свинцового уксуса. Они содержат основные ацетаты, напр. $Pb(OH)(CH_3COO)_2$. При действии на Pb_3O_4 теплой уксусной к-ты и хлора образуется тетраацетат свинца $Pb(CH_3COO)_4$ — белые иглы с т. пл. 175°.

СВИНЦА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения 2- и 4-валентного свинца с галогенами. Описаны дигалогениды PbX_2 (где X—F, Cl, Br, J) и неустойчивые тетрагалогениды PbF_4 и $PbCl_4$.

Свинца хлорид $PbCl_2$ — бесцветные ромбич. кристаллы с шелковистым блеском, $a = 4,52$ Å, $b = 7,60$ Å, $c = 9,03$ Å; плотн. 5,9. Теплота образования $\Delta H°_{298} = -85,85$ *ккал/моль*. Т. пл. 498°, т. кип. 954°. Расплавленный $PbCl_2$ застывает, образуя роговидную массу (роговой свинец). Довольно трудно растворим в воде. Содержание $PbCl_2$ в *г* на 1 *л* насыщенного р-ра: 9,1 (15°), 11,4 (25°), 34,3 (100°). В спирте растворим хуже, чем в воде, в глицерине, напротив, лучше (20,4 *г/л*). Легко присоединяет избыточные ионы Cl^-, образуя комплексы Me_2PbCl_4, $MePbCl_3$ и др.; поэтому в присутствии больших количеств хлоридов или HCl растворимость $PbCl_2$ в воде сильно повышается. На этом основаны гидрометаллургич. способы извлечения свинца из руд и полупродуктов металлургич. производства. При нагревании на влажном воздухе гидролизуется с образованием основных хлоридов и HCl. Нагреванием в токе водорода или с углем в присутствии паров воды восстанавливается до металла. Получают $PbCl_2$ либо растворением PbO или свинцовых белил в соляной к-те, либо растворением гранулированного Pb в азотной к-те с последующим осаждением соляной к-той. Применяют для получения хромата свинца и др. свинцовых пигментов.

При растворении $PbCl_2$ в конц. соляной к-те образуется свинца тетрахлорид $PbCl_4$, к-рый, однако, очень легко разлагается с отщеплением хлора:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O; \quad PbCl_4 \rightleftarrows PbCl_2 + Cl_2$$

При обычной темп-ре $PbCl_4$ — жидкость с плотн. 3,18 (0°); при темп-ре ок.—15° застывает в желтую кристаллич. массу. Сильно дымит на воздухе из-за гидролиза. Значительно более устойчивы хлороплюмбаты $Me_2[PbCl_6]$ (см. *Свинец*).

Свинца фторид PbF_2 образует 2 полиморфные модификации: при обычной темп-ре стабилен ромбич. α-PbF_2 с плотн. 8,37, свыше 220° — кубич. β-PbF_2 с плотн. 7,68. Т. пл. 818°, т. кип. 1292°. $\Delta H°_{298} = -158,5$ *ккал/моль*. В воде очень трудно растворим: 0,6 *г/л* (25°). Образуется при действии плавиковой к-ты на карбонат или гидроокись свинца. Пропусканием F_2 над PbF_2 при темп-ре выше 250° получен свинца тетрафторид PbF_4—бесцветные тетрагональные иглы, плотн. 6,7; $\Delta H°_{298} = -222,3$ *ккал/моль*. Легко образует комплексные соли.

Свинца бромид $PbBr_2$ — бесцветные ромбич. кристаллы с шелковистым блеском, плотн. 6,6. При 373° плавится, образуя красную жидкость; т. кип. 916°; $\Delta H°_{298} = -66,21$ *ккал/моль*. На свету медленно чернеет вследствие выделения металла. В воде трудно растворим: 9,701 *г/л* (25°). Из р-ров, содержащих HBr, кристаллизуется в виде $PbBr_2 \cdot 3H_2O$. Получают аналогично $PbCl_2$.

Свинца иодид PbJ_2 — желтые кристаллы гексагональной системы, плотн. 6,2, т. пл. 412°, т. кип. ок. 900°; $\Delta H°_{298} = -41,85$ *ккал/моль*. При нагревании становится красным. В воде очень трудно растворим: 0,762 *г/л* (25°); водный р-р бесцветен. Из р-ров, содержащих HJ, кристаллизуется $PbJ_2 \cdot HJ \cdot 5H_2O$. Получают осаждением иодидами из р-ров солей Pb (II).

СВИНЦА КАРБОНАТ (свинец углекислый) — бесцветные прозрачные кристаллы ромбич. системы, $a = 5,17$ Å, $b = 8,47$ Å, $c = 6,13$ Å, плотн. 6,56. Теплота образования $\Delta H°_{298} = -167,3$ *ккал/моль*. В природе встречается в виде минерала церуссита — белой свинцовой руды. Искусственно может быть получен пропусканием CO_2 в р-р ацетата свинца. Выше 300° полностью распадается на PbO и CO_2. В воде очень мало растворим — при полном отсутствии CO_2, ок. 2 *мг* $PbCO_3$/1 *л* H_2O; с увеличением содержания CO_2 в воде растворимость возрастает благодаря образованию кислого карбоната $Pb(HCO_3)_2$. При кипячении в водном р-ре угольной к-ты с одновременным пропусканием воздуха нормальный карбонат переходит в основной карбонат свинца $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, применяющийся для изготовления белой масляной краски — свинцовых белил. Ввиду ядовитости свинцовые белила, ранее широко применявшиеся, сохранили ограниченное значение для получения особо прочных покрытий, напр. при окраске кораблей (см. *Пигменты*).

СВИНЦА НИТРАТ (свинец азотнокислый) $Pb(NO_3)_2$— прозрачные кристаллы кубической системы, $a = 7,84$ Å, плотность 4,59. Теплота образования $\Delta H°_{298} = -107,35$ *ккал/моль*. Растворимость в воде (*г*/100 *г* H_2O) : 38,8(0°), 56,5 (20°), 95 (60°), 139 (100°). При нагревании распадается при 205—223°, благодаря чему является сильным окислителем: $Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$. Легко образует продукты присоединения, в т. ч. с PbO (основной нитрат). В водных р-рах при обычной темп-ре гидролиз не обнаружен. С. н. получают растворением Pb, PbO или свинцовых белил в горячей разб. азотной к-те с последующей кристаллизацией из р-ра, содержащего избыток HNO_3. Применяют для приготовления др. соединений свинца и в пиротехнике.

СВИНЦА ОКИСЛЫ — соединения свинца с кислородом. Известны следующие окислы свинца: PbO, Pb_3O_4, Pb_2O_3, PbO_2 и нестехиометричные окислы, лежащие по составу между Pb_3O_4 и PbO_2. Сообщения о наличии окисла Pb_2O не подтвердились. Растворимость кислорода в жидком свинце незначительна (0,10 вес. % при 1000° и 0,135 вес. % при 1200°).

Свинца окись PbO известна в двух модификациях: низкотемп-рная α-PbO (глет) и высокотемп-рная β-PbO (массикот). α-PbO красного цвета, решетка тетрагональная с параметрами $a = 3,9729$ Å, $c = 5,0192$ Å; плотн. 9,35; стандартная теплота образования $\Delta H°_{298} = -52,4$ *ккал/моль*. β-PbO желтого цвета, решетка ромбическая, $a = 5,489$ Å, $b = 4,755$ Å, $c = 5,891$ Å; плотн. 9,63; $\Delta H°_{298} = -52,07$ *ккал/моль*; т. пл. 886°, т. кип. 1472°; давление насыщенного пара $\lg p_{атм.} = 8,70 - 13900/T$ (614—878°.) Темп-ра полиморфного перехода 489°. Переход обратимый, но превращение β-PbO в α-PbO происходит замедленно, благодаря чему желтая PbO может

длительно существовать при комнатной темп-ре. Имеющиеся сведения о существовании еще двух модификаций окиси свинца: розовой и черной, малодостоверны. При нагревании на воздухе при 400—500° PbO окисляется до сурика Pb_3O_4 и нестехиометричных окислов. α-PbO окисляется быстрее, чем β-PbO. Растворимость в воде (*моль/л*, при 22°): α-PbO 0,0125, β-PbO 0,0230. Обе модификации растворяются в кислотах с образованием солей Pb^{2+} и в р-рах щелочей с образованием плюмбитов. Выше 200° PbO восстанавливается водородом и окисью углерода до металлич. свинца. Получают окись свинца окислением свинца на воздухе около 600°, термич. разложением свинцовых солей кислородсодержащих кислот (нитратов, карбонатов и др.) или кипячением гидроокиси свинца с р-ром едкого натра. В последнем случае при большом избытке щелочи получается α-PbO, при малом — β-PbO. Основные области применения окиси свинца: изготовление свинцовых аккумуляторов, свинцовых стекол, глазурей и олиф. Она используется также для приготовления других соединений свинца.

Свинца закись-окись (свинцовый сурик, ортоплюмбат свинца) Pb_3O_4 красного цвета, структура тетрагональная, $a = 8{,}806$ Å, $c = 6{,}564$ Å, плотн. 8,79, $\Delta H^\circ_{298} = -175{,}6$ *ккал/моль*. Есть сведения о том, что область гомогенности Pb_3O_4 простирается от $PbO_{1,31}$ до $PbO_{1,33}$, по другим данным, он всегда стехиометричен. При нагревании на воздухе выше 550° свинцовый сурик теряет кислород, переходя в окись свинца. Его давление диссоциации (*мм рт. ст.*): $\lg p = 7089/T + 1{,}75 \lg T + 0{,}000216T + 2{,}8$. В воде Pb_3O_4 практически не растворяется; разб. минеральными к-тами и щелочами разлагается с образованием двуокиси свинца и солей Pb^{2+}. Получают сурик нагреванием окиси свинца на воздухе при 400—500°. Применяют в пром-сти для произ-ва красок, предохраняющих металлы от коррозии, для приготовления замазок и в свинцовых аккумуляторах.

Свинца окись полуторная (метаплюмбат свинца) Pb_2O_3 существует, по-видимому, в двух формах: кубической, со значительным отклонением от стехиометрии (см. ниже), и черной, моноклинной, с параметрами: $a = 7{,}06$ Å, $b = 5{,}627$ Å, $c = 3{,}873$ Å, $\beta = 99{,}9°$; плотн. 10,13; моноклинная форма получена гидротермальным разложением PbO_2 в р-ре NaOH при 250°. Ее химич. свойства близки к свойствам Pb_3O_4.

Свинца двуокись PbO_2 известна в двух модификациях. Из них более распространена β-PbO_2 — тетрагональная, $a = 4{,}966$ Å, $c = 3{,}394$ Å, плотн. 9,33; $\Delta H^\circ_{298} = -66{,}12$ *ккал/моль*. α-PbO_2 — ромбическая, $a = 4{,}986$ Å, $b = 5{,}941$ Å, $c = 5{,}452$ Å; плотн. 9,67. Обе модификации черно-коричневого цвета. Условия стабильности модификаций не выяснены. Как α-PbO_2, так и β-PbO_2 всегда получаются с меньшим содержанием кислорода, чем стехиометричное, и всегда содержат небольшое количество воды, удалить к-рую невозможно без разрушения структуры окисла. При нагревании на воздухе, начиная с 280—300°, β-PbO_2 разлагается с образованием нестехиометричных окислов, сурика и в конечном счете окиси свинца. Разложение α-PbO_2 начинается при более низких темп-рах, 220—230°. Двуокись свинца практически нерастворима в воде и разб. к-тах и трудно растворима в щелочах. PbO_2 — сильный окислитель, при ее нагревании с конц. серной и соляной к-тами выделяются, соответственно, кислород и хлор. Получают двуокись свинца разложением сурика азотной к-той, электрохимич. окислением солей Pb^{2+} и действием сильных окислителей (хлор, бром, гипохлорит и др.) на р-ры солей Pb (II); α-PbO_2 образуется при взаимодействии азотной к-ты с нестехиометричными окислами свинца. Двуокись свинца применяется в свинцовых аккумуляторах и как окислитель в химич. пром-сти.

Нестехиометричные свинца окислы. Точные составы и условия стабильного существования окисных фаз, промежуточных по составу между Pb_3O_4 и PbO_2, окончательно не установлены. Это связано с трудностью достижения равновесия на этом участке системы Pb—O. В зависимости от способа приготовления получаются различные фазы. Разложение PbO_2 на воздухе, в вакууме или в атмосфере азота при 280—320° приводит к образованию последовательно двух нестехиометричных окислов: моноклинного (α-PbO_x), приблизительного состава $PbO_{1,57}$, и ромбич. (β-PbO_x), приблизительного состава $PbO_{1,41}$; α-PbO_x практически не имеет области гомогенности, границы гомогенности β-PbO_x не выяснены, так как он не был выделен в индивидуальном состоянии. При окислении α-PbO кислородом обнаружена кубич. фаза, гомогенная область которой простирается от $PbO_{1,40}$ до $PbO_{1,516}$, и моноклинная псевдокубич. фаза с областью гомогенности $PbO_{1,52}$—$PbO_{1,545}$. По другим данным, как при окислении PbO, так и при разложении PbO_2 образуется единая область гомогенности от $PbO_{1,33}$ до $PbO_{1,57}$, с упорядочением при составе $PbO_{1,50}$ (Pb_2O_3). Все указанные фазы имеют очень близкое кристаллич. строение на основе решетки типа CaF_2, что затрудняет их идентифицирование. Обнаруженные в ранних работах окислы Pb_3O_5, Pb_5O_8, Pb_7O_{11} являются, очевидно, одной из этих фаз.

Лит.: Pascal, v. 8, P., 1963; Kirk, v. 8, N. Y., 1952, p. 270—72; Anderson J. S., Sterns M., J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, 11, № 4, 272. *Б. А. Поповкин.*

СВИНЦА СПЛАВЫ — сплавы на основе свинца. Свинец образует интерметаллиды со щелочными, щелочноземельными, редкоземельными металлами, плутонием, палладием, селеном и теллуром (напр., NaPb, Mg_2Pb, Ca_2Pb, Ce_2Pb, La_2Pb, Pd_3Pb, SePb). С некоторыми тяжелыми и благородными металлами Pb образует легкоплавкие эвтектики, напр.: Bi—Pb (43,5% Pb, 125°), Cd—Pb (82,6% Pb, 248°), Sb—Pb (88,9% Pb, 252°), Sn—Pb (38,1% Pb, 183°), Au—Pb (85% Pb, 215°). Способность Pb к образованию твердых р-ров с другими металлами невелика. В двойных системах Pb с Al, Cr, Co, Cu, Ga, K, Mn, Ni, U, Zn наблюдаются обширные области существования двух жидких слоев. Полная несмешиваемость в жидком состоянии имеет место в системе Fe—Pb.

С. с. характеризуются большой плотностью, низкой механич. прочностью и твердостью, легкоплавкостью, хорошими антифрикционными свойствами, коррозионной устойчивостью по отношению к H_2SO_4, H_2SO_3, H_3PO_4, HF и нек-рым органич. кислотам. Добавки к свинцу Sb, Sn, Ca и Na сильно повышают его твердость. Основное применение в технике С. с. имеют как антифрикционные сплавы, типографские сплавы и припои (см. таблицу). Подшипниковые сплавы на основе С. с. обладают хорошими антифрикционными свойствами и значительно дешевле сплавов на основе олова; поэтому они широко применяются в машиностроении. Мягкая структурная составляющая — богатая свинцом эвтектика — обеспечивает прирабатывание вкладыша подшипника к шейке вала, а первичные твердые кристаллы SnSb упрочняют сплав и снижают коэфф. трения. Ликвация по плотности во время затвердевания предотвращается добавкой меди, образующей разветвленный скелет из соединений Cu_3Sn и Cu_2Sb, к-рый образуется в первую очередь и задерживает всплывание кристаллов SnSb. Сплавы Б16, Б6, БН и БТ во многих случаях могут заменять более дорогой высокооловянистый баббит Б89.

Баббиты на основе Pb изготовляют из чистых металлов и сурьмянистого свинца, получаемого при переработке лома и отходов свинцовых сплавов. Медь,

Состав и свойства важнейших свинцовых сплавов

Назначение сплава	Марка	Содержание компонентов, % [а]								Твердость по Бринеллю, кГ/мм²
		Sn	Sb	Cu	As	Te	Ca	Na	другие элементы	
Антифрикционные сплавы										
Для подшипников малой и средней нагруженности	Б-16	15—17	15—17	1,5—2	—	—	—	—	—	30
	Б-6	5—6	14—16	2,5—3,0	0,6—1,0	—	—	—	1,75—2,25 Cd	32
	БН	9—11	13—15	1,5—2,0	0,5—0,9	—	—	—	0,75—1,25 Ni и 1,25—1,75 Cd	29
Для подшипников тракторных и автомобильных моторов	БТ	9—11	14—16	0,7—1,1	—	0,05—0,20	—	—	—	24,3
Для подшипников паровозов и железнодорожных вагонов	БКА	—	—	—	—	—	0,85—1,15	0,6—0,9	0,05—0,20 Al	32
Припои										
Для пайки с образованием герметичных швов	ПОС-40	39—40	1,5—2,0	—	—	—	—	—	—	11,8
	ПОС-30	29—30	1,5—2,0	—	—	—	—	—	—	10,3
Для обычной пайки	ПОС-18	17—18	2,0—2,5	—	—	—	—	—	—	9,6
Деформируемые сплавы										
Для кабельных оболочек	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	5,7
	—	—	—	0,6	—	—	—	—	—	4,6
	—	—	0,5	—	—	0,25	—	—	—	6,0
	—	2	—	—	—	—	—	—	—	6,1
Типографские сплавы										
Стереотипные	СТ1	6,7—7,5	15,5—16,5	—	—	—	—	—	—	26—27
	МСМ1	—	9,5—10,5	—	2,0—2,5	—	—	—	—	25—28
Линотипные	ЛН	4,2—4,8	11—12	—	—	—	—	—	—	21—22
	МЛн1	—	9,5—10,5	—	1,0—1,5	—	—	—	—	20—25
Шрифтолитейные	Ш1	6,7—7,3	24—26	—	—	—	—	—	—	30—32
	МШ1	—	13,5—15	—	3,5—4,5	—	—	—	—	25—30
Сплавы разного назначения										
Для сердечников пуль	ССу1	—	4—6[б]	—	—	—	—	—	—	—
Для дроби	—	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—
Для штампов, применяемых при штамповке алюминиевых сплавов	ССу3	—	1—6[в]	—	—	—	—	—	—	—
Для аккумуляторных пластин	ССуА	—	не более 7,0[г]	—	—	—	—	—	—	—

[а] Остальное Pb. [б] Сумма Pb+Sb+Sn не менее 99,75 %. [в] Сумма Pb+Sb не менее 98,75%. [г] Сумма Pb+Sb не менее 99,7%.

никель и теллур вводят в сплав в виде промежуточных сплавов — лигатур. Баббиты выплавляют в стальных или чугунных котлах или графитовых тиглях под слоем древесного угля, предохраняющего металл от окисления. Кальциевый баббит БКА получают металлотермич. способом, сплавляя свинец с натрием и обрабатывая полученный сплав расплавленным $CaCl_2$. В баббите БКА твердые первичные кристаллы Pb_3Ca уменьшают коэфф. трения, а натрий образует твердый р-р со свинцом, упрочняя пластичную основу сплава. Этот баббит имеет такую же или даже высшую твердость, чем лучшие оловянные сплавы, и более высокую темп-ру начала плавления (320°). Растворимость Na в свинце понижается с темп-рой (от 1,8% при 310° до 0,3% при 20°), поэтому при естественном старении твердость баббита БКА повышается.

Припои на основе свинца марок ПОС-40, ПОС-30 и ПОС-18 имеют бóльшие темп-рные интервалы кристаллизации, чем припои на основе олова (см. *Олова сплавы*). Припой ПОС-40 обладает высокой жидкотекучестью, электро- и теплопроводностью. Его применяют для пайки радиаторов, электро- и радиоаппаратуры. Прочность паяных швов при пайке стали, меди и латуни припоем ПОС-40 выше, чем при пользовании другими припоями, но он более дорог. Припой ПОС-18 применяют для пайки автотракторных деталей и изделий широкого потребления. Иногда применяются припои на основе Pb, содержащие серебро, как, напр., ПСр3 (3% Ag), ПСр2 (2% Ag, 5% Cd, 30% Sn), они имеют более высокую прочность.

Типографские С. с. отличаются легкоплавкостью (т. пл. 240—375°), хорошими литейными и антикоррозионными свойствами и малой усадкой. Сплавы Pb—Sb—As дешевле, чем содержащие олово, и успешно заменяют их при отливке шрифтов ручного набора, пробельного материала, стереотипов и отливке набора на монотипе. Все типографские С. с. ядовиты. Хорошую растворимость серебра и золота в расплавленном Pb используют для получения золото-серебряного сплава в цикле произ-ва свинца, а также в пробирном анализе. Сплав свинца с 10% Na, отвечающий соединению NaPb (т. пл. 370°), получаемый электролизом расплавленного NaCl на жидком свинцовом катоде, применяют при синтезе тетраэтилсвинца.

Лит.: Бочвар А. А., Металловедение, 5 изд., М., 1956; Справочник по машиностроительным материалам, т. 2, М., 1959; Семионов А. А., Типографские сплавы, М.— Л., 1941; Шпагин А. И., Антифрикционные сплавы, М., 1956; Лакедемонский А. В., Хряпин В. Е., Паяние и припои, М., 1961; Hofmann W., Blei und Bleilegierungen, 2 Aufl., B.— [u. a.], 1962; Курнаков Н. С., Избранные труды, т. 3, М., 1963.

А. Я. Фишер.

СВИНЦА СУЛЬФАТЫ — сернокислые соли 2- и 4-валентного Pb. Из них наиболее устойчив и важен $PbSO_4$— бесцветные ромбич. кристаллы, a = 8,45 Å, b = 5,38 Å, c = 6,93 Å; плотн. 6,35. Теплота образования ΔH°_{298}= —219,50 *ккал/моль*. В природе

образует минерал англезит. В нек-рых месторождениях встречаются кристаллы $PbSO_4$ моноклинной сингонии. Плавится с разложением ок. 1100°. В воде очень плохо растворим. Содержание $PbSO_4$ в *мг* на 1 *л* насыщенного р-ра: 34 (18°), 44 (25°). Лучше растворим в конц. сильных к-тах (в HNO_3, HCl и в H_2SO_4, при концентрации последней выше 80%); при разведении кислых р-ров большая часть $PbSO_4$ вновь осаждается. В р-ре соды переходит в карбонат свинца. Уголь и водород при темп-ре красного каления восстанавливают $PbSO_4$ в PbS, к-рый, реагируя с $PbSO_4$, частично превращается в свинец. С. с. можно получить осаждением из р-ров ацетата или нитрата свинца серной к-той, окислением Pb или PbS дымящей серной к-той и др. способами. С. с. служит отходом химич. пром-сти; он образуется, в частности, в свинцовых камерах сернокислотного произ-ва. Применение С. с. ограниченно. Используется как составляющая лаков и красок (сам по себе как краска не применяется из-за невысокой кроющей способности). Основные сульфаты состава $PbSO_4 \cdot PbO$ и $PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O$ используют для повышения атмосферной устойчивости покрытий на основе свинцовых или цинковых белил. С. с. частично перерабатывается на свинец и др. свинцовые соединения.

Сульфат 4-валентного свинца $Pb(SO_4)_2$ удобнее всего получать электролизом 80%-ной H_2SO_4 со свинцовыми электродами. $Pb(SO_4)_2$ осаждается в виде желтоватого кристаллич. порошка. Водой он легко разлагается до PbO_2 с промежуточным образованием $Pb(OH)_2 \cdot SO_4$. При осторожном добавлении K_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$ к р-ру $Pb(SO_4)_2$ в серной к-те из него выпадают двойные сульфаты: $K_2[Pb(SO_4)_3]$ и $(NH_4)_2[Pb(SO_4)_3]$. Как $Pb(SO_4)_2$, так и образуемые им двойные соли — очень сильные окислители.

СВИНЦА СУЛЬФИД (свинец сернистый) PbS — соединение свинца с серой, черно-серые кристаллы с металлич. блеском кубич. структуры, $a = 5{,}9362$ Å; плотн. 7,59; т. пл. 1114°; т. кип. 1281°. Стандартная теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -22{,}54$ *ккал/моль*. Давление насыщенного пара $\lg p_{атм.} = -11780/T + 7{,}448$ (в интервале 775—920°); молярная теплоемкость 11,83 *кал/моль·град* (25°). С. с.— типичный полупроводник. Он имеет незначительную область гомогенности. В воде, разб. соляной и серной к-тах и в щелочах PbS практически нерастворим, но растворяется в разб. HNO_3. Конц. HCl и H_2SO_4 разлагают PbS с выделением сероводорода, конц. HNO_3 окисляет его до сульфата. При нагревании на воздухе С. с. окисляется начиная со 100—150°, особенно энергично — выше 400—500° с образованием сульфата, основных сульфатов и окиси свинца. Водородом восстанавливается до Pb ок. 600°. В природе PbS встречается в виде минерала галенита (свинцовый блеск), составляющего основу большинства свинцовых руд и являющегося одним из наиболее широко распространенных природных сульфидов. Искусственно PbS может быть получен взаимодействием элементов при повышенных температурах или осаждением сероводородом из р-ров солей Pb^{2+}. Применяется для изготовления фотосопротивлений.

Имеется сообщение о существовании дисульфида свинца PbS_2, к-рый был получен взаимодействием серы с вторичным бутилмеркаптидом свинца в бензольном р-ре. Соединение разлагается при комнатной темп-ре и реагирует с соляной к-той, выделяя H_2S_2. *Б. А. Поповкин.*

СВИНЦА ХРОМАТ (свинец хромовокислый) $PbCrO_4$— оранжево-красные кристаллы моноклинной системы, плотн. 5,9—6,0, т. пл. 844°. В природе встречается в виде минерала крокоита (красной свинцовой руды). Кроме того, могут быть получены и другие, менее устойчивые модификации С. х., имеющие различную окраску (лимонно-желтую, темно-коричневую). В воде С. х. крайне трудно растворим (0,01 *мг* в 100 *г* H_2O), чем пользуются в аналитич. химии для определения свинца. Легко растворим в HNO_3 и достаточно легко — в р-рах щелочей. При нагревании выше темп-ры плавления окисляет другие вещества. Получают С. х. обменным взаимодействием между $Pb(NO_3)_2$ и K_2CrO_4. Применяют в составе минеральных красок (см. *Кроны*), а также как окислитель в элементарном органич. анализе.

СВИНЦОВАЯ ЗЕЛЕНЬ — см. *Пигменты*.

СВИНЦОВЫЕ БЕЛИЛА — см. *Пигменты*.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ — см. *Термодинамические потенциалы*.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ — см. *Радикалы свободные*.

СВЯЗАННАЯ ЭНЕРГИЯ — см. *Термодинамические потенциалы*.

СЕБАЦИНОВАЯ КИСЛОТА (декандикарбоновая кислота) $HOOC(CH_2)_8COOH$, мол. в. 202,24— бесцветные кристаллы; т. пл. 134,5°; т. кип. 294,5°/100 *мм*; d_4^{25} 1,207, константы диссоциации в воде при 25°: $K_1 = 2{,}34 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 2{,}55 \cdot 10^{-6}$. С. к. хорошо растворима в спирте и эфире; в 100 *г* воды растворяется 0,1 *г* (15°) и 2 *г* (100°) С. к. Производные: *п*-нитрофениловый эфир, т. пл. 72,6°; бис-*п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 140°. С. к. при нагревании с избытком этиленгликоля превращается в бис-2-оксиэтиловый эфир:

$$HOOC(CH_2)_8COOH + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OH$$

Взаимодействие эквимолекулярных количеств С. к. и гликолей приводит к образованию полиэфиров, нагревание солей С. к. и алкилендиаминов —к полиамидам С. к.:

$$xHOOC(CH_2)_8COOH + xHO(CH_2)_nOH \longrightarrow [-OCO(CH_2)_8-COO(CH_2)_n-]_x$$

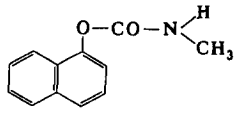
$$xHOOC(CH_2)_8COOH + NH_2(CH_2)_nNH_2 \longrightarrow [-NHCO(CH_2)_8-CONH(CH_2)_n-]_x$$

Эфиры С. к. синтезируют электролизом солей моноэфиров адипиновой к-ты (см. *Кольбе электрохимический синтез*)

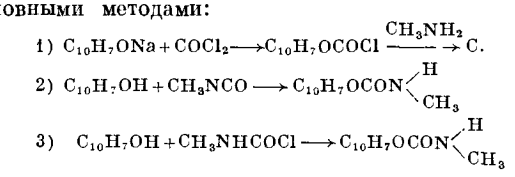
$$2ROOC(CH_2)_4COONa \longrightarrow ROOC(CH_2)_8COOR$$

С. к. получают также сухой перегонкой продуктов щелочного расщепления касторового масла, окислением циклодекана азотной к-той и др. способами. С. к. используют при получении высокомолекулярных соединений, *пластификаторов* и для др. целей. *Э. Е. Нифантьев.*

СЕВИН (карбарил, карбамат, нафтилкарбамат, 1-нафтил-N-метилкарбамат) $C_{12}H_{11}O_2N$, мол. в. 201,23— белые кристаллы, без запаха; т. пл. 142°, давление паров при 26° менее 0,005 *мм рт. ст.*, плотность 1,232, термоустойчив, т. воспл. 175°; устойчив к УФ-лучам. С. почти нерастворим в воде (0,01%), умеренно растворим в большинстве органич. растворителей, хорошо растворим в ацетоне, циклогексаноне, диметилформиде. Под действием щелочей (при pH>10) С. разлагается с образованием метиламина, соответствующего нафтолята и карбоната щелочного металла. При нейтрализации щелочного р-ра уксусной к-той и добавлении *п*-нитробензилдиазофторбората р-р окрашивается в желтый цвет. Количественно С. можно определять методом инфракрасной спектроскопии, полярографически и разложением С. щелочью и фиксацией выделяющегося при этом метиламина. С. может быть



получен, исходя из нафтола или нафтолята, след. основными методами:



С. применяют как инсектицид контактного действия (насекомое погибает в результате соприкосновения с ядом), является перспективным заменителем *ДДТ*, по сравнению с к-рым С. не обладает куммулятивным действием по отношению к теплокровным организмам и менее токсичен для них. Острая токсичность ($ЛД_{50}$) для крыс при введении в организм через рот для ДДТ равна 250 *мг/кг*, а для С. 540 *мг/кг*, $ЛД_{50}$ для кроликов при действии ДДТ равна 300 *мг/кг*, а при действии С. 5000 *мг/кг*.

При скармливании молочному скоту фуражных культур, обработанных С., он в молоке не обнаруживается и выводится из организма животного в виде связанного нафтола.

С. применяют для борьбы с вредителями хлопка, плодовых, цитрусовых и овощных культур преим. путем опрыскивания растений водными суспензиями этих порошков.

Лит.: Moorefield H. H., Tefft E. R., Contribs Boyce Thompson Inst., 1958, 19, № 4, 295; Громовая Е. Ф., Защита растений от вредителей и болезней, 1961, № 7, 37; Липович И. М., Ж. общ. химии, 1953, 23, вып. 5, 811. *Ю. Н. Безобразов.*

СЕГМЕНТ МАКРОМОЛЕКУЛЫ — мера *гибкости цепных молекул*. Под величиной С. м. обычно понимают значение мол. веса (или степени полимеризации), к-рое должны были бы иметь *макромолекулы* для того, чтобы полимерное тело подчинялось обычным для низкомолекулярных тел законам (Вант-Гоффа, Рауля и др.). Чем гибче макромолекула, тем более независимо движутся ее отдельные части, и тем большему количеству малых молекул эквивалентна она в своих движениях, т. е. тем меньше размер ее сегментов.

Величины С. м., определенные при помощи идеальных законов для различных физич. свойств, не должны совпадать во всех случаях, что свидетельствует лишь о реальном существовании макромолекул, а не воображаемых молекул-сегментов. Поэтому такие расхождения не создают никаких затруднений до тех пор, пока не забывают об эквивалентном характере понятия С. м. Тем не менее, все величины сегментов, определенные из термодинамич. данных (по *осмотическому давлению*, упругости пара растворителя над р-ром полимера и т. п.), должны быть одинаковыми, т. к. соответствующие идеальные законы связаны между собой однозначно. Величина же сегмента, определенного из *вязкого течения энергии активации*, не имеет прямой связи с термодинамически определенной величиной и не должна с ней совпадать. Поэтому в данных о величинах сегментов необходимо указывать метод определения.

В конформационной статистике полимерных макромолекул под сегментом понимают ту минимальную длину участка цепной макромолекулы, на к-рой полностью теряется корреляция между движениями двух удаленных друг от друга звеньев. Следовательно, чем свободнее внутреннее вращение звеньев в макромолекуле, тем она будет гибче и тем меньше будет размер сегмента. Иными словами, макромолекулу с заторможенными внутренними вращениями звеньев заменяют эквивалентной цепью из свободно вращающихся сегментов.

При изучении механических свойств полимеров под сегментом часто понимают минимальную величину отрезка цепной макромолекулы, способного проявлять гибкость. При таком определении понятия сегмента высокоэластич. свойствами должны обладать те полимергомологи, мол. вес к-рых превышает мол. вес сегмента. Это дает возможность определения размера сегмента термомеханич. методом (см. *Термомеханическое исследование полимеров*).

Следует обратить особое внимание на то, что проявление гибкости макромолекулы существенно зависит от кинетики ее переходов из одной конформации в другую. Если макромолекула может изгибаться очень сильно, но изменяет свою форму крайне медленно, то величина сегмента, определенного термодинамич. методом, для к-рого скорость изгибания не имеет значения, будет малой. При этом, однако, величина сегмента, определенная, напр., термомеханич. методом, для к-рого решающее значение имеет способность макромолекулы изменять свою форму за данное время, будет тем большей, чем медленнее изгибание макромолекул. В связи с этим пользуются понятиями о термодинамических и кинетических сегментах.

Размеры сегментов различных полимеров, определенные одинаковым способом, естественно, зависят от состава и строения полимера. В наиболее гибких макромолекулах в главной цепи термодинамич. сегмента содержится всего 10—40 атомов; для более жестких макромолекул размер сегментов может превысить эти значения во много раз.

Лит.: Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960; Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.—Л., 1959; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1963. *Г. Л. Слонимский.*

СЕГНЕТОВА СОЛЬ — двойная соль винной к-ты $KOOC-(CHOH)_2-COONa \cdot 4H_2O$; бесцветные кристаллы; при нагревании плавится в кристаллизационной воде, на воздухе выветривается, при 100° теряет 3 молекулы воды, четвертая молекула H_2O выделяется при 130°. Водный раствор С. с. вращает плоскость поляризации вправо. По имени С. с. назван класс веществ со своеобразными электрич. свойствами (см. *Сегнетоэлектрики*). С. с. применяют как составную часть фелингова реактива.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ — кристаллич. вещества, спонтанно поляризующиеся в определенной области темп-р в отсутствии внешнего электрич. поля. Это свойство впервые было обнаружено Валашеком в 1920 у *сегнетовой соли* ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), с чем связано общее наименование всех таких материалов. Темп-ра перехода из сегнетоэлектрич. состояния в обычное наз. точкой Кюри. Сегнетова соль имеет две точки Кюри — нижнюю (255° К) и верхнюю (297° К), между к-рыми она обнаруживает свойства С. Сегнетоэлектрич. свойства сегнетовой соли и изоморфных с ней солей (напр., $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$) тесно связаны с наличием кристаллизационной воды; так замена в сегнетовой соли обычной воды тяжелой приводит к значительному сдвигу нижней и верхней точек Кюри (251° К—308° К) и к нек-рому росту величины поляризации. Другую группу С. составляют кристаллы с водородными связями, обладающие одной точкой Кюри, выше к-рой они теряют свойства С. К таким кристаллам относится KH_2PO_4 и изоморфные ему соли (напр., RbH_2PO_4, CsH_2PO_4, KH_2AsO_4). В этой группе важную роль в образовании сегнетоэлектрич. свойств играют атомы водорода; замена их атомами дейтерия приводит к значительному повышению точки Кюри и росту величины поляризации. Третью группу С. составляют ионные кристаллы со структурой перовскита. Главным представителем этой группы является титанат бария $BaTiO_3$, сегнетоэлектрич. свойства к-рого были открыты в 1944 Б. М. Вулом, и изомерные ему соли (напр., $PbTiO_3$), а также

танталаты натрия и калия — $NaTaO_3$ и $KTaO_3$. Сегнетоэлектрич. свойства этой группы С. обусловлены асимметричным смещением ионов из положений равновесия, т. е. искажением кристаллич. решетки этих кристаллов.

Все С. являются также превосходными *пьезоэлектриками* (тогда как не все пьезоэлектрики являются С.). С. широко используются в электро- и радиотехнике как материал для конденсаторов, в генераторах переменной частоты, в качестве умножителей частот и т. д.

Лит.: Курчатов И. В., Сегнетоэлектрики, 2 изд., М., 1933; Кенциг В., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, пер. с англ., М., 1960; Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, 1958, 3, вып. 6, 751; Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., 2 изд., М., 1962.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (седиментометрический анализ) — метод определения в дисперсных системах величины и относительного содержания частиц различных размеров по скорости седиментации (оседания или всплывания). Для расчета размеров частиц пользуются обычно ур-нием Стокса, вводя в него необходимые поправки (см. *Седиментация*). Для нахождения же относительных количеств частиц различных размеров служат получаемые опытным путем кривые седиментации дисперсных систем, выражающие изменение плотности столба суспензии, скорость накопления осадка и другие изменения в системе в процессе седиментации во времени. В лабораторной практике применяются различные, чаще всего весовые, методы С. а., основанные на гидростатич. взвешивании осадка в процессе его накопления. Простейшим прибором такого типа являются предложенные в 1936 Н.А.Фигуровским седиментационные стеклянные весы, дающие возможность удобно производить С. а. суспензий и эмульсий. В почвенных и технологич. лабораториях применяют пипеточные, ареометрические, фотоэлектрические, центрифугальные и др. методы, а также приборы для отмучивания, классификации, сепарации дисперсных систем. С. а. коллоидов и высокомолекулярных веществ осуществляется с помощью ультрацентрифуг.

Лит. см. при ст. *Седиментация*. *Н. А. Фигуровский.*

СЕДИМЕНТАЦИЯ — расслоение дисперсных систем под действием силы тяжести с отделением дисперсной фазы в виде осадка, «сливок» и т. д. Простейший случай С.— оседание взвешенных в жидкости твердых частиц (см. *Дисперсные системы*). Скорость С. зависит от физич. свойств материала частиц и дисперсной среды. Скорость С. сферич. частиц в случае, если можно пренебречь их взаимным влиянием, подчиняется ур-нию Стокса:

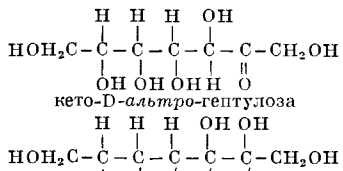
$$v = \frac{2r^2 (D - D') g}{9\eta}$$

где v — скорость С., r — радиус частицы, D — плотность материала частицы, D' — плотность дисперсионной среды, η — вязкость среды и g — ускорение силы тяжести. Ур-ние применимо лишь к строго ламинарному режиму движения частиц и к системам с пределами размеров частиц приблизительно от 1 до 100 *мк*. Необходимо иметь в виду ряд условий применимости ур-ния Стокса. В особенности важно учитывать взаимное влияние оседающих частиц при высоких концентрациях дисперсной фазы. В случае высокодисперсных частиц скорость С. резко изменяется также под влиянием *сольватации*, *набухания* и т. д. С. концентрированных суспензий и эмульсий не подчиняется ур-нию Стокса и определяется природой и характером распределения частиц дисперсной фазы по размерам. Высококонцентрированные системы (15% и выше дисперсной фазы) оседают с нек-рой постоянной скоростью, являющейся в каждом отдельном случае функцией ряда факторов.

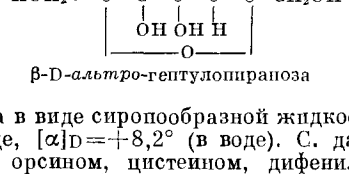
Способность дисперсных систем к С. является критерием их седиментационной устойчивости. В то время как грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы, высокодисперсные системы вследствие броуновского движения частиц дисперсной фазы практически не оседают. В таких системах наблюдается седиментационное равновесие, характеризующееся распределением частиц по высоте слоя, согласно барометрич. формуле, описывающей закон равновесного распределения взвешенных одинаковых частиц по высоте. Явление С. широко используется в технике при классификации порошков и обогащении полезных ископаемых, а также в ряде других произ-в и осуществляется с помощью отстойников, классификаторов, сепараторов и других приспособлений. С. высокодисперсных частиц проводится в технике с помощью центробежных машин при ускорениях, во много раз превышающих земное ускорение силы тяжести.

Лит.: Фигуровский Н. А., Седиментометрический анализ, М.— Л., 1948; Лященко П. В., Гравитационные методы обогащения, 2 изд., М.— Л., 1940. *Н. А. Фигуровский.*

СЕДОГЕПТУЛОЗА (седогептоза, *альтро*-гептулоза, волемулоза) $C_7H_{14}O_7$, мол. в. 210,18 — моносахарид, относящийся к группе кетогептоз (см. *Моносахариды*). С. существует в виде оптически активных D- и L-форм и их рацемата — D,L-С.; в природе встречается D-форма, к-рая обнаружена во многих растениях, животных и микроорганизмах:

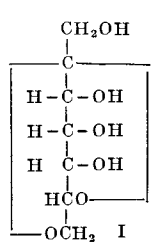


кето-D-*альтро*-гептулоза



β-D-*альтро*-гептулопираноза

С. получена в виде сиропообразной жидкости, растворима в воде, $[\alpha]_D = +8{,}2°$ (в воде). С. дает цветные реакции с орсином, цистеином, дифениламином, с флорглюцином и HCl, к-рые используются для качественного и количественного определения С. При действии на С. горячих разб. к-т образуется хорошо кристаллизующийся седогептулозан (I) (2,7 ангидро-β-D-*альтро*-гептулопираноза). При восстановлении С. образуется 2 стереоизомерных спирта — α и β-седогептитолы, из к-рых α-изомер идентичен природному спирту волемитолу.



I

С. получают из растений (Sedum и др.) бактериальным окислением волемитола и синтетически диазометановым и др. методами. С.— важный промежуточный продукт фотосинтеза растений и углеводного обмена у животных и микроорганизмов (см. *Пентозный цикл* и *Фотосинтез*), а также биосинтеза шикимовой к-ты и ароматич. соединений.

Лит.: Advances Carbohydr. Chem., 1962, 17, 15; 1960, 15, 247. *Л. И. Линевич.*

СЕЗАМОВОЕ МАСЛО (кунжутное масло) — см. *Жиры растительные*.

СЕКРЕТИН — полипептидный гормон, выделяемый слизистой оболочкой тонких кишок и стимулирующий поджелудочную железу через систему крови к выделению панкреатич. сока. С. усиливает также выделение желудочного сока и желчи. В образовании

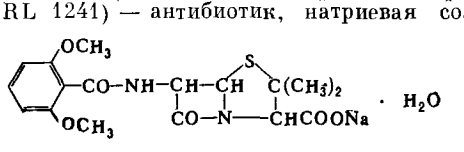
С. участвует 36 аминокислотных остатков, за исключением тирозина, триптофана и цистина, а также много гексоновых оснований.

С. хорошо растворим в воде и разб. растворах к-т, трудно — в спирте, нерастворим в эфире и ацетоне. Дает биуретовую реакцию и реакцию с сульфосалициловой к-той, но не дает *нингидриновой реакции*.

Препараты С. получают из очищенных, затем замороженных и измельченных кишок извлечением 0,5 н. раствором уксусной к-ты и адсорбцией на альгиновой кислоте. Из адсорбата С. экстрагируется 0,2 н. р-ром соляной к-ты и высаливается NaCl. Повторными растворениями в воде, адсорбцией на альгиновой к-те, экстракцией, осаждением, а также последующей обработкой метанолом, эфиром, водным ацетоном и лиофилизацией получают высокоактивные препараты С. Хроматографированием на карбоксиметилцеллюлозе получают С. с более высокой активностью. Активность препаратов С. определяют по количеству соляной к-ты, требующейся для нейтрализации панкреатич. сока, выделенного за 15 мин. после введения гормона специально подготовленным кошкам или собакам.

Лит.: Бабкин Б. П., Секреторный механизм пищеварительных желез, [пер. с англ.], Л., 1960; Bayliss W. M., Starling E. H., J. Physiol., 1902, 28, 325; Mutt V., Söderberg U., Arkiv Kemi, 1959, 15, № 7, 63; Mutt V., там же, 1959, 15, № 8, 69, № 9, 75; Edman P., Agren G., Arch. Biochem., 1947, 13, № 2, 283. *Г. М. Кабатский.*

СЕЛБЕНИН (метициллин, стафциллин, флабеллин, RRL 1241) — антибиотик, натриевая соль 6-



(2,6-диметоксибензамидо)пенициллановой к-ты, моногидрат. С.— полусинтетич. пенициллин, получаемый на основе 6-аминопенициллановой к-ты. Синтез его осуществляется конденсацией хлорангидрида 2, 6-диметоксибензойной к-ты с 6-аминопенициллановой к-той в хлороформе, в присутствии триэтиламина, выход 73%.

Препарат очищают растворением в ацетоне с 10—12% воды и осаждением из раствора сухим ацетоном. С.— белые кристаллы; хорошо растворим в воде, слабо — в этиловом, бутиловом спиртах, ацетоне и нерастворим в эфире. Т. пл. 196—197° (с разл.), $[\alpha]_D^{20°}=+225°$ (1% в воде). Спектр в ультрафиолетовом свете имеет минимум 264 *ммк*, максимум 281 *ммк*, $E_{1см}^{1\%}=57$. Разрушается при действии кислот, щелочей, окислителей и при нагревании в водных р-рах. Безводная натриевая соль очень гигроскопична. С.— высокоэффективное антибактериальное средство. Особенно ценное его свойство — устойчивость к действию стафилококковой пенициллиназы, к-рая разрушает бензилпенициллин и практически не действует на С. В связи с этим он нашел применение для лечения инфекций, вызванных резистентными (пенициллиназопродуцирующими) стафилококками. При хранении раствора С. при 0° через 5 дней его активность снижается на 20%, а при комнатной темп-ре — на 50%.

Лит.: Cotta-Ramusino F., Intonti R., Rend. Ist. super. sanità, 1961, 24, pt 11, 877; Струков И. Т., Антибиотики, 1963, № 11, 963. *И. И. Иноземцева.*

СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ — см. *Селективные реакции.*

СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ (избирательные реакции) — аналитич. реакции, к-рые при условиях выполнения дают только немногие в-ва, напр. ионы только нескольких элементов. Соответственно числу реагирующих в-в или элементов говорят о высокоселективных (высокоизбирательных) реакциях, или малоселективных (малоизбирательных). Аналогично классифицируют и реагенты, используемые для выполнения таких реакций.

Чем выше селективность реакций, тем они более удобны для практич. применения. Но даже и высокоселективные реакции не могут обеспечить вполне надежные аналитич. определения, если не будут приняты меры для устранения помех со стороны прочих в-в или элементов, дающих такие же реакции. Обычно это достигается надлежащим ходом анализа, в к-ром предусмотрено достаточно полное удаление всех прочих дающих реакцию в-в. Встречающиеся случаи неправильных и неточных химич. анализов часто объясняются использованием недостаточно селективных аналитич. реакций и недостаточностью мер для устранения влияния других присутствующих и сходно реагирующих в-в.

Для большей надежности аналитич. определений иногда прибегают к поверочным реакциям: т. н. дополнительные реакции, при выполнении к-рых эффект основной реакции исчезает, а эффект от прочих реагирующих в-в («загрязнений») хотя бы на нек-рое время сохраняется. Напр., при фотометрич. определении урана U (VI) с использованием реагента *арсеназо*, кроме урана, дают окрашенные соединения алюминий, торий, редкоземельные и нек-рые др. элементы. Но если после выполнения основной реакции добавить перекись водорода, то окраска, вызванная ураном, моментально исчезает, а окраска от прочих элементов («загрязнений») сохраняется нек-рое время. Измеряя оптическую плотность р-ра до и после прибавления перекиси водорода и вычитая второй отсчет из первого, находят количество урана.

Для обеспечения высокой надежности определений при возможно простом ходе анализа стараются использовать принцип, наз. «метод двух разных реагентов». По этой схеме для предварительного отделения и конечного определения используют реагенты, действующие непременно по разному химизму. В этом случае, даже при использовании мало селективных реагентов, при удачном их подборе, ни один из сопутствующих элементов не будет влиять на результаты определений. Большинство применяемых на практике реагентов является относительно высокоселективными. Высокоселективные реагенты часто оказываются мало чувствительными и наоборот. Реакции, выполняемые с неокрашенными реагентами, когда проявляется хромофорное действие элементов или редокс-процессов, обычно более селективны, но менее чувствительны, чем реакции, в к-рых используют окрашенные реагенты.

Лит.: Кузнецов В. И., Завод. лабор., 1958, 24, № 11, 1358. *В. И. Кузнецов.*

СЕЛЕН (Selenium) Se — химич. элемент VI гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 34, ат. в. 78,96. Представлен шестью стабильными изотопами: Se^{74} (0,87%), Se^{76} (9,02%), Se^{77} (7,58%), Se^{78} (23,52%), Se^{80} (49,82%), Se^{82} (9,19%). Искусственно получены многочисленные радиоактивные изотопы С., из к-рых практически наиболее важен Se^{75} ($T^1/_2$ = 121 день). Конфигурация внешней электронной оболочки $4s^24p^4$. Энергии ионизации (*эв*) $Se^0 \rightarrow Se^+ \rightarrow Se^{2+} \rightarrow Se^{3+}$ соответственно равны: 9,75; 21,5; 32. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом С. 12,3 *барн*.

С. был открыт в 1817 Берцелиусом в камерных шламах сернокислотного произ-ва и назван в честь Луны (греч. σελήνη), т. к. его всегда находят совместно с *теллуром*, открытым ранее и названным в честь Земли. Содержание С. в земной коре $6 \cdot 10^{-5}$ вес.%. Следы С. присутствуют во многих природных сульфидах: железном колчедане, медном колчедане, цинковой обманке, галените. Чистые селеновые минералы очень

редки. Важнейшие из них — селениды: науманнит Ag_2Se, клаусталит PbSe, тиманит HgSe, берцелианит Cu_2Se, онофрит Hg(Se,S). Известны также минералы С.— соли кислородных кислот, напр. халькоменит $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$. Описан самородный С. Практич. значения селеновые минералы не имеют. Источниками промышленного получения С. служат шламы медеэлектролитных заводов и шламы сернокислотного и целлюлозно-бумажного произ-ва.

Физические и химические свойства. С.— темно-серое, с коричневым оттенком вещество. Известен ряд полиморфных модификаций С. Из них при обычной темп-ре стабилен гексагональный «серый» С. с периодами решетки $a = 4{,}35442$ Å, $c = 4{,}94955$ Å и плотн. 4,79. Гексагональный С. построен из бесконечных спиральных цепей атомов Se. Из водного р-ра С. выделяется аморфный С. красного цвета, к-рый при нагревании переходит в гексагональную форму. В контакте с растворителями (сероуглерод, иодистый метилен) С. образует 2 моноклинные модификации красного С. (с параметрами $a = 9{,}05$ Å, $b = 9{,}07$ Å, $c = 11{,}61$ Å, $\beta = 90°16'$ и $a = 12{,}74$ Å, $b = 8{,}04$ Å, $c = 9{,}25$ Å, $\beta = 93°4'$), их плотности соответственно равны 4,48 и 4,40. Решетка этих модификаций, как и в случае серы, построена из молекул Se_8. В пленках обнаружены еще две кубич. модификации С. с периодами решетки соответственно $a = 5{,}755$ Å и $a = 2{,}970$ Å. Атомный радиус С. 1,6 Å. Ионные радиусы Se^{4+} 0,69 Å, Se^{6+} 0,35 Å, Se^{2-} 1,98 Å.

Темп-ра плавления гексагонального С. 217°, расплав при охлаждении легко образует стеклообразный С. При быстром нагревании α-форма плавится при 170°, β-форма при 180—190° (получено экстраполяцией). Температура кипения С. 685±1°. Пары С. желтоватого цвета; в парах при темп-рах ниже 900° осуществляется равновесие $Se_8 \rightleftarrows Se_6 \rightleftarrows Se_4 \rightleftarrows Se_2$; выше 900—1000° пары С. практически целиком состоят из Se_2. Выше 1500° становится заметной диссоциация на одноатомные молекулы. Теплота плавления 16,5 *кал/г*; теплота испарения 211,5 *кал/г* (при т. кип.). Термич. коэфф. линейного расширения $4{,}927 \cdot 10^{-5}$. Уд. теплоемкость 0,084 *кал/г·град* (22—62°); теплопроводность $5{,}66 \cdot 10^{-4}$ *кал/см·сек·град* (28°). С. обладает диамагнитными свойствами, уд. магнитная восприимчивость $-0{,}32 \cdot 10^{-6}$ (20°). Твердость С. по минералогич. шкале 2,0; по Бринеллю 75 *кГ/мм²*. Поверхностное натяжение расплавленного С. 105,3 *дин/см* (220°).

С. является типичным *полупроводником*, причем среди полупроводников С. до сих пор остается одним из наиболее сложных и наименее изученных, несмотря на многочисленные исследования. Ширина запрещенной зоны С. ~1,5 *эв*. В твердом состоянии С. должен проявлять свойства примесного проводника. Получены образцы С., обладающие только *p*-типом проводимости. Вследствие структурных дефектов в кристалле подвижность дырок в С. мала (~1 *см²/в·сек*). Отношение подвижностей электронов и дырок меньше единицы. Уд. электросопротивление стеклообразного С. превышает 10^{12} *ом·см*; сопротивление гексагонального С. сильно зависит от чистоты и термич. обработки образца. Наиболее чистый гексагональный С. имеет вблизи темп-ры плавления сопротивление порядка 10^4 *ом·см*. Практически важным свойством С. как полупроводника является резкое увеличение его электропроводности при освещении. На границе С.— металл образуется запорный слой, пропускающий электрич. ток только в одном направлении. При освещении запорного слоя С.— металл возникает также фото-эдс. Эти явления широко используются в технике (см. ниже). Жидкий С. также проявляет свойства полупроводника.

В химич. соединениях С. обычно проявляет валентность +4, +6 и −2. При обычной темп-ре на воздухе С. устойчив; кислород и вода на него также не действуют. Устойчив С. к действию соляной и разб. серной к-т, хорошо растворим в конц. азотной к-те и царской водке; в щелочи С. медленно растворяется с окислением. При нагревании в токе кислорода или воздуха С. окисляется с образованием двуокиси SeO_2. Окисление часто сопровождается горением — горит С. синим пламенем. Окисление протекает гораздо быстрее в присутствии окислов азота. С. реагирует с фтором при комнатной темп-ре, с хлором и бромом при небольшом нагревании, с иодом практически не взаимодействует.

Двуокись SeO_2— белые блестящие тетрагональные кристаллы; плотн. 3,954 (16°); теплота образования $\Delta H°_{298} = -55{,}0$ *ккал/моль*. Двуокись легко сублимирует и может быть расплавлена только в запаянном сосуде (т. пл. ~340—390°). При нагревании при темп-ре порядка 1000° пары SeO_2 начинают диссоциировать по схеме: $SeO_2 \rightleftarrows SeO + {}^1/_2O_2$. Образующаяся моноокись SeO устойчива только в парах при высокой темп-ре. Двуокись С. гигроскопична; растворимость в воде 68,8% (25°), при растворении образует селенистую к-ту H_2SeO_3. В сухом виде двуокись С. образует продукты присоединения, напр. $SeO_2 \cdot 2HCl$. Двуокись С.— сильный окислитель, легко восстанавливается до свободного С., напр. при действии сернистого газа.

Трехокись SeO_3 выделить в свободном состоянии до недавнего времени не удавалось. Из-за термич. неустойчивости получить SeO_3 методами, аналогичными методам получения SO_3, невозможно. Наиболее удобный метод получения трехокиси С.— дегидратация селеновой к-ты H_2SeO_4 фосфорным ангидридом с последующей отгонкой SeO_3 в вакууме. Темп-ра плавления SeO_3 118,5°. При атмосферном давлении трехокись С. разлагается выше 185°. Растворяясь в воде, SeO_3 образует селеновую к-ту H_2SeO_4. В химич. отношении SeO_3 весьма активна, проявляет сильные окислительные свойства: окисляет серу до SO_2, красный фосфор — до P_2O_5; последняя реакция идет с самовоспламенением.

Состав галогенидов С. весьма разнообразен. Получены: гексафторид SeF_6 — при обычной темп-ре бесцветный газ, т. пл.— 34,6°, сублимирует при —46,6°; тетрафторид SeF_4 — бесцветная жидкость, т. пл. 13,2°, т. кип. 93°; тетрахлорид $SeCl_4$ — бесцветные кристаллы, т. пл. 305° (под давлением), сублимирует при 196°; неустойчивый желтый тетрабромид $SeBr_4$, при слабом нагревании превращающийся в темно-красный Se_2Br_2. Получен также низший хлорид Se_2Cl_2 — коричнево-красная жидкость (т. пл. —85°, т. кип. 127—130°). Тетрахлорид и тетрабромид С. образуют хорошо кристаллизующиеся комплексные соли типа $Me_2[SeX_6]$, где Me— щелочные металлы, аммоний, органич. амин. Дигалогениды С. $SeCl_2$ и $SeBr_2$ существуют только в парах. Индивидуальность их в твердом состоянии определенно не установлена. Иодиды С. также определенно не выделены. Получены следующие оксигалогениды С.: $SeOF_2$, $SeOCl_2$ и $SeOBr_2$ Фторокись С.— при обычной темп-ре жидкость (т. пл. 4,6°, т. кип. 124°). Хлорокись С.— тяжелая желтая жидкость, плотн. 2,44, т. пл. 11° и т. кип. 179°; разлагается при соприкосновении с влагой. Бромокись С.— твердое вещество желто-красного цвета, т. пл. 41,6°; при дальнейшем нагревании разлагается.

Получен селеноуглерод, CSe_2, аналогичный сероуглероду. Известен азотистый С. $(SeN)_4$— неустойчивое соединение, разлагающееся от удара или нагревания до 200° со взрывом. Описаны фосфиды P_4Se_3, P_2Se_3 и P_2Se_5. Селеноводород H_2Se образуется

либо при непосредственном взаимодействии элементов при нагревании до 350°, либо при взаимодействии разб. кислот с селенидами металлов. H_2Se — бесцветный газ с отвратительным запахом, по токсичности превосходит сероводород; т. пл. —65°, т. кип. —45°. В сухом воздухе H_2Se устойчив, но легко окисляется с образованием красного С. в присутствии влаги или пыли. При нагревании выше 300° H_2Se заметно диссоциирует на элементы. Растворяясь в воде, H_2Se образует селеноводородную кислоту, степень диссоциации H_2Se в 0,1*М* р-ре составляет 4% (при 25°). Растворы H_2Se неустойчивы. При взаимодействии С. с жидким серным ангидридом образуется соединение $SeSO_3$, разлагающееся при нагревании: $2SeSO_3 \rightarrow 2SO_2 + SeO_2 + Se$. Известны многочисленные *селениды* металлов, к-рые легко получаются прямым взаимодействием С. и соответствующего металла при нагревании.

Селенистая кислота H_2SeO_3 может быть получена растворением в воде двуокиси С. или окислением порошкообразного С. азотной к-той. Теплота образования селенистой к-ты $\Delta H^\circ_{298} = -126{,}5$ *ккал/моль*. H_2SeO_3 — гигроскопичные кристаллы, в токе сухого воздуха теряет воду, выше 70° распадается с образованием SeO_2. Относится к числу слабых кислот, $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$ (25°). Селенистая к-та в растворах проявляет восстановительные свойства, при действии сильных окислителей переходит в селеновую к-ту. Большинство солей селенистой к-ты — селенитов, за исключением солей щелочных металлов, нерастворимы в воде. Кроме нормальных солей, известны основные и кислые селениты.

Селеновая кислота H_2SeO_4 получается при окислении селенистой к-ты перекисью водорода, бихроматом или перманганатом калия. Безводная H_2SeO_4 кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных кристаллов, т. пл. 62,4°, при нагревании выше темп-ры плавления отщепляет кислород. Соли Fe (II) и соляная к-та восстанавливают селеновую к-ту до селенистой. Более сильные восстановители (гидразин, гидроксиламин) восстанавливают селеновую к-ту до элементарного С. Известны гидраты селеновой к-ты $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ и $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$. Степень диссоциации селеновой к-ты близка к серной, а окислительное действие превосходит ее. Смесь селеновой и соляной к-т растворяет золото и платину. Соли селеновой к-ты — селенаты — во многом аналогичны соответствующим сульфатам. При нагревании селенаты разлагаются с образованием селенитов: $Me^{II}SeO_4 \rightarrow Me^{II}SeO_3 + {}^1/_2O_2$. Известны пироселеновые к-ты: $2SeO_3 \cdot H_2O$ и $3SeO_3 \cdot 2H_2O$.

С. образует довольно многочисленные органич. производные, аналогичные соответствующим производным серы (см. *Селенорганические соединения*).

Аналитическое определение. Качественно С. проще всего открыть при восстановлении его солянокислого р-ра сернистым газом, гидразином, гидроксиламином. Выделяющийся элементарный С. образует характерный красный осадок. Для количественного определения С. применяют весовые, объемные и колориметрич. методы. Весовые методы основаны на восстановлении солянокислого р-ра С. и взвешивании выделившегося осадка элементарного С. В случае необходимости определения С. в присутствии теллура содержание избытка HCl в растворе не должно быть ниже 28%. В этом случае при действии восстановителя (гидроксиламина) восстановлению подвергается только С., а Te остается в растворе. Объемные методы определения С. сводятся либо к восстановлению С. (из р-ра Se^{4+}) иодистоводородной к-той с последующим титрованием освободившегося иода тиосульфатом, либо к окислению селенистой к-ты в сернокислом р-ре титрованным р-ром перманганата. Избыток перманганата затем устанавливают тем или иным способом. Определение Se^{6+} в присутствии Se^{4+} основано на определении количества хлора, окисляемого шестивалентным С.: $Se^{6+} + 2Cl^- \rightarrow Se^{4+} + Cl_2$. Колориметрич. методы основаны на определении интенсивности окрашивания, вызванного появлением золя С. при восстановлении последнего до элементарного состояния.

Получение. С. присутствует в шламах вместе с теллуром и тяжелыми и благородными металлами. Из медеэлектролитных шламов С. извлекают либо окислительным обжигом с отгонкой образующейся двуокиси SeO_2, либо путем нагревания с конц. серной к-той также с последующей отгонкой SeO_2. Образующаяся в обоих случаях TeO_2 нелетуча и остается в шламе. В том и другом случае С. улавливают в скрубберах и электрофильтрах и осаждают из растворов газоочистки сернистым газом. Применяется также метод окислительного спекания шлама с содой, переводящий С. в водорастворимые селениты и селенаты. Спек далее выщелачивают горячей водой, полученный раствор упаривают, нейтрализуют, отделяют нерастворимую TeO_2, подкисляют и кипятят для восстановления Se^{6+} до Se^{4+}, а затем восстанавливают элементарный С. сернистым газом. Выделенный таким образом С. отфильтровывают и высушивают.

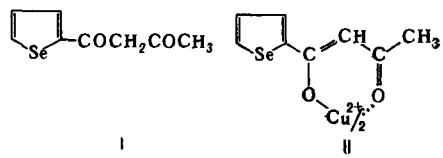
Чистый С. для использования в качестве полупроводникового материала получают дальнейшей обработкой. Она основана на сублимации SeO_2 или перегонке С. в вакууме с предварительной химич. их очисткой. Одним из распространенных методов очистки является способ перекристаллизации С. из р-ра сульфита натрия. При нагревании р-ра Na_2SO_3 С. в нем растворяется. При охлаждении р-ра из него выделяется чистый С.: $Na_2SO_3 + Se \rightleftarrows Na_2SSeO_3$.

Применение. Основным потребителем С. является полупроводниковая техника. С. идет на изготовление выпрямителей и фотоэлементов с запорным слоем, к-рые нашли широкое применение в электро- и радиотехнике. С. также идет для синтеза различных *селенидов*, обладающих полупроводниковыми свойствами и применяющихся в термоэлементах, фотосопротивлениях и в качестве катодолюминофоров. Кроме того, С. применяется в стекольной пром-сти как краситель; для вулканизации резины; в металлургии — для создания мелкозернистой структуры стали. С. служит катализатором в процессах гидрогенизации-дегидрогенизации. В органич. синтезах SeO_2 применяется как окислитель и исходный продукт для синтеза различных органич. селенистых соединений.

Лит.: Меерсон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Кудрявцев А. А., Химия и технология селена и теллура, М., 1961; Филянд М. А., Семенова Е. И., Свойства редких элементов, 2 изд., М., 1964; Чижиков Д. М., Счастливый В. П., Селен и селениды, М., 1964; Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, М.— Л., 1957; Данлэп У., Введение в физику полупроводников, пер. с англ., М., 1959; Yost D. M., Russel H., Systematic inorganic chemistry of 5th and 6th group nonmetalic elements, N. Y., 1944, ch. 8—10; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 10, Tl A—B, Selen, B., 1942—53; Mellor, v. 10, L.— N. Y.— Toronto, 1947; то же, v. 10, 1955; Pascal, t. 13, P., 1961; Ullmann, 3 Aufl., Bd 15, Munch.—B., 1964, S. 591—99; Kirk, v. 12, N. Y., 1954, p. 145—163; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, стр. 645—59.

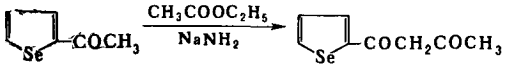
А. С. Пашинкин.

2-СЕЛЕНЕНОИЛАЦЕТОН $C_8H_8O_2Se$ (I), мол. в. 215,11 — светло-желтые кристаллы; т. пл. 33—33,5°;



I II

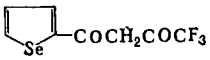
т. кип. 146—146,5°/6 *мм*; плохо растворяется в воде, хорошо — в спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле, эфире и др. органич. растворителях. В твердом состоянии С. существует гл. обр. в виде енола. Максимумы поглощения света в спирте λ 277 *ммк* и 325 *ммк*, константа диссоциации $K = 8{,}15$. С. легко образует прочные внутрикомплексные соединения с катионами металлов, экстрагируемые органич. растворителями. Медный комплекс (II) — кристаллы темно-зеленого цвета, т. пл. 205—206°, λ 285 *ммк* и 345 *ммк*. С. получают конденсацией 2-ацетоселенофена с этилацетатом в присутствии амида натрия. В аналитич.



химии С. применяют для отделения элементов посредством экстракции (Cu, Th, Zr, Hf). С. применяют также как антиоксидант, для синтетич. целей.

Лит.: Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н., Ж. общ. химии, 1961, **31**, вып. 5, 1449; Пешкова В. М., Мельчакова Н. В., Пэн Ан., в кн.: Экстракционные методы в аналитической химии, т. 14, М., 1963 (Тр. комиссии по аналит. химии), с. 172—82. *И. П. Ефимов, Н. Н. Магдесиева.*

2-СЕЛЕНЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОН $C_8H_5O_2F_3Se$, мол. в. 269,08 — светло-желтые кристаллы; т. пл. 32—33°; т. кип. 118—119°/11 *мм*. С. с 1 молекулой воды образует гидрат — бесцветные кристаллы, т. пл. 64—65°. При действии щелочи на гидрат С. происходит образование 2-ацетоселенофена и трифторуксусной к-ты. С. хорошо растворим в спирте, ацетоне, эфире, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде. Максимумы поглощения света в спирте λ 277 *ммк* и 320 *ммк*. Константа диссоциации $K_1 = 6{,}33$. С. находится в основном в енольной форме. Легко образует внутрикомплексные соединения с многими катионами, напр. с Cu (II) (см. *Селененоилацетон*). Максимум поглощения света комплекса меди находится при 302 *ммк* и 350 *ммк*. Получают С. конденсацией 2-ацетоселенофена с этиловым эфиром трифторуксусной к-ты аналогично 2-селененоилацетону. С. образует со многими металлами (Cu, Th, Zr, Hf) экстрагируемые хелатные соединения (см. *Теноилтрифторацетон*), применяется для экстракционного отделения и разделения элементов.



Лит. см. при ст. *2-Селененоилацетон.*
И. П. Ефимов, Н. Н. Магдесиева.

СЕЛЕНИДЫ — соединения селена с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами. С. являются близкими аналогами *сульфидов* и *теллуридов*, подобны им по строению, физич. и химич. свойствам. Одно из различий состоит в том, что С. окисляются быстрее, чем сульфиды, но медленнее, чем теллуриды. С. получают взаимодействием элементов с селеном при обычной темп-ре (селениды Na, K, Rb, Hg) либо их совместным нагреванием или сплавлением (Pb, Cd, Ni); нагреванием элементов в струе водорода, насыщенного парами Se, или непосредственно в парах Se; взаимодействием металлов или их окислов с селеноводородом H_2Se; действием H_2Se на р-ры солей металлов ($CuCO_3 + H_2Se = CuSe + H_2O + CO_2$); восстановлением селенатов или селенитов углем, окисью углерода или водородом ($K_2SeO_4 + 2C = K_2Se + 2CO_2$; $BaSeO_4 + 4H_2 = BaSe + 4H_2O$).

Щелочные металлы образуют нормальные С. состава Me_2Se (соли селеноводородной к-ты H_2Se), а также большое число полиселенидов: Me_2Se_2, Me_2Se_3, Me_2Se_4, Me_2Se_5. Температуры плавления С. уменьшаются с увеличением отношения содержаний Se/Me (напр., т. пл. Na_2Se равна 875°, Na_2Se_2 495°, Na_2Se_3 313°, Na_2Se_4 290° и Na_2Se_5 158°). Наиболее устойчивы в химич. и термич. отношении нормальные С., представляющие собой в очень чистом виде белые кристаллы с кубич. решеткой типа CaF_2; обычно имеют красноватую окраску вследствие загрязнения полиселенидами. С. щелочных металлов разлагаются на воздухе с выделением H_2Se, хорошо растворяются в воде и сильно разлагаются ею, быстро растворяются кислотами, выкристаллизовываются из водных р-ров в форме кристаллогидратов. С. подгруппы меди имеют составы Me_2Se (кубич.) и MeSe (гексаг.); они непрочны термически и химически, в физич. отношении являются полупроводниками.

Щелочноземельные металлы образуют нормальные селениды MeSe, они также склонны, хотя и менее, чем щелочные, к образованию полиселенидов. Нормальные С. бесцветны, но на воздухе быстро окрашиваются в красноватый цвет, а затем в светло-коричневый; они кристаллизуются в кубич. решетке типа NaCl (кроме BeSe, имеющего кубич. решетку типа ZnS — сфалерита). В химич. отношении неустойчивы, разлагаются во влажном воздухе и быстро растворяются водой и минеральными к-тами, выкристаллизовываются из водных р-ров в форме кристаллогидратов. Во многом подобны им по составам и химич. свойствам С. металлов подгруппы цинка, к-рые, однако, имеют кубич. структуру типа сфалерита или гексагональную типа вюртцита и являются полупроводниками типа $A^{II}B^{VI}$. Физич. свойства С. Cu, Zn, Cd и Hg приведены в таблице. Цвет изменяется от белого для ZnSe до серого для CdSe и черного для HgSe; цвет Cu_2Se черный.

Селенид	Структура	Плотн., *г/см³*	Т. пл., °C	Теплота образования ΔH°_{298}, *ккал/моль*	Ширина запрещенной зоны, *эв*
ZnSe	Кубич. (сфалерит)	5,42	1600	34	2,58
CdSe	Гексаг. (вюртцит)	5,81	1350	25	1,74
HgSe	Кубич. (сфалерит)	8,9	690	5,1	0,12
Cu_2Se	Тетраг.*	6,749	1113	14,5	1,1—1,2

* Ниже 110° устойчива тетрагональная модификация Cu_2Se, выше 110° — кубическая.

С. металлов подгруппы меди и цинка изредка встречаются в природе в форме минералов — берцелианита Cu_2Se, тиманита HgSe, науманнита Ag_2Se.

Переходные металлы IV—VIII *б* групп периодич. системы образуют С. составов: Me_2Se, MeSe, Me_3Se_4, Me_2Se_3, $MeSe_2$, $MeSe_3$, $MeSe_4$. Они обычно изоморфны соответствующим сульфидам, окрашены в темные цвета. С увеличением отношения Se/Me усложняются структурные элементы из ковалентно связанных атомов Se, происходит переход от металлической к ионо-ковалентной связи и, соответственно, переход от металлич. свойств низших (по содержанию селена) С. к полупроводниковым свойствам высших С. У С. переходных металлов, недостроенные *d*-электронные оболочки к-рых обладают низкой способностью акцептировать электроны селена, переход к полупроводниковым свойствам происходит при меньших отношениях Se/Me, чем у С. металлов, являющихся сильными акцепторами. Так, если все С. титана — сильного акцептора, обладают металлич. свойствами, то в случае циркония, более слабого акцептора, ZrSe имеет металлич. свойства, а Zr_2Se_3, $ZrSe_2$ и $ZrSe_3$ — полупроводники. С. переходных металлов имеют, как правило, области гомогенности, являясь соединениями переменного состава. Они обладают высокими темп-рами плавления, доходящими до 2000—2500°. Химически они относительно устойчивы, тем не менее

на воздухе постепенно разлагаются, медленно растворяются минеральными к-тами, особенно азотной.

К С. переходных металлов близки по свойствам С. редкоземельных металлов и актинидов. Лантаниды образуют с селеном соединения составов MeSe (решетка кубич. гранецентрированная), Me_3Se_4 (кубич. объемноцентрированная), Me_2Se_3 (кубич. объемноцентрированная), Me_2Se_4 (тетрагональная), а также оксиселениды Me_2O_2Se (гексагональная); актиниды образуют, кроме указанных, фазы Me_7Se_{12}, $MeSe_2$, $MeSe_3$, а также оксиселениды иного состава — MeOSe. С. редкоземельных металлов и актинидов имеют высокие темп-ры плавления (до 2300°), их цвет изменяется при увеличении отношения Se/Me от темно-желтого, коричневого, темно-серого до белого, желтого светлых тонов и бежевого. Высшие по содержанию селена С. являются полупроводниками, а нек-рые — изоляторами. С. быстро гидролизуются водой, растворимы в минеральных к-тах с выделением H_2Se и H_2.

С. других элементов (подгрупп *а*, см. *Периодическая система элементов Менделеева*), в т. ч. неметаллов, совершенно аналогичны их сульфидам и теллуридам, характеризуются преим. ковалентным типом связи между атомами в кристаллич. решетках и умеренными темп-рами плавления, близкими к темп-рам плавления сульфидов. Примерами С. этой группы могут служить С. бора B_2Se_3, алюминия Al_2Se_3, кремния $SiSe_2$, галлия, индия и таллия. Ga и In образуют устойчивые С. MeSe и Me_2Se_3, а Tl только двойные соединения типа $Tl_2Se \cdot Tl_2Se_3$. С. галлия имеют темп-ру плавления в пределах 960—1020°. Тот же уровень темп-р плавления имеют PbSe (1088°), SnSe (860°). Почти все С. перечисленных элементов являются полупроводниками.

С. применяют гл. обр. в технике полупроводников. Так, С. металлов подгруппы цинка, обладающих высокой чувствительностью к различного вида излучениям, применяют при изготовлении фотосопротивлений и фотоэлементов, фоточувствительных слоев в передающих телевизионных трубках; С. ртути используют в приборах для измерения напряжения магнитного поля. Перспективно использование тугоплавких С. переходных металлов, включая С. лантанидов и актинидов, в высокотемп-рных полупроводниковых устройствах, в частности в термогенераторах.

Лит.: Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Кудрявцев А. А., Химия и технология селена и теллура, М., 1961; Чижиков Д. М. и Счастливый В. П., Селен и селениды, М., 1964; Вол А. Е., Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1—2, М., 1959—62; Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников, Л., 1963; Коновалов О. М., Полупроводниковые материалы, Харьков, 1963. *Г. В. Самсонов.*

СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — органич. вещества, в к-рых атом Se непосредственно связан с атомами углерода. По свойствам и методам получения С. с. подобны органич. соединениям серы и представлены такими же типами. Так, известны: селениды R_2Se, дселениды RSeSeR, селенолы RSeH, селеноксиды R_2SeO, селеноны R_2SeO_2, селениновые к-ты RSe(O)OH, селеноновые к-ты $RSeO_3H$, селенониевые соли R_3SeX и др.; известны также С.с. типа $RSeX_3$ и R_2SeX_2, к-рые, в отличие от аналогичных сернистых соединений, вполне устойчивы.

Из многих способов получения С. с. наибольшее значение имеют следующие:

1) Действие селенида или дселенида натрия или же селенолятов натрия на алкилгалогениды:

$$Na_2Se + 2RX \longrightarrow R_2Se + 2NaX;\ Na_2Se_2 + 2RX \longrightarrow RSeSeR + 2NaX$$
$$RSeNa + R'X \longrightarrow RSeR' + NaX$$

2) С применением ароматич. диазосоединений:

$$2ArN_2X + Na_2Se \longrightarrow Ar_2Se + 2NaX + 2N_2$$
$$ArN_2X + RSeNa \longrightarrow RSeAr + NaX + N_2$$

3) С применением металлоорганич. соединений:

$$RMgX + Se \longrightarrow RSeMgX \xrightarrow{HX} RSeH + MgX_2$$
$$RMgX + SeO_2 \longrightarrow RSeO_2MgX \xrightarrow{HX} RSe(O)OH + MgX_2$$
$$Ar_2Hg + 2Se \longrightarrow Ar_2Se + HgSe$$

4) «Селенирование» нек-рых ароматич. соединений:

$$2C_6H_5OH + SeOCl_2 \longrightarrow (n\text{-}HOC_6H_4)_2SeCl_2$$
$$C_6H_5OCH_3 + H_2SeO_4 \longrightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4SeO_3H$$

5) Получение селеноцианатов:

$$RX + KSeCN \longrightarrow RSeCN + KX$$

Отличия С. с. от органич. соединений серы связаны гл. обр. с увеличением металлич. свойств при переходе от S к Se. Связь C—Se разрывается легче (напр., под действием хлора), чем связь C—S; селеноновые к-ты, в отличие от сульфокислот, являются сильными окислителями, селенолы очень легко окисляются до диселенидов. К другим превращениям С. с. относятся окисление селенолов и диселенидов в селениновые к-ты: RSeH → RSe(O)OH, окисление селенидов в селеноксиды и селеноны: $(C_6H_5)_2Se \rightarrow (C_6H_5)_2SeO \rightarrow (C_6H_5)_2SeO_2$, присоединение галогенов к селенидам: $R_2Se + X_2 \rightarrow R_2SeX_2$, действие избытка иодистого водорода на селениновые к-ты: $RSe(O)OH + HJ \rightarrow RSeJ_3$ и др.

Известно много гетероциклич. соединений с атомом Se в цикле, напр. аналог тиофена — *селенофен*, циклоселеногексан, циклоселенопентан, 2-фенилбензоселеназол и др. По способам получения и свойствам гетероциклич. С. с. во многом подобны гетероциклич. сернистым соединениям.

Лит.: Rheinboldt H., в кн.: Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd 9, Stuttgart, 1955, S. 917; Gosselck J., Angew. Chem., 1963, 75, № 18, 831; Painter E. P., Chem. Revs, 1941, 28, № 2, 179. *Н. А. Несмеянов.*

СЕЛЕНОФЕН — пятичленное гетероциклич. соединение с одним атомом селена в цикле, мол. в. 131,03.

С. — подвижная бесцветная жидкость своеобразного запаха; т. пл. —38°, т. кип. 110,5—111°/753 *мм*; n_D^{20} 1,5715; d_4^{20} 1,5358; давление паров (*мм рт. ст.*): 46,5 (25°), 112(50°), 356 (85°), парахор 200,6. С. смешивается во всех отношениях с неполярными растворителями: углеводородами, эфирами; нерастворим в этилен- и диэтиленгликоле, глицерине. С. обладает ярко выраженным ароматическим характером.

В молекуле С. нет равномерного распределения электронной плотности. Наличие гетероатома приводит к повышению электронной плотности (в момент реакции) в α-положениях кольца С. Селенофен вступает во многие реакции электрофильного замещения: нитрования, сульфирования, галогенирования и др.; замещающая группа направляется в α-положение. При наличии в молекуле С. одного электроотрицательного заместителя в положении 2 (напр., сульфоформильной, ацильной или карбоксильной групп) ориентирующее влияние гетероатома превосходит по силе влияние этих групп и дальнейшее электрофильное замещение направляется преим. в свободное α-место. Из реакций нуклеофильного замещения для С. известно металлирование бутиллитием или действием на 2-галогеноселенофены фениллития или магния. При действии бутил- или фениллития на 3-бромселенофены металлируется свободнее α-положение, соседнее с β-положением, занимаемым бромом.

Ядро С. обладает меньшей устойчивостью по отношению к щелочам, кислотам и действию перманганата калия, чем ядро тиофена. С. не дает пикратов, иодметилатов; не восстанавливается ни оловом в соляной к-те, ни каталитически возбужденным водо-

родом в присутствии никеля при 250°. С. дает двойной аддукт с малеиновым ангидридом в довольно жестких условиях (нагревание 15 час. при 150°), но эта реакция сопровождается выделением элементарного селена. Сам С. был впервые синтезирован в 1927 взаимодействием ацетилена с селеном при 350—400°. Наиболее удобный метод синтеза С. и его гомологов заключается во взаимодействии парафиновых, этиленовых и сопряженных диеновых углеводородов с двуокисью селена над окисью хрома на окиси алюминия при 450—500° или с металлич. селеном при 580—600°. Многие производные С. применяют как лекарственные препараты, экстрагенты для разделения металлов, антиоксиданты.

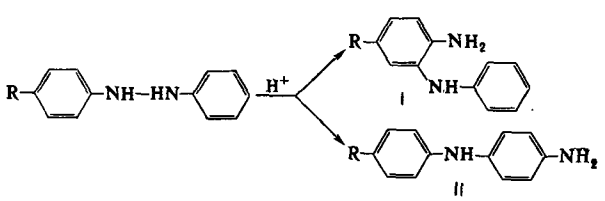
Лит.: Hartough H. D., Thiophene and its derivatives, L.— N. Y., 1952; Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н., Садовая Н. К., Вестник МГУ. Сер. матем., механ..., 1957, № 4, 201. *Н. Н. Магдесиева.*

СЕЛИТРЫ — общее название азотнокислых солей натрия $NaNO_3$, калия KNO_3, аммония NH_4NO_3, кальция $Ca(NO_3)_2$ и, реже, бария $Ba(NO_3)_2$. Натриевая и калиевая (калийная) С. встречаются в виде природных солей, образующихся гл. обр. в солончаковых почвах в результате протекающих в них биохимич. процессов. Наиболее известны залежи натриевой С. в Чили; гораздо меньшие по масштабу и значению месторождения натриевой С. имеются в Колумбии, Боливии, Аргентине, США, Африке (ОАР), Китае, Австралии. В СССР натриевая С. встречается в ряде районов Средней Азии, особенно в Исфаринском районе Таджикской ССР. Природная калиевая С. встречается гораздо реже и лишь в виде мелких месторождений, не имеющих промышленного значения.

Натриевую С. извлекают из горной породы противоточным горячим растворением и последующим охлаждением полученного р-ра; кристаллизующийся при этом продукт содержит 94—96% $NaNO_3$. Перекристаллизацией получают С., содержащую 99—99,5% $NaNO_3$. С развитием промышленности связанного азота значение природной С. резко снизилось; в 1962 доля ее составляла ок. 1,5% от мирового производства азотсодержащих продуктов. О промышленных способах получения, свойствах и применении С. см. *Аммония нитрат*, *Бария нитрат*, *Калия нитрат*, *Кальция нитрат*, *Натрия нитрат*.

А. И. Шерешевский.

СЕМИДИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА (полубензидиновая перегруппировка) — превращение производных гидразобензола в производные *о*- или *п*-аминодифениламина (*о*- или *п*-семидина):

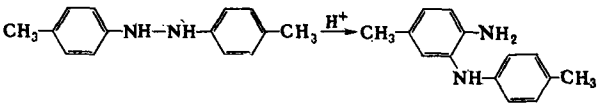


С. п., как и *бензидиновая перегруппировка*, осуществляется под действием р-ров сильных к-т в воде, водном спирте или в органич. растворителях и представляет собой частный случай широко известных электрофильных перегруппировок N-замещенных ароматич. аминов в *о*- или *п*-замещенные ариламины:

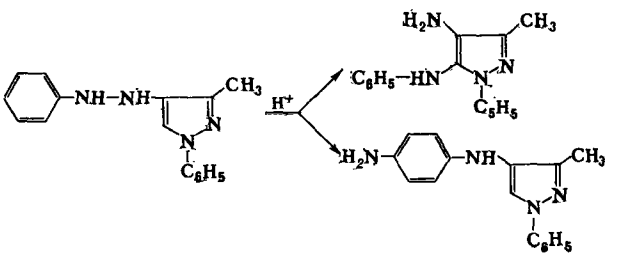
$$H-C_6H_4-NH-X \longrightarrow X-C_6H_4NH_2$$

(X – галоген, N_2Ar, NO, NO_2, SO_3H, алкил, NRAr)

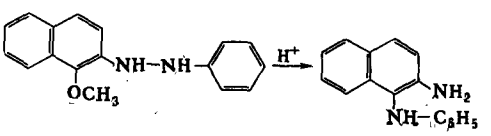
Направление С. п. определяется в основном заместителями. Алкоксильные и алкильные заместители в *п*-положении одного кольца способствуют образованию *о*-семидинов (I), а амино- и ациламиногруппы — образованию *п*-семидинов (II). При перегруппировке незамещенного гидразобензола или *п*-замещенных гидразобензолов с легко отщепляющимися заместителями типа COOH или SO_3H основными продуктами перегруппировки оказываются бензидин и 2,4-диаминобифенил (дифенилин). При наличии неотщепляющихся заместителей в обоих пара-положениях гидразобензола в основном образуются *о*-семидины:



Гетероциклич. гидразосоединения также перегруппировываются в *о*- и *п*-семидины:



α-Замещенные β-нафтилгидразобензолы дают *о*-семидины с отщеплением заместителя:



Для осуществления С. п. реакционную смесь, полученную при восстановлении азобензола, часто непосредственно обрабатывают кислотами, не выделяя из нее гидразобензол. С. п., подобно бензидиновой, является истинной внутримолекулярной перегруппировкой и происходит по аналогичному механизму.

Лит.: Houben-Weyl, Bd 11/1, Stuttgart, 1957, S. 839; Дьюар М. Д., в кн.: Теоретическая органическая химия, пер. с англ., М., 1963, с. 220. *Н. П. Гамбарян.*

СЕМИКАРБАЗИД (амид гидразинкарбоновой кислоты, гидразид карбаминовой кислоты, аминомочевина) $H_2\overset{1}{N}-\overset{2}{N}H-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{3}{C}}-\overset{4}{N}H_2$, мол. в. 75,07 — бесцветные кристаллы; т. пл. 96°, растворим в спирте и воде. По химич. свойствам С. напоминает *гидразин* и его органич. производные (см. *Гидразина производные*). С.— однокислотное основание (более слабое, чем гидразин), с к-тами дает хорошо кристаллизующиеся соли, с альдегидами или кетонами — характерные *семикарбазоны* (1). Подобно гидразину, С. легко ацилируется (2); довольно устойчив к гидролизу как в щелочной, так и в кислой среде; при нагревании распадается на гидразин и диамид 1,2-гидразиндикарбоновой к-ты (3):

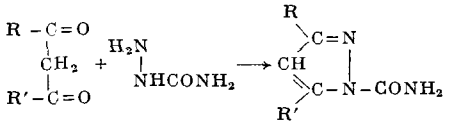
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O+H_2NNHCONH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=NNHCONH_2 \quad (1)$$

$$RCOOR'+H_2NNHCONH_2 \longrightarrow RCONHNHCONH_2 \quad (2)$$

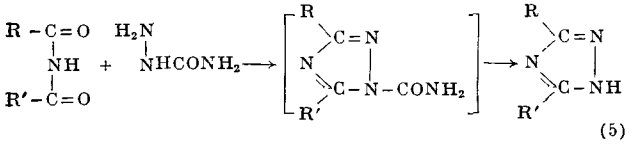
$$2H_2NNHCONH_2 \xrightarrow{t^\circ} H_2NNH_2+H_2NCONHNHCONH_2 \quad (3)$$

С. восстанавливает феллингову жидкость. Конденсация С. с бифункциональными соединениями приводит к синтезу гетероциклич. соединений ряда пира-

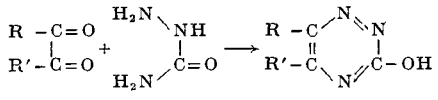
зола (4), триазола (5) и триазина (6):



(4)



(5)



(6)

С. получают конденсацией гидразина с цианатом калия (7) или с мочевиной (8), омылением аминогуанидина (9), восстановлением нитромочевины (10):

$$H_2NNH_2\cdot HCl + KOCN \longrightarrow H_2NNH_2\cdot HOCN \xrightarrow{t^\circ} H_2NNHCONH_2 \quad (7)$$

$$H_2NNH_2 + H_2NCONH_2 \longrightarrow H_2NNHCONH_2 + NH_3 \quad (8)$$

$$H_2NNHC(=NH)NH_2 \xrightarrow[HO^-]{H_2O} H_2NNHC(=O)NH_2 \quad (9)$$

$$O_2NNHCONH_2 \xrightarrow{[H]} H_2NNHCONH_2 \quad (10)$$

С. применяют для идентификации и выделения альдегидов и кетонов, для синтеза семикарбазонов и гетероциклич. соединений. С. используют также в качестве антиоксиданта для стабилизации различных органич. соединений.

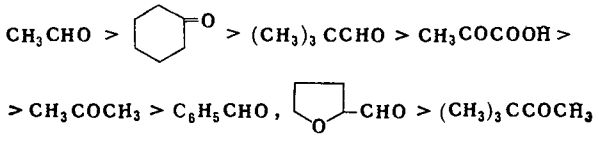
Лит.: Kirk, v. 7, N. Y., 1951, p. 586; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt B, Amst.— [a. o.], 1952, p. 918. *Е. М. Рохлин.*

СЕМИКАРБАЗОНЫ — производные альдегидов и кетонов, в к-рых кислород карбонильной группы заменен группировкой $=N-NHCONH_2$:

$$R_2C=O + H_2NNHCONH_2 \longrightarrow R_2C=NNHCONH_2$$

С. — хорошо кристаллизующиеся, труднорастворимые вещества, выпадают при обработке карбонильных соединений водноспиртовым р-ром солянокислого семикарбазида и ацетата калия. Образование С. катализируется кислотами и является обратимым; альдегиды и кетоны регенерируются из С. при кислотном гидролизе, чем пользуются для выделения карбонильных соединений в чистом виде. Так же как незамещенный семикарбазид, с карбонильными соединениями реагируют и замещенные семикарбазиды, напр. фенилсемикарбазид, *п*-нитрофенилсемикарбазид, нафтилсемикарбазиды и др. Тиосемикарбазид дает тиосемикарбазоны.

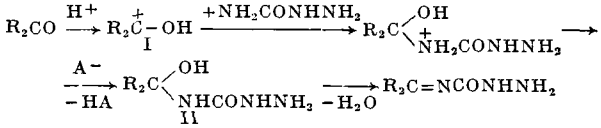
Активность карбонильных соединений в реакции образования С. уменьшается в ряду:



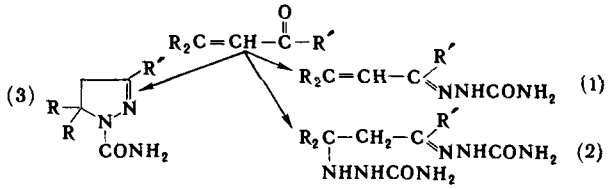
из чего видно, что скорость реакции зависит не только от полярных, но и от стерич. факторов. Скорость обратной реакции — гидролиза С. — изменяется в другой последовательности, в результате чего образование того или иного С. из смеси двух карбонильных соединений (при недостатке семикарбазида) зависит от продолжительности взаимодействия: при быстрой обработке смеси выпадает С. наиболее активного карбонильного соединения, а при длительном стоянии — С., более устойчивый к гидролизу.

Образование С. является реакцией третьего порядка — ее скорость зависит от концентрации карбонильного соединения, семикарбазида и кислоты: $v = k_1k_2k_3[RCOR'][NH_2CONHNH_2][HX]$.

Механизм образования С. заключается в активации карбонильного соединения кислотой с последующим взаимодействием катиона (I) с семикарбазидом; образовавшийся оксисемикарбазид (II) легко теряет воду, превращаясь в С.:



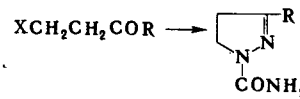
Карбонильные соединения типа хлораля и перфторацетона дают устойчивые продукты присоединения семикарбазида типа (II), к-рые не дегидратируются в условиях реакции. α, β-Непредельные альдегиды и кетоны в зависимости от условий реакции дают либо С. (1), либо семикарбазидосемикарбазоны (2), либо пиразолины (3). β-Галогено- и β-аминокетоны превращаются в пиразолины (4), а производные β-кетокислот — в пиразолоны (5):



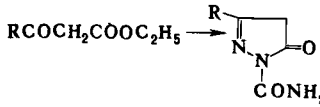
(1)

(2)

(3)



(4)



(5)

При восстановлении С. образуются замещенные семикарбазиды (6), а при нагревании с этилатом натрия или едким кали С. превращаются в углеводороды (7) (*Кижнера — Вольфа реакция*):

$$R_2C=NNHCONH_2 \xrightarrow{[H]} R_2CHNHNHCONH_2 \quad (6)$$

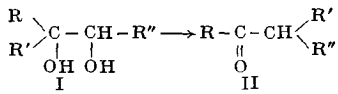
$$R_2C=NNHCONH_2 \xrightarrow[\Delta]{KOH} R_2C=NNH_2 \longrightarrow R_2CH_2 \quad (7)$$

С. используются в основном для идентификации и выделения в чистом виде альдегидов и кетонов. Многие С. являются активными инсектицидами, а семикарбазон 5-нитрофурфурола (фурацилин) используется как антисептик. Формальдегид с семикарбазидом дает смолы. Нек-рые тиосемикарбазоны применяют в клинике как активные противотуберкулезные препараты; особенно активными являются тиосемикарбазоны *п*-замещенных бензальдегидов (напр., тиосемикарбазон *п*-ацетамидобензальдегида — тибон) и бис-тиосемикарбазоны β-дикетонов (напр., бис-тиосемикарбазон 1,3-индандиона — тиогин).

Лит.: Royals E. E., Advanced organic chemistry, [L.], 1956, p. 111. 660; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt A, Amst.—[a. o.], 1951, p. 526, 536, v. 1, pt B, Amst.—[a. o.], 1952, p. 918; Гринштейн В. Я. [и др.], ДАН СССР, 1962, 147, № 5, 1083. *Н. П. Гамбарян.*

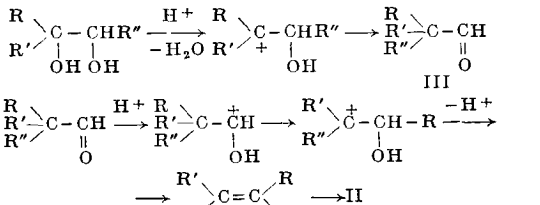
СЕМИКОЛЛОИДЫ — то же, что *полуколлоиды*.

СЕМИПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА — изомеризация вторично-третичных гликолей (I) в кетоны (II):

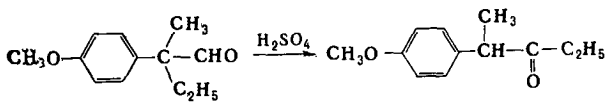


С. п. аналогична пинаколиновой перегруппировке.

Приведенная схема иллюстрирует конечный результат С. п., к-рая на самом деле осуществляется в две стадии: сначала в результате семигидробензоиновой перегруппировки образуется альдегид (III), к-рый далее в кислой среде превращается в кетон (II):



Иногда под С. п. подразумевают именно вторую стадию — превращение альдегидов в кетоны под действием концентрированной серной кислоты. В отличие от пинаколиновой перегруппировки, при С. п. алкильные группы мигрируют предпочтительно перед арильными:

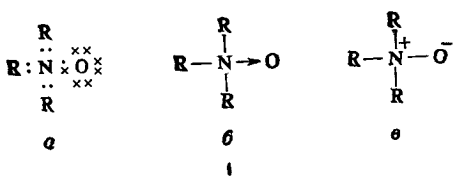


Причина такого различия в подвижности радикалов не выяснена.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt A, Amst.— [a. o.], 1951, p. 656; v. 3, 1956; Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, пер. с англ., М., 1959, с. 385—89.

Н. П. Гамбарян.

СЕМИПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ (координационная, донорно-акцепторная связь) — тип химич. связи, встречающийся особенно часто в комплексных и органич. соединениях. Образование С. с. можно представить как присоединение к свободной электронной паре атома (донора) другого атома или группы атомов (акцептора), имеющего секстет электронов. Типичный пример С. с. в органич. соединениях — связь N—O в окисях третичных аминов (1,*а*), где азот является донором, а кислород акцептором электронов:



С. с. изображают стрелкой, идущей от донора к акцептору (1,*б*), или к обычной черте ковалентной связи добавляют знаки зарядов (1,*в*), возникающих на доноре (положительный заряд) и акцепторе (отрицательный заряд). Последний способ изображения подчеркивает, что С. с. представляет собой как бы комбинацию ковалентной и ионной связи (отсюда и название «семиполярная», т. е. полуполярная). Такая поляризация молекулы находит экспериментальное подтверждение в повышенном дипольном моменте соединений, в к-рых имеется С. с. Так, окись триметиламина в бензольном р-ре имеет $\mu=5{,}02$ *D* (для структуры с полным разделением зарядов по расчету $\mu=6{,}53D$).

С. с. имеется в борфторидах аминов $R_3N\rightarrow BF_3$, борфторидах эфиров $R_2O\rightarrow BF_3$, в аналогичных соединениях фосфора и серы, а также в нитросоединениях $R-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, сульфоксидах $R_2S\rightarrow O$, сульфонах $R_2S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, эфирах сульфиновых к-т $R-S\begin{smallmatrix}\nearrow OR\\ \searrow O\end{smallmatrix}$. Особый интерес представляют т. н. *илиды* — исследованные Виттигом соединения с С. с., где акцептором является атом углерода, имеющий секстет электронов. Примером подобных соединений могут служить фосфорилиды. Интересной их особенностью является способность реагировать с кетонами с заменой карбонильного кислорода на метиленовую группу:

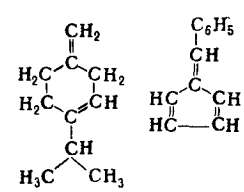
$$(C_6H_5)_3P\rightarrow CH_2+O=CR_2\longrightarrow H_2C=CR_2+(C_6H_5)_3PO$$

В классич. формулах вместо С. с. писали двойную связь (напр., в нитросоединениях), что не только противоречит правилу октета, но и опровергается отсутствием свойственного двойной связи инкремента, вносимого в величину *парахора*, а также повышенной полярностью С. с.

По схеме образования С. с. к донору могут присоединяться и заряженные частицы. Примером может служить образование иона аммония при присоединении к аммиаку протона за счет свободной электронной пары азота. При этом происходит нейтрализация заряда протона электронами донора, и все четыре N—H связи оказываются одинаковыми ковалентными связями. О С. с. в неорганич. соединениях см. *Координационная связь*, *Комплексные соединения*.

В. М. Потапов.

СЕМИЦИКЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ — двойная связь между атомами углерода, один из к-рых входит в состав цикла, а другой — в боковую цепь. С. с. встречается в различных соединениях; характерна она для *фульвенов* и многих *терпенов*. Особенностью соединений, содержащих С. с., является их склонность к изомеризации с перемещением двойной связи в кольцо. В остальном С. с. по свойствам не отличается от обычной углерод-углеродной двойной связи. *В. М. Потапов.*



β-терпинен фенилфульвен

СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ — см. *Сенсибилизация оптическая*.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКАЯ (сенсибилизация хроматическая) — повышение эффективности фотохимич. процесса в области излучения, поглощаемого веществом (наз. оптич. сенсибилизатором), не вступающим непосредственно в реакцию, но способным передавать энергию возбуждения реагирующим компонентам системы. Известные оптически сенсибилизированные реакции условно можно разделить на три группы: протекающие в газовых системах, в жидкостях и в твердой фазе. К первой группе относятся: фотодиссоциация водорода, сенсибилизированная парами ртути или кадмия; сенсибилизированные хлором реакции образования воды, окисления SO_2 в SO_3 или CO в CO_2, разложения фосгена, хлористого сульфурила, озона и др. Ко второй группе реакций можно отнести: сенсибилизированную флуоресценцию в р-рах; разложение щавелевой к-ты, сенсибилизированное ураниловыми солями; фотоокисление молекулярным кислородом ряда органич. соединений (тиозинамина и др.), сенсибилизированное нек-рыми

флуоресцеиновыми красителями, а также окисление в присутствии последних ионов Fe^{2+}, J^-, SO_3^{2-}, AsO_3^{2-}. Сюда же можно отнести и сенсибилизированную красителями фотополимеризацию нек-рых высокомолекулярных органич. соединений. Для фотохимич. реакций, протекающих в твердой фазе, характерна адсорбция сенсибилизаторов на реагирующих компонентах системы. Напр., фотодиссоциация галогенидов серебра, оксалатов ртути или серебра, а также окисление силоксена протекают в области излучения, поглощаемого сенсибилизирующими красителями, адсорбированными на этих веществах. Процессы деструкции волокон шерсти, шелка, целлюлозы также являются фотохимич. реакциями, сенсибилизированными различными красителями.

Механизм многих сенсибилизированных реакций недостаточно ясен. Во всяком случае любой сенсибилизированный процесс включает стадию поглощения сенсибилизатором излучения той или иной частоты и передачу каким-либо способом энергии возбуждения реагирующим компонентам системы.

Наиболее широкое практич. применение из известных фотохимич. реакций получили обычный и оптически сенсибилизированный фотолиз галогенидов серебра (AgBr, AgCl, AgJ), к-рый является основой фотографич. процесса. Поэтому механизм реакции и свойства оптич. сенсибилизаторов будут более подробно рассмотрены для фотографич. процесса. Сущностью реакции сенсибилизированного фотолиза галогенидов серебра является участие в ней фотохимически активируемого сенсибилизатора — красителя (Кр). Это участие может выражаться или в простой передаче энергии возбуждения от молекулы красителя реагирующим компонентам реакции (напр., в форме экситона), либо эта передача энергии сопровождается более глубокими изменениями самой молекулы сенсибилизатора (напр., отрывом электрона). Эти две точки зрения качественно могут быть представлены в виде следующих схем:

Передача энергии:

$$Кр + h\nu \longrightarrow Кр^*; \quad Кр^* + Br^- \longrightarrow Кр + Br + e; \quad e + Ag^+ \longrightarrow Ag$$

С отрывом электрона:

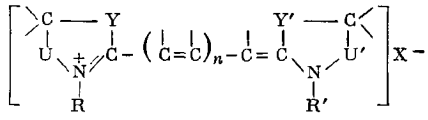
$$Кр + h\nu \longrightarrow Кр^* \longrightarrow Кр^+ + e; \quad e + Ag^+ \longrightarrow Ag$$

$$Кр^+ + Br^- \longrightarrow Кр + Br$$

В последнем случае механизм фотолиза должен всегда включать стадию регенерации сенсибилизатора, т. к. в случае истинной сенсибилизированной реакции молекула красителя должна остаться неизмененной. Последнее подтверждают результаты многих работ, по данным к-рых молекула красителя может неоднократно принимать участие в процессе фотолиза до разрушения ее фотолитич. бромом (по экспериментальным данным от 6 до 60 раз), т. е. для этой реакции характерен высокий «выход сенсибилизации». Последнее говорит скорее в пользу первого механизма, но открытие фотоэлектрич. процессов (фотопроводимость, внутренний фотоэффект) в самих красителях как в свободном состоянии, так и в адсорбированном на галогениде серебра позволяет считать второй механизм не менее вероятным, тем более, что возможность регенерации красителя в столь сложной системе, как фотографич. эмульсия, была доказана экспериментально. При этом положительно заряженный остаток красителя может захватить электрон от иона брома или, напр., от желатины. Дискуссионными являются также вопросы энергетики процесса, напр. положение основного электронного уровня сенсибилизаторов в адсорбированном состоянии, энергия, необходимая для их ионизации, и др. Пока не установлено, какому механизму процесса оптич. сенсибилизации фотолиза галогенидов серебра можно отдать предпочтение, что не препятствует, однако, широкому использованию сенсибилизаторов в самых разнообразных кинофотоматериалах.

Чувствительность современных фотографич. материалов (см. *Фотографические светочувствительные материалы*) простирается от корпускулярного (α, β-частицы) и рентгеновского излучений в ИК-область спектра примерно до 1360 *ммк*. Однако длинноволновая граница чувствительности несенсибилизированных материалов находится примерно при 520 *ммк*. Очувствление фотографич. слоев к действию лучистой энергии с длинами волн больше 520 *ммк* оказалось возможным лишь в результате применения в галогеносеребряных фотографич. эмульсиях оптич. сенсибилизаторов.

С. о. могут быть красители самого разнообразного строения. В принципе основными требованиями к С. о. являются их способность адсорбироваться на галогенидах серебра, интенсивно поглощать свет и эффективно передавать энергию возбуждения адсорбенту. Однако непригодность красителей как сенсибилизаторов может быть обусловлена, напр., их склонностью к десенсибилизации (уменьшение чувствительности слоя в области собственного поглощения галогенида серебра), вуалирующим действием, недостаточной стабильностью или прочностью связи с адсорбентом, в результате чего такие красители легко разлагаются или десорбируются с поверхности микрокристаллов галогенида серебра под влиянием каких-либо других, также адсорбирующихся веществ, вводимых в фотографич. эмульсию. Практически все известные из применяемых сенсибилизаторов принадлежат к классу полиметиновых красителей, особенно широко используются цианины общей ф-лы:



где Y и Y′— O, S, Se, NR, $N(R_1)_2$, =C=N—, —C=C—, —CH_2S—, —S—C=C— и др.; U и U′— C или N; R, R′, R_1— углеводородные радикалы; n=0,1, 2, 3, 4, 5 или 6; X^-—кислотный остаток.

Благодаря особенностям строения молекулы цианинов можно синтезировать огромное число красителей, отличающихся отдельными элементами строения. Цианины, а также родацианины в большинстве являются солями довольно сильных оснований. В последние годы были синтезированы цианины внутриионоидного строения. Наибольшее практич. применение имеют производные бензтиазола (тиа-), тиазола, бензоксазола (окса-), бензимидазола, бензселеназола.

Окраска полиметиновых красителей и обусловленная ими область сенсибилизации определяются природой гетероциклич. остатков, наличием и характером заместителей в них и внешней цепи, а также их положением и особенно длиной полиметиновой цепи. Удлинение последней у цианинов на одну винилиновую группу (—C=C—) приводит к смещению максимума поглощения приблизительно на 100 *ммк* в сторону более длинных волн. Устойчивость красителей этого класса в первую очередь определяется также длиной цепи.

При адсорбции цианиновых красителей на галогенидах серебра наблюдается смещение полосы поглощения на 10—70 *ммк* в длинноволновую область спектра относительно их поглощения в спиртовых р-рах. Данные для простейших производных бензтиазола приведены в таблице.

Краситель	Число метиновых групп	Максимум, *ммк*		Сдвиг, *ммк*
		поглощения	сенсибилизации	
Тиацианин	1	422	450	28
Тиакарбоцианин	3	557	595	38
Тиадикарбоцианин	5	650	695	45
Тиатрикарбоцианин	7	740	810	70
Тиатетракарбоцианин	9	845	915	70
Тиапентакарбоцианин	11	960	1020	60

Сдвиг обусловлен, по-видимому, изменением энергетич. состояния молекулы сенсибилизатора под влиянием электростатич. и ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия с адсорбентом и его поляризующего действия. Последнее, возможно, является решающим для внутриионоидных молекул мероцианинов, при адсорбции к-рых сдвиг может колебаться от 0 до 200 *ммк*.

Одним из характерных свойств многих полиметиновых красителей, особенно монометин- и триметинцианинов (карбо-), является их склонность к образованию в водных р-рах полимолекулярных состояний (особенно при адсорбции на твердых поверхностях и многих высокомолекулярных соединениях). Образованием фотохимически активных полимолекулярных состояний у многих цианинов на поверхности микрокристаллов фотографич. эмульсии обусловлено значительное расширение области сенсибилизации, что часто выгодно отличает их от неполимеризующихся красителей. При этом в спектрах поглощения, а соответственно и в спектрах сенсибилизации появляются полосы, смещенные по отношению к основной молекулярной (М-) полосе на 10—80 *ммк* в длинноволновую (J-полосы) или коротковолновую часть спектра (Н-полосы). Для ряда красителей, в зависимости от условий, может возникать по два-три J- и Н-состояний с характерными для них полосами поглощения. По-видимому, все эти состояния имеют различное строение и характер межмолекулярного взаимодействия, однако природа их пока не установлена. Положения максимумов сенсибилизации молекулярной и полимолекулярных J- и Н-полос совпадают с максимумами соответствующих состояний красителей, адсорбированных на галогениде серебра. При этом, как правило, Н-состояния менее фотохимически активны, чем молекулярное и J-состояния.

С. о. фотографич. эмульсии — весьма сложный процесс, эффективность к-рого зависит не только от строения и свойств красителей, но в значительной степени от условий их применения. Так как этот процесс в первых стадиях протекает в поверхностном слое, то сенсибилизирующее действие красителей находится в большой зависимости от характера и чистоты поверхности адсорбента. Напр., при увеличении количества избыточных ионов брома (pBr обычных эмульсий соответствует 2,3—3,5) понижается сенсибилизирующее действие практически всех применяемых красителей. По-видимому, это связано с затруднением процесса передачи энергии от красителя решетке. Однозначного решения этот вопрос пока не имеет. Наоборот, при введении нек-рых анионоидных или других поверхностно-активных соединений иногда наблюдается многократное увеличение сенсибилизирующего действия, сопровождающееся значительным увеличением относительного квантового выхода фотолитич. процесса (относительно квантового выхода в области поглощения галогенида серебра, принимаемого условно равным 1). Механизм этого явления также пока не имеет определенного объяснения.

В связи с непрерывно возрастающими требованиями к качеству и разнообразию кинофотоматериалов изыскиваются более совершенные сенсибилизаторы и оптимальные условия их применения, изучаются их физико-химич. свойства, а также и сам процесс С. о.

Лит.: Бонгеффер К., Гартек П., Основы фотохимии, пер. с нем., М., 1935; Бокиник Я. И., Оптическая сенсибилизация фотографических слоев, М.— Л., 1937; Теренин А. Н., Фотохимия красителей и родственных органических соединений, М.— Л., 1947; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.— Л., 1949; Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960; Левкоев И. И. [и др.], О влиянии строения и некоторых физико-химических свойств полиметиновых красителей на их сенсибилизирующее действие, Тр. ВНИКФИ, 1957, вып. 10, 55; Левкоев И. И., Вомпе А. Ф., Свешников Н. Н., Ж. Всес. хим. о-ва, 1958, 3, № 5, 587; Carroll B. H., Photogr. Sci. and Engng, 1961, 5, № 2, 65; Mees Ch., The theory of the photographic process, N. Y., 1954; Meier H., Die Photochemie der organischen Farbstoffe, B.— [u. a.], 1963; Hammer F. M., The cyanine dyes and related compounds, N. Y.— L., 1964.

С. В. Натансон.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКАЯ — повышение светочувствительности фотографич. эмульсий без существенного изменения распределения ее по спектру и размеров самих микрокристаллов галогенидов серебра. С. х. осуществляется в процессе второго (химического) созревания фотографич. эмульсий, частично протекает одновременно с первым (физическим) созреванием (см. *Эмульсии фотографические*); может продолжаться при хранении готовых фотографич. эмульсий или светочувствительных слоев, а также иметь место при их химико-фотографич. обработке (проявлении). С. х. возникает в результате сорбционных процессов, протекающих на гранях микрокристаллов галогенида серебра, преим. в местах выхода дислокаций (см. *Дислокации*), а также в результате взаимодействия сенсибилизирующих (гл. обр. сернистых) и стабилизирующих микрокомпонент *желатины* или специально вводимых веществ (сенсибилизирующих: тиозинамин, тиосульфат натрия, тетратионат натрия и др.; стабилизирующих: цистин, нуклеиновые к-ты, 1, 2-нафтотриазол и др.) с поверхностными ионами серебра кристаллич. решетки этих микрокристаллов. Известны 3 главнейшие разновидности С. х.: сернистая, восстановительная и золотая. Природа С. х. объясняется возникновением, ростом и состоянием (аморфное, кристаллическое) т. наз. примесных центров: центров светочувствительности и центров вуали.

Лит.: Чибисов К. В., Основные проблемы химии фотографических эмульсий, М., 1962; Зеликман В. Л., Леви С. М., Основы синтеза и полива фотографических эмульсий, М., 1960; Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.— Л., 1949; Mees Ch. K., The theory of the photographic process, N. Y., 1954.

В. Л. Зеликман.

СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ КРАСИТЕЛИ (оптические сенсибилизаторы) — синтетические красители, широко используемые в эмульсиях негативных светочувствительных материалов с целью сообщения им восприимчивости к действию лучей длинноволновой области спектра (зеленому, красному и инфракрасному цветам).

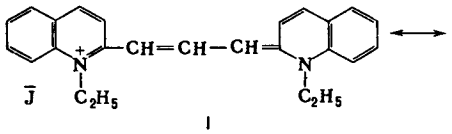
Галогеносеребряные эмульсии без сенсибилизаторов чувствительны к действию света с длиной волны только до 500 *ммк* (с максимумом при 460 *ммк*). Глаз же воспринимает цвет с длиной волны до 760 *ммк*. В связи с этим передача цветов на изображении происходит не с той относительной градацией яркостей, с какой их видит глаз. Большое значение имеет фотографирование в ИК-лучах, с длиной волны выше воспринимаемой зрением. Благодаря большой длине волны эти лучи слабо рассеиваются атмосферой, что позволяет вести съемку на очень больших расстояниях от объекта (напр., в аэрофотографии).

С. к., добавляемые в фотоэмульсии, должны быть очень чистыми и строго дозироваться для получения наибольшего эффекта сенсибилизации; их расход очень невелик. В среднем на 1 *м*² эмульсионного слоя достаточно нескольких *мг* С. к. Фотоматериалы, к-рым с помощью С. к. придана чувствительность к желтым и зеленым лучам, наз. ортохроматическими, к красному цвету — панхроматическими (см. *Сенсибилизация оптическая*).

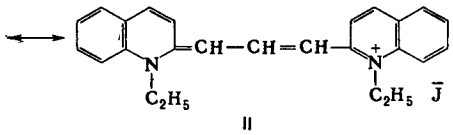
Краситель сообщает эмульсии чувствительность к той области спектра, в к-рой он поглощает свет. Так,

краситель красного цвета сенсибилизирует к зеленым лучам; синий — к красным и т. д.

Красители, используемые как оптич. сенсибилизаторы, относятся преим. к полиметиновым (см. *Цианиновые красители*); их можно характеризовать как класс соединений, в к-рых более или менее длинная цепь сопряжения, построенная из метиновых групп $=CH-(-CH=CH-)_n-$, где $n=0-5$, соединяет два гетероциклич. радикала, оба атома азота к-рых замыкают эту цепь сопряжения. Типичным примером С. к. может служить 1,1′-диэтил -2,2′-карбоцианиниодид (пиноцианол, I):



I



II

Катион этого С. к. представляет резонансный гибрид двух крайних структур (I и II), положительный заряд к-рого распределен между азотными атомами двух хинолиновых ядер, связанных цепью сопряжения. Наиболее важными гетероциклич. радикалами в составе С. к. являются: хинолин, пиридин, тиазол, бензтиазол, тиазолин, бензоксазол, бензоселеназол, индоленин и др.

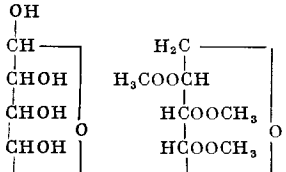
Распространенным общим методом синтеза С. к. класса цианинов является конденсация четвертичных солей гетероциклич. оснований с *ортоэфирами*, диальдегидами и др. соединениями в присутствии конденсирующих средств.

Сенсибилизация к широкой области спектра обычно достигается применением смеси красителей; общая чувствительность фотоматериала к белому цвету у сенсибилизированного слоя по сравнению с несенсибилизированным почти не увеличивается.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958. *Р. Р. Галле.*

СЕПАРИРОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ — см. *Центрифугирование.*

СЕПТАНОЗЫ — неустойчивые формы моносахаридов, содержащие семичленный цикл и построенные аналогично фуранозам и пиранозам (см. *Моносахариды*).



Теоретически септанозные формы могут образовывать гексозы (I) и сахара с более длинной цепью, однако в природе моносахариды в этой форме не обнаружены. Синтетически в септанозной форме получены производные α- и β-D-галактозы, напр. β-D-галактосептаноза (II).

При метилировании этой ацетилированной галактосептанозы образуется метиловый тетра-О-метил-D-галактосептанозид, окислением которого HNO_3 получают тетра-О-метилгалактаровую кислоту $COOH-(CHOCH_3)_4-COOH$.

Лит.: The Carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957, p. 146. *Л. И. Линевич.*

СЕРА (Sulfur) S — химич. элемент VI гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 16, ат. в. 32,064. Состоит из четырех стабильных изотопов: S^{32}, S^{33}, S^{34} и S^{36}; распространенность в природе каждого из них соответственно равна: 95,0%, 0,76%, 4,22% и 0,014%. Получены искусственные радиоактивные изотопы С., в т. ч. S^{31} ($T_{1/2}=2{,}66$ сек.), S^{35}($T_{1/2}=86{,}3$ дня), S^{37} ($T_{1/2}=5{,}07$ мин.). Сечение захвата тепловых нейтронов для естественной смеси изотопов С. составляет $0{,}49\pm0{,}05$ *барн*. Конфигурация внешних электронов атома С. $3s^2\ 3p^4$. Атомный радиус 1,04 Å, ионные радиусы S^{6+} 0,30 Å, S^{2-} 1,86 Å. Энергии ионизации (в *эв*): $S^{-1}\to S^0\to S^+\to S^{2+}\to S^{3+}\to S^{4+}\to S^{5+}\to S^{6+}\to S^{7+}\to S^{8+}$ соответственно равны 2,06; 10,42; 23,25; 34,89; 47,32; 72,2; 87,5; 285,7; 336,2.

С. была известна в глубокой древности. Упоминания о ней встречаются еще за 2000 лет до н. э. В практич. целях С. начали использовать ок. 1600 г. до н. э. для приготовления красок, беления тканей, косметич. средств и в медицине. Содержание С. в земной коре $5\cdot10^{-2}$ вес.%, в морской воде 0,08—0,09%. В природе С. находится как в свободном состоянии, так и в виде различных органич. и неорганич. соединений. Самородная сера встречается в серных рудах осадочного происхождения. Вмещающей породой служат известняки, кальциты, гипсы, глинистые продукты. Как правило, к серным рудам примешано нек-рое количество твердых и жидких углеродистых соединений — битумов. С. в рудах представлена несколькими разновидностями: крупнокристаллической, тонкокристаллической, скрытнокристаллической и аморфной. Первые три разновидности составляют главную массу руд. В вулканич. районах свободная С. встречается в виде возгонов. В небольших количествах ее находят в горячих минеральных источниках, где она образуется в результате окисления сероводорода. В химически связанном виде С. входит в состав различных минералов, основная масса к-рых может быть разбита на две большие группы: сернистых и сернокислых соединений. Из сернистых минералов промышленное значение имеют: пирит FeS_2, цинковая обманка ZnS, галенит или свинцовый блеск PbS. К минералам второго типа относятся, напр., ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4\cdot2H_2O$, глауберова соль, или мирабилит, $Na_2SO_4\cdot10H_2O$. Кроме того, С. присутствует в виде органич. и неорганич. соединений в углях, сланцах, нефтях, природных газах, организмах животных и растений. Так, напр., содержание С. в белках составляет 0,8—2,4%. Главные месторождения самородной С. расположены в Мексике, США, Италии, Японии, СССР.

Физические свойства. С. при обычной темп-ре представляет собой твердое вещество желтого цвета. При понижении темп-ры С. светлеет и при темп-ре жидкого воздуха становится почти белой. Существует ряд кристаллич. и аморфных модификаций С. Наиболее устойчивы и изучены ромбическая S_α, устойчивая до 95,6°, и моноклинная S_β, устойчивая в пределах 95,6°—119,3° и переходящая при 119,3° в жидкую S_λ. В жидкой С. наблюдается равновесие $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu + S_\pi$. При 160° в жидкой С. содержится 89,2% S_λ, 4,1% S_μ и 6,7% S_π. Аморфная, пластическая форма S_μ образуется при резком охлаждении жидкой С., она, в отличие от S_λ, нерастворима в сероуглероде; S_μ быстро переходит в S_γ. При охлаждении жидкой С. можно изолировать S_π, менее растворимую в сероуглероде, чем S_γ, при стоянии она переходит в S_μ. При резком охлаждении насыщенного р-ра С. в бензоле или спирте образуется перламутроподобная модификация S_γ, метастабильная при всех темп-рах; она может существовать при комнатной темп-ре в случае полного отсутствия кристаллич. зародышей. S_α, S_β, S_λ и S_γ состоят из восьмичленных циклов S_8, изолированных и не плоских. S_μ состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей. В жидкой С. наряду с молекулами S_8 обра-

зуются также, по мере повышения темп-ры, частицы, молекулярный вес к-рых лежит в пределах S_4—S_8.

Параметры кристаллич. решетки ромбич. С. S_α: $a=10{,}437$ Å, $b=12{,}845$ Å, $c=24{,}369$ Å. Параметры решетки моноклинной С. S_β: $a=10{,}90$ Å, $b=10{,}96$ Å, $c=11{,}02$ Å, $\beta=86°16'$. Теплота перехода $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ 2,687 *кал/г* (95,5°). Плотность различных модификаций твердой С. при 20° (*г/см*³): S_α 2,07, S_β 1,96, S_μ 1,92. Плотность жидкой фазы (*г/см*³): 1,7988 (125°), 1,7865 (140°), 1,7784 (150°). Плотность пара 3,64 *г/л* (444,6° и 1 *атм*). Темп-ра плавления С. меняется в зависимости от предварительной термич. обработки, составляя для отдельных модификаций С.:

«Идеальная»	«Естественная»
S_α 112,8°	110,2°
S_β 119,3°	114,5°
S_γ 106,8°	103,4°

В том случае, если С. длительное время выдерживается при темп-ре выше «идеальной» темп-ры плавления, точка затвердевания падает до «естественного» значения. Темп-ра кипения С. 444,6°. Теплота плавления: S_α 11,9 *кал/г* (112,8°), S_β 9,2 *кал/г* (118,9°). Теплота испарения 68,6 *кал/г* (444,6°). Давление пара:

$$S_\alpha\,(20-80°): \log p = 11{,}664 - 5166/T$$
$$S_\beta\,(96-116°): \log p = 11{,}364 - 5082/T$$
$$S_{жидк.}\,(120-325°): \log p = 14{,}7 - 0{,}0062238/T - 5405{,}1/T$$

Критич. параметры: $t_{крит.}$ 1040°, $p_{крит.}$ 116 *атм*.

Уд. теплоемкость (*кал/г·град*):

$$S_\gamma\,(0-95{,}6°): C_p = 0{,}112 + 1{,}95 \cdot 10^{-4}\,T$$
$$S_\beta\,(0-110°): C_p = 0{,}111 + 2{,}17 \cdot 10^{-4}\,T$$
$$S_{жидк.}: C_p = 0{,}057 - 6{,}1 \cdot 10^{-5}\,T$$

Молярная теплоемкость S газообр. (S_2) (*кал/моль·град*): $7{,}75 + 0{,}888 \cdot 10^{-3}\,T$. Термич. коэфф. линейного расширения ромбич. С. ($k \cdot 10^5$): 4,567 (0—13°); 7,433 (13—50°); 8,633 (50—78°); 20,633 (78—97°); 103,2 (97—110°). Теплопроводность ($k \cdot 10^4$ *кал/см·град·сек*): 6,52 (20°); 3,7—4,0 (100°); 3,69 (200°). С.— очень плохой проводник электрич. тока, ее уд. электросопротивление (*ом·см*): $1{,}9 \cdot 10^{17}$ (20°); $4{,}8 \cdot 10^{12}$ (110°); $8{,}3 \cdot 10^6$ (440°).

Во всех жидких и твердых состояниях С. диамагнитна с атомной магнитной восприимчивостью — $15{,}6 \cdot 10^6$ (—170°—+200°). Молекулы S_2 в парах парамагнитны. Поверхностное натяжение С. (*дин/см*): 60,83 (120°); 57,67 (150°); 39,4 (445°). Одним из резко аномальных свойств С. является ее вязкость. С повышением темп-ры она сильно увеличивается, затем падает. Для чистой С. вязкость от минимального значения 0,065 *пуаз* (при 155°) увеличивается до 933 *пуаз* (187°) и затем снова падает до 0,83 *пуаз* (444,6°). Эти переходы вязкости С. обусловлены изменением строения ее молекул: при обычных условиях характерны восьмиатомные кольцевые молекулы, к-рые при 155—160° начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше 190° ведет к уменьшению средней длины таких цепей. Изменение атомной структуры приводит и к изменению внешнего вида расплавленной С.: при плавлении С. вначале превращается в подвижную желтую жидкость, к-рая выше 155° буреет, к 187° превращается в вязкую темно-коричневую массу, а при 300° вновь становится жидкой.

У парообразной С. с повышением темп-ры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S^8 \rightarrow S^6 \rightarrow S^4 \rightarrow S^2 \rightarrow S$. В интервале 800—1400° С. состоит гл. обр. из двуатомных молекул, а при 1700° — из одноатомных. Внешним признаком изменения строения молекул С. служит изменение цвета паров: от оранжево-желтого (150—200°) до красного (200—600°) и затем соломенно-желтого (600° и выше). При быстром охлаждении жидкой С. или ее паров равновесие не успевает сместиться и в затвердевшей массе содержатся молекулы с различным числом атомов.

В воде С. нерастворима, растворяется в сероуглероде, бензоле, эфире, анилине, феноле и др. органич. растворителях. Растворимость ромбической С. в CS_2 и C_6H_6 в *г*/100 *г* р-ра:

°C	0	20	40	60	80	100
CS_2	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0
C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

Химические свойства. В соединениях С. проявляет валентность от —2 до +6. С. химически активна и непосредственно соединяется почти со всеми элементами, за исключением азота, иода, золота, платины и инертных газов.

При комнатной темп-ре во влажном воздухе С. слабо окисляется с образованием следов SO_2 или H_2SO_4; при 280° она горит в кислороде, а при 360°— в воздухе, с образованием SO_2 и SO_3 (см. *Сернистый ангидрид* и *Серный ангидрид*). Смесь паров С. и кислорода взрывается. В особых условиях могут быть получены и другие, неустойчивые окислы С. Так, при действии тлеющего разряда на смесь SO_2 с парами S образуется монооксись SO — бесцветный газ, медленно разлагающийся при обычной темп-ре с выделением S; с кислородом воздуха не реагирует; водой разлагается. Недавно показано, что SO устойчив при сравнительно высокой темп-ре, а при низкой, уже в зоне тихого разряда диспропорционирует: $3SO \rightarrow SO_2 + S_2O$. При взаимодействии С. и совершенно безводной SO_3 образуется полуторная окись S_2O_3— голубоватые кристаллич. чешуйки; водой тотчас же разлагается. При действии тихого электрич. разряда на смеси SO_2 и O_2 или SO_3 и O_2 образуются высшие кислородные соединения С. Семиокись S_2O_7— маслянистые капли, затвердевающие при 0°, легко разлагается с выделением кислорода, особенно в присутствии воды. Четырехокись SO_4— твердое белое вещество, плавящееся с разложением при +3°; очень сильный окислитель — переводит соли Mn(II) в перманганаты. Установлено, что высшие окислы С.—SO_4, S_2O_7 и S_3O_{10}, представляют собой полимеры, отвечающие формулам $(SO_{3,3})_x$—$(SO_{3,9})x$.

Двуокись SO_2 является ангидридом *сернистой кислоты* H_2SO_3, трехокись SO_3 — ангидридом *серной кислоты* H_2SO_4, высшие окислы SO_4, S_2O_7 и S_3O_{10}— ангидридами *пероксосерных кислот*. Монооксись SO формально можно было бы рассматривать как ангидрид сульфоксиловой кислоты $S(OH)_2$ или H_2SO_2, однако соответствующего химич. родства между этими соединениями нет. Сульфоксиловая к-та образуется в качестве промежуточного продукта при гидролизе SCl_2; в свободном состоянии не выделена; достоверно описан лишь ее эфир $S(OC_2H_5)_2$. Полуторную окись S_2O_3 можно рассматривать как ангидрид дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$ (существующей только в виде солей); однако и эта связь формальна. Кроме того, для С. известны следующие кислородные кислоты, не имеющие среди окислов С. отвечающих им по составу ангидридов: неустойчивая *тиосерная кислота* $H_2S_2O_3$; тиосернистая кислота $H_2S_2O_2$, образующаяся только как промежуточный продукт при различных реакциях; дитионовая кислота $H_2S_2O_6$, устойчивая лишь в водных р-рах, а при сильном концентрировании распадающаяся на H_2SO_4 и SO_2; *политионовые кислоты* $H_2S_xO_6$ ($x=3, 4, 5, 6...$). Производные H_2SO_4, получающиеся из ее симметричной формулы $O_2S(OH)_2$ при замене одной из групп OH на другой одновалентный радикал или атом, наз. сульфоновыми кисло-

тами (*сульфокислотами*), напр. $SO_2(OH)Cl$ — *хлорсульфоновая кислота*. Аналогичные производные H_2SO_3 наз. сульфиновыми кислотами.

Галогены, за исключением иода, непосредственно соединяются с С.: с фтором на холоду С. воспламеняется, хлор и бром при полном отсутствии влаги реагируют с С. уже при комнатной темп-ре; при нагревании активность взаимодействия возрастает. Известны многочисленные двойные соединения С. с галогенами (см. *Серы галогениды*). Весьма разнообразны оксигалогениды С. общей формулы SOX_2 (см. *Тионила галогениды*) и SO_2X_2 (см. *Сульфурила галогениды*). (Соединениями тионила наз. соединения, содержащие 2-валентный радикал $>SO$, соединениями сульфурила — содержащие радикал $>SO_2$).

При 150—200° С. непосредственно соединяется с водородом с образованием *сернистого водорода* H_2S. Реакция $H_2+S \rightleftarrows H_2S$ легко обратима и выше 350° сдвинута в сторону разложения H_2S. Известны и др. соединения С. с водородом — полисульфиды водорода или *сульфаны* общей ф-лы H_2S_n, малоустойчивые желтоватые маслянистые жидкости. С азотом С. непосредственно не реагирует. Действием жидкого NH_3 на С. получена азотистая сера N_4S_4, кристаллизующаяся из р-ра в CS_2 в виде золотисто-желтых кристаллов с т. пл. 178°; соединение эндотермично, при нагревании выше темп-ры плавления, а также при ударе, разлагается на элементы. При нагревании N_4S_4 в сероуглероде до 100° под давлением образуется четырехсернистый азот N_2S_4 — темно-красные кристаллы, плавящиеся при 23°; постепенно самопроизвольно разлагается, при нагревании вспыхивает (раньше сернистому азоту приписывали формулу N_2S_5). В воде оба нитрида С. нерастворимы, но постепенно разлагаются ею с образованием NH_3 и кислородных кислот С. При сплавлении С. с фосфором в атмосфере CO_2 получают, в зависимости от состава исходной смеси, P_4S_3, P_4S_7 или $P_2S_5(P_4S_{10})$ (см. *Фосфор*).

С углеродом С. реагирует при 800—900° с образованием *сероуглерода* CS_2. При взаимодействии углерода, кислорода и серы при высоких темп-рах всегда образуется также *сероокись углерода* COS. Известны весьма неустойчивые низшие сульфиды углерода: тиоокись углерода CS, образующаяся под действием тихого электрич. разряда на CS_2 при —185° в виде белого налета, к-рый уже при —180° со взрывом превращается в коричневый продукт полимеризации $[CS]_x$. Несколько более устойчива тионедокись углерода C_3S_2.

При взаимодействии С. с металлами образуются *сульфиды*. При комнатной темп-ре С. соединяется с щелочными и щелочноземельными металлами, а также с Cu, Ag, Hg, при нагревании — с Pb, Sn, Ni, Co, Zn, Mn, Cr, Al. С железом С. реагирует в присутствии влаги. Тугоплавкие металлы и металлы платиновой гр., за исключением Pt, взаимодействуют с С. при высокой темп-ре в мелкораздробленном состоянии, нек-рые — с парами С. под давлением.

Конц. H_2SO_4 на холоду на С. не действует, с расплавленной С. реагирует с образованием SO_2 и H_2O; разб. HNO_3 с С. не взаимодействует, конц. HNO_3 превращает С. в H_2SO_4. HCl сама по себе не действует на С., в присутствии же окислителей переводит С. в H_2SO_4. Царская водка также окисляет С. до H_2SO_4. Мелкодисперсная С. реагирует со щелочами при комнатной темп-ре с образованием полисульфидов и тиосульфата. При нагревании в р-ре NH_3 С. образует полисульфид и тиосульфат аммония. Расплавленная С. реагирует с окислами щелочных металлов с образованием сульфидов, сульфитов и сульфатов. С окислами тяжелых металлов С. заметно взаимодействует при 150—200° с выделением SO_2.

Об аналитич. определении С. см. *Серы определение*.

Получение. Элементарную С. добывают из самородных руд; ее получают также окислением H_2S и восстановлением SO_2. Существует несколько методов обработки серных руд.

1) Геотехнологический метод (метод Фраша) заключается в выплавке С., находящейся в недрах земли, без подъема руды на поверхность. В серусодержащий пласт углубляют трубы, по к-рым подают под определенным давлением пар или горячую воду при темп-ре, превышающей точку плавления С. По другой колонне труб нагнетают сжатый воздух, под действием к-рого смесь расплавленной С. с горячей водой поднимается на поверхность по третьей колонне труб. Этот способ широко распространен в США и Мексике, но не применим в месторождениях СССР по условиям залегания серных руд (сравнительно низкое содержание С. в руде, неглубокое залегание, обводненность месторождений и др.).

2) Термический метод заключается в выплавке или испарении С. из кусков дробленой руды. По одному из способов этой группы С. выплавляют в камерных печах, используя тепло от сжигания части С. в руде. По другому, С. возгоняют в ретортах или вращающихся печах, используя либо внешний нагрев, либо смешение с предварительно нагретым газом. Большого промышленного значения термич. способы не имеют.

3) Экстракционный метод состоит в извлечении С. из руд при помощи растворителя — сероуглерода. Применение его ограничено из-за высокой стоимости получаемой С.

4) Паро-водяной метод заключается в обработке дробленой руды в автоклавах острым паром или перегретой водой. Метод пригоден только для руды с высоким содержанием С. и приводит лишь к незначительному извлечению ее (50—60%).

5) Флотационные методы предусматривают предварительное обогащение руд и дальнейшее извлечение С. из концентратов. Широко распространен паро-водяной метод: концентрат, содержащий 70—80% S, в виде водной пульпы загружается в автоклав. Для увеличения гидрофильности частиц руды и гидрофобности С. вводятся специальные реагенты. В автоклав подается острый пар под давлением 3—4 *атм*. При 120—140° S расплавляется и собирается в нижней части автоклава, откуда выпускается в виде готового продукта или направляется на дополнительную очистку.

Интерес представляет находящийся в стадии изучения процесс получения С. методом флокуляции пустой породы. Влажный концентрат плавят при интенсивном перемешивании в открытом плавильнике с помощью пара, проходящего через змеевики. Из плавильника суспензия непрерывно поступает в контактный бак или флокулятор; туда же подается специальный реагент, в качестве к-рого может быть применена любая высококипящая жидкость, содержащая воду. Из контактного бака флокулы вместе с жидкой С. непрерывно поступают на обогреваемый грохот или сетку, где флокулы отделяются от С. Чистая С. (95,5—99,7%) поступает на склад готовой продукции. Прямое извлечение С. из концентрата по этому методу составляет 92—96%, а в результате перефлотации хвостов плавки (флокул) извлечение С. достигает 98%.

Элементарная С. может быть получена из сероводорода промышленных газов (генераторный, коксовый, газы нефтепереработки, попутные нефтяные газы и др.) и природного газа. Многочисленные методы переработки сероводорода в С. можно разделить на три группы.

1) Окисление H_2S в процессе сухой очистки газа с последующим экстрагированием С. растворителями.

2) Окисление H_2S при очистке газа мокрыми методами с последующим получением элементарной С. или серной пасты. 3) Извлечение H_2S из газа щелочными растворами (поташным, аммиачным и др.) с последующей переработкой десорбированного сероводородного газа в элементарную С. методом контактного окисления. При сухой очистке газов в качестве поглотителей сероводорода применяются гл. обр. болотная руда, активированный уголь, гашеная известь. Наиболее совершенен метод очистки активированным углем: очищаемый газ, смешанный с воздухом, пропускается через фильтр, заполненный активированным углем. Сероводород окисляется на фильтре по реакции: $2H_2S+O_2=2S+2H_2O$. Оптимальная темп-ра процесса 40°. Активированный уголь является катализатором процесса окисления и одновременно адсорбентом образующейся С. После насыщения активированного угля С. его обрабатывают раствором сернистого аммония (или любым другим растворителем С.), к-рый растворяет С. с образованием многосернистого аммония: $(NH_4)_2S+nS=(NH_4)_2S_{n+1}$.

Насыщенный р-р многосернистого аммония поступает в кипятильник, где разлагается на аммиак, сероводород и С. Элементарная С. выделяется в конденсаторе. Достоинство сухих методов — очень высокая степень очистки газов от сероводорода, недостаток — громоздкая аппаратура периодич. действия. В промышленности эти методы используются для окончательной очистки газов от сероводорода после предварительной очистки более дешевыми мокрыми методами. В мокрых методах очищаемый газ промывается раствором, поглощающим сернистые соединения, далее через раствор продувается воздух, в результате чего выделяется элементарная С. В качестве поглотителей применяют р-р соды (мышьяково-содовый, вакуум-карбонатный), этаноламин и др.

При контактном окислении H_2S концентрированный сероводородный газ и воздух подаются в топку котла-утилизатора, где $^1/_3$ H_2S сгорает в SO_2. Продукты сгорания, содержащие H_2S, SO_2, N_2, CO_2, пары С. и водяные пары при темп-ре 270—300° поступают в контактные камеры, где на слое боксита, являющегося катализатором, происходит взаимодействие между H_2S и SO_2 с образованием С. и выделением тепла. С. конденсируется в нижней части аппарата за счет испарения воды. Газ, содержащий пары С., пропускается через скруббер, орошаемый жидкой С. при темп-ре 130—140°, при этом пары С. почти полностью вымываются из газа. В отдельных случаях вместо промывки газов жидкой С. применяется выделение туманообразной С. в циклонах или электрофильтрах.

Получение С. из сернистого ангидрида находит широкое применение в сочетании с выплавкой железа из сульфидных руд. В этом процессе в печь загружают шихту, состоящую из руды, кокса, кварца и известняка. Здесь происходит отщепление от молекулы FeS_2 одного атома С., окисление FeS с образованием FeO и SO_2 и восстановление SO_2 углеродом шихты до элементарной С. Одновременно идут побочные реакции с образованием различных сернистых соединений. Газ, выходящий из печи при темп-ре 420—450°, содержит пары элементарной С., SO_2, CS_2, COS и H_2S. Очищенные от пыли газы направляются в первый контактный аппарат, наполненный катализатором (бокситом), где при темп-ре 450° в присутствии избытка SO_2 происходит разрушение побочных продуктов (COS и CS_2) и выделение элементарной С.:

$$4COS+2SO_2 \rightleftarrows 6S+4CO_2,\quad 2CS_2+2SO_2 \rightleftarrows 6S+2CO_2$$

Далее газ проходит холодильник, где конденсируется основное количество С., и поступает во второй контактный аппарат, где при более низких темп-рах (250°) протекает реакция: $2H_2S+SO_2=2H_2O+3S$. Метод извлечения С. из пиритных руд нашел применение в Норвегии, Испании, Португалии и СССР.

Сорта серы. Выплавленная непосредственно из серных руд С. наз. природной комовой; полученная из сероводорода и сернистого ангидрида — газовой комовой. Природная комовая С., очищенная перегонкой, наз. рафинированной. Сконденсированная из паров при темп-ре выше плавления (в жидком состоянии) и затем разлитая в формы носит название черенковой. При конденсации С. ниже точки плавления на стенках конденсационных камер образуется серный цвет. Особо высокодисперсная С. носит название коллоидной.

Применение. Ок. 50% мирового производства С. расходуется для производства серной кислоты, ок. 25% — для получения сульфитцеллюлозы, 10—15% — в с. х-ве. Остальное количество С. потребляется в резиновой пром-сти, в производстве искусственного волокна, взрывчатых веществ, в пром-сти органич. синтеза, в медицине и др.

Препараты С. — одно из наиболее старых средств борьбы с вредителями и болезнями растений. Их значение в с. х-ве все еще велико, хотя они и вытесняются более эффективными органич. соединениями. Практич. применение для борьбы с мучными и др. растительноядными клещами, мучнистой росой и проч. получили водные суспензии С., р-ры полисульфида кальция, известного под названием ИСО (известково-серный отвар) и полисульфида бария (сольбар).

Лит.: Егоров А. П., Шерешевский А. И., Шманенков И. В., Общая химическая технология неорганических веществ, М., 1964; Борисов В. М., Получение элементарной серы методом флотации несульфидных минералов в жидкой сере, М., 1958; Лекае В. М. и Елкин Л. Н., Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы, М., 1964; Самородная сера (Геология месторождений, добыча и переработка руд), сб. ст. под ред. Н. Афанасьева, М., 1960; Некрасов Б. В., Курс общей химии, 14 изд., М., 1962; Реми Г., Курс неорганической химии, т. 1, М., 1963; Kirk, v. 13, N. Y., 1954; Pascal, t. 13, P., 1960; Ullmann, Bd 15, München.—B., 1964.

А. К. Голованева, И. С. Львова.

СЕРГОЗИН (абродан, абродил, моноиодметансульфонат натрия) JCH_2SO_3Na, мол. в. 243,99 — белый кристаллич. порошок без запаха; легко растворим в воде, мало растворим в спирте, практически нерастворим в бензоле, ацетоне, эфире; гигроскопичен. Водный р-р С. имеет нейтральную реакцию. При нагревании С. с конц. H_2SO_4 выделяются фиолетовые пары иода. Количественно С. определяют по Фольгарду после восстановления Zn в щелочной среде. С. получают нагреванием иодистого метилена с водным р-ром сульфита натрия в присутствии карбоната натрия. Применяют С. как рентгеноконтрастное средство при исследовании почечных лоханок, мочеточников и мочевого пузыря.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

В. Г. Яшунский.

СЕРЕБРА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения серебра с галогенами, отвечающие одновалентному серебру; известны также AgF_2 и Ag_2F. За исключением AgF, С. г. плохо растворимы в воде.

Серебра субфторид Ag_2F — кристаллы зеленовато-желтого цвета гексагональной системы, структура типа CdJ, $a=2{,}989$ Å, $c=5{,}710$ Å; плотн. 8,57; теплота образования $\Delta H^\circ_{298}=-50{,}4$ *ккал/моль*. Ag_2F — соединение промежуточное между солью и металлом, связи Ag—Ag металлические, Ag—F ионные, проводит электрич. ток. Не светочувствителен, устойчив в сухом воздухе при обычной темп-ре, разлагается парами воды с образованием Ag и AgF и выделением тепла. Разлагается при нагревании выше 90°. Получен действием р-ра AgF в HF на мелкодисперсное серебро; кристаллизуется из р-ра при выпаривании ниже 90°.

Серебра фторид AgF — в обычных условиях светло-желтое аморфное гигроскопич. вещество. Перекристаллизацией из р-ра в присутствии HF получают кристаллы кубич. системы типа NaCl, a=4,92 Å; плотн. 5,852 (15°); т. пл. 435°; теплота образования ΔH°_{298}=—48,5 *ккал/моль*. Хорошо растворим в воде (*моль/л* H_2O): 5,24 (—10°); 6,76 (0°); 9,43 (10°); 17,01 (50°); криогидратная точка — 14,2° (4,72 *моль/л* H_2O); плотн. насыщенного при 10° р-ра 2,61, легко образует пересыщенные р-ры. Образует гидраты: $AgF \cdot H_2O$, $3AgF \cdot 5H_2O$; $AgF \cdot 2H_2O$; $AgF \cdot 4H_2O$. Первый из них при нагревании переходит в основную соль $(Ag_2F)OH$. В аммиаке AgF растворяется без разложения. Устойчив к действию обычного света, УФ-лучи превращают его в Ag_2F. Устойчив в сухом воздухе; парами воды разлагается с образованием Ag, HF и O_2; действует на стекло при комнатной темп-ре; легко теряет фтор, на этом основано его применение в реакциях фторирования, гл. обр. органич. соединений. Получают действием плавиковой к-ты на окись или карбонат серебра, а также прямым действием фтора на серебро при нагревании. Используется для дезинфекции питьевой воды.

Серебра бифторид AgF_2— буро-черный порошок невыясненного строения; вероятно, ионное соединение 2-валентного серебра, изоморфное с CuF_2; сильно парамагнитен, молекулярная магнитная восприимчивость $+440 \cdot 10^{-6}$ (20°), при очень низких температурах ферромагнитен. Плотн. 4,57—4,78; плавится при 690° (без разл.), теплота образования ΔH°_{298}=—88,5 *ккал/моль*. Разлагает воду с образованием Ag_2O. При действии разб. к-т выделяет озон. Сильный окислитель: выделяет иод из иодидов, окисляет соли 3-валентного хрома до хроматов, марганцевые — до перманганатов, этиловый спирт — в ацетальдегид. Получают действием фтора на дисперсное серебро при 250°. Используют для фторирования углеводородов.

Серебра хлорид AgCl — белые кристаллы. В природе встречается в виде минерала кубич. системы (кераргирит) и в виде компактной массы рогового серебра (хлораргирит). Кристаллизуется в кубич. системе по типу NaCl, a=5,547 Å; плотн. 5,56; т. пл. 457,5°, т. кип. 1431°, в парах частично полимеризуется; теплота образования ΔH°_{298}=—30,362 *ккал/моль*. По механическим свойствам близок к металлам: очень пластичен, удлинение при разрыве рекристаллизованного образца 24%, модуль упругости 2890,1 *кГ/мм²*. При действии УФ-лучей образуются дефекты кристаллич. решетки, причем AgCl окрашивается в фиолетовый цвет. Растворимость AgCl в воде 0,00155 *г/л* H_2O, растворимость изменяется в присутствии небольших количеств Ag^+ или Cl^-: сначала она падает, проходит через минимум, затем возрастает за счет комплексообразования; в насыщенном р-ре NaCl растворимость AgCl $6,7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Растворимостью AgCl в растворе NaCl пользуются в металлургии серебра, где AgCl образуется при хлорирующем обжиге. AgCl растворяется в HCl также за счет комплексообразования. Твердый хлорид серебра образует с аммиаком соединения: $AgCl \cdot NH_3$, $2AgCl \cdot 3NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$. Образует твердые р-ры с хлоридами щелочных металлов, меди и свинца, полностью растворим в NaCl, образует эвтектику с KCl, RbCl, CsCl. Получают AgCl действием хлора на серебро при высокой темп-ре, а также р-ра HCl на серебро при наличии окислителей. Обычно AgCl получают осаждением из р-ра $AgNO_3$. Применяют для произ-ва фотоматериалов. Пластичность AgCl позволяет прокатывать из него тонкие пластинки, употребляемые при изготовлении экранов радара и линз инфракрасной аппаратуры; AgCl служит детектором космич. излучения. Коллоидный хлорид, стабилизированный сахаром, используется в медицине.

Серебра бромид AgBr — желтоватые кристаллы кубич. системы типа NaCl, a=5,768Å; плотн. 6,473; т. пл. 420—430°, разлагается при 700°; теплота образования ΔH°_{298}=—23,78 *ккал/моль*. В природе встречается минерал бромаргирит — зеленовато-желтые кристаллы октаэдрич. формы, плотн. 5,8—6. Растворимость AgBr в воде $3,5 \cdot 10^{-4}$ *г/л* H_2O; растворим в сульфите натрия, азотной к-те, спирте, солях ртути, тиосульфатах; поглощает аммиак на холоду с образованием $AgBr \cdot NH_3$, $2AgBr \cdot 3NH_3$, $AgBr \cdot 3NH_3$. Образует твердые р-ры с бромидами щелочных металлов. Получают действием NaBr или HBr на р-р $AgNO_3$, образующийся хлопьевидный осадок перекристаллизовывают растворением в NH_3 и осаждением водой. Применяют в произ-ве фотоматериалов, как катализатор в синтезе олефинов с помощью реактива Гриньяра.

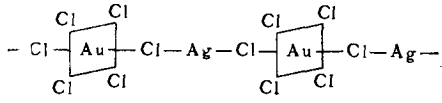
Серебра иодид AgJ — бледно-желтые кристаллы, существующие в нескольких модификациях. Природный минерал иодаргирит образует гексагональные кристаллы желтого цвета. При комнатной темп-ре AgJ существует в двух формах: кубич. со структурой ZnS, a=6,473 Å; плотн. 5,713, и гексагональной типа ZnO, a=4,580 Å, c=7,494 Å, плотн. 5,609—5,674. При действии NaJ на р-р $AgNO_3$ осаждается смесь обеих форм, причем избыток Ag^+ способствует образованию кубич. формы, избыток J^-— гексагональной. Кристаллы, полученные конденсацией паров AgJ, гексагональны, параметры их решетки весьма близки к параметрам льда, чем и объясняется применение AgJ для произ-ва искусственного дождя. Выше 145,8° существует высокотемп-рная кубич. форма, устойчивая до т. пл. 555°, a=5,034 Å; плотн. 6,009; теплота образования ΔH°_{298}=—14,91 *ккал/моль*. Проводимость AgJ вблизи темп-ры плавления выше, чем у расплавленного. Растворимость в воде $3,4 \cdot 10^{-5}$ *г/л* H_2O. Растворим в спирте и тиосульфатах, в твердом состоянии поглощает NH_3 с образованием $2AgJ \cdot NH_3$ и $AgJ \cdot NH_3$; с PH_3 под давлением образует $AgJ \cdot PH_3$ и $2AgJ \cdot PH_3$. Известны двойные соли: K_2AgJ_3, $(NH_4)_2AgJ_3$, Rb_2AgJ_3, Cr_2AgJ_3, Ag_2HgJ_4. Получают AgJ действием NaJ или HJ на р-р $AgNO_3$, действием паров иода на серебро при 100°; р-р HJ действует на серебро на холоду с образованием AgJ и водорода. Применяют в произ-ве фотоматериалов, вместо цианида серебра для гальванич. серебрения.

Лит. см. при ст. *Серебро*. *Ю. И. Романьков.*

СЕРЕБРА КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Для серебра наиболее характерно образование комплексов в одновалентном состоянии. В этих соединениях Ag проявляет координационные числа 2 и 4. Комплексы, содержащие формально трехкоординационное серебро, напр. Cs_2AgCl_3, в большинстве случаев в твердом состоянии представляют собой многоядерные соединения и содержат тетраэдрически построенные группы $[AgCl_4]^{3-}$ с координационным числом Ag(I) четыре. Образование комплексов стабилизирует более высокие валентные состояния серебра. Достоверно установлено существование комплексов Ag(II) и Ag(III), в к-рых координационное число центрального иона равно четырем или иногда даже шести. Соединения Ag(I) с координационным числом два имеют линейное строение. Таковы, напр., $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Ag(CN)_2]^-$. Комплексы Ag(I) с координационным числом центрального иона 4, напр. $[Ag(SCNH_2CH_3)_4]Cl$, имеют тетраэдрич. строение. Четырехкоординационные Ag(II) и Ag(III) характеризуются плоским строением (адденды расположены в вершинах квадрата, в центре к-рого находится центральный ион), напр. $[Ag^{II}(C_5H_5N)_4]S_2O_8$. Изомерия С. к. с. неизвестна.

Для серебра характерны комплексы след. типов: 1) Гексамины, напр. $[Ag^{II}(Dipy)_3](ClO_4)_2$, где Dipy—

дипиридил; Ag(I) и Ag(III) подобных соединений не образуют. 2) Тетрамины, напр. $[Ag^{II}Dipy_2]S_2O_8$, $[Ag(SCNH_2CH_3)_4]Cl$. 3) Триамины, например $[Ag^{I}\{SC(NH_2)_2(CH_2)_2\}_3]Cl$. Для Ag (II) и Ag(III) триамины в твердом состоянии неизвестны. 4) Диамины, напр. $[Ag(NH_3)_2]Cl$; для Ag(II) и Ag(III) в твердом состоянии диамины неизвестны. Комплексы моноаминового типа для Ag неизвестны. 5) Внутрикомплексные соединения описаны для Ag(II), напр. комплекс Ag(II) с α-пиколиновой к-той $[Ag(C_5H_4NCOO)_2]$; для других валентных состояний серебра образования внутрикомплексных соединений не отмечалось. 6) Образование многоядерных комплексов очень характерно для Ag(I), причем в состав комплекса в качестве центральных ионов могут входить различные металлы. Таков, напр., комплекс Ag(I) и Au(III), $Cs_2[AgAuCl_6]$, имеющий следующее строение:



Известны также комплексы, содержащие наряду с серебром (I) платину, кобальт и др. металлы. Ковалентность связей металл-адденд в комплексных соединениях Ag выражена значительно меньше, чем у соединений металлов восьмой группы. Поэтому комплексы Ag сравнительно легко и обратимым образом диссоциируют в растворе на центральный ион и адденд. Устойчивость однотипных комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I) в растворе в большинстве случаев закономерно изменяется по мере увеличения атомного веса металла. В большинстве случаев соединения Ag(I) более устойчивы, чем соответствующие комплексы Cu(I). Однако соединения Ag(I) с олефинами менее прочны, чем аналогичные комплексы Cu(I). В р-рах галогенокомплексов констатировано образование комплексов типа $[Ag_3X]^{2+}$, $[Ag_2X_6]^{4-}$, $[AgX_2]^{-}$, $[AgX_3]^{2-}$, $[AgX_4]^{3-}$, где X=Cl, Br, J. Устойчивость этих комплексов в растворе увеличивается по мере увеличения порядкового номера галогена.

Для нек-рых комплексных соединений Ag(I) характерно отступление от правила циклов Л. А. Чугаева, заключающегося в том, что наибольшей устойчивостью характеризуются комплексы, содержащие 5- и 6-членные циклы. Так, измерение констант нестойкости комплексов Ag с бидентатными аминами $NH_2-(CH_2)_n-NH_2$, где $n=2, 3, 4, 5$, $[Ag\{NH_2-(CH_2)_n-NH_2\}]^{+}$ показало, что наибольшей устойчивостью в этом ряду обладают соединения, содержащие 8-членные циклы; по мере уменьшения n уменьшается устойчивость комплексов.

Н. Н. Желиговская.

СЕРЕБРА НИТРАТ (серебро азотнокислое) $AgNO_3$ — бесцветные ромбич. кристаллы, $a=6{,}97$ Å, $b=7{,}34$ Å, $c=10{,}14$ Å; плотн. 4, 352 (19°); выше 159,8° устойчива ромбоэдрич. модификация; т. пл. 208,6°; теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298}=-29{,}43$ *ккал/моль*. Растворимость в воде (вес. %): 55,6 (0°); 69,5 (20°); 80,2 (50°); 90,0 (100°), криогидратная точка —7,3° (47,1% $AgNO_3$).

Плотность водных р-ров

Концентрация $AgNO_3$, *моль/л*	0,002	0,01	0,1	1
d^4	1,00016	1,00132	1,01438	1,14233
d^{25}	0,99736	0,99853	1,01118	1,13643

Кривая давления пара насыщенного р-ра проходит через максимум при 1015 *мм рт. ст.* (167°). Имеются две точки кипения насыщенного р-ра: 131° (концентрация ромбич. формы $AgNO_3$ 95%) и 191° (для ромбоэдрич. формы). Растворим в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, пиридине, этилендиамине, уксусной к-те, ацетонитриле, бензонитриле.

При 300° $AgNO_3$ разлагается на серебро, азот, кислород; окислы азота. Не светочувствителен при полном отсутствии органич. примесей. Водород при 80° восстанавливает р-ры $AgNO_3$, галогены реагируют с образованием соответствующих галогенидов серебра. При действии озона на р-р $AgNO_3$ в азотной к-те образуются ионы серебра высшей валентности:

$$Ag^{+}+O_3 \longrightarrow AgO^{+}+O_2;\quad AgO^{+}+Ag^{+}+2H^{+} \rightleftarrows 2Ag^{2+}+H_2O$$

С нитратами щелочных и щелочноземельных металлов С. н. образует твердые р-ры и соединения, в т. ч. тройные системы типа $AgNO_3-NH_4NO_3-LiNO_3$. Восстанавливается до серебра соединениями нек-рых металлов (напр., сульфидом и окисью меди) и органическими соединениями: альдегидами, спиртами, сахарами.

Получают $AgNO_3$ действием азотной к-ты на серебро. Механизм процесса сложен; необходимо присутствие следов азотистой к-ты, т. к. реакция идет с образованием промежуточного нитрита серебра. Основная примесь в промышленном С. н.— ионы меди. Очищают С. н. фракционной перекристаллизацией, растворением в этиловом спирте, в к-ром нитрат меди растворим лучше, чем С. н. Для получения в высшей степени чистого $AgNO_3$ к его насыщенному р-ру добавляют равный объем конц. HNO_3; С. н. более растворим в разб. HNO_3, чем в концентрированной. С. н. применяют для получения всех других соединений серебра, в химич. анализах (см. *Аргентометрия*), в качестве окислителя в органич. химии, для серебрения зеркал, произ-ва фотоматериалов, опреснения морской воды, для приготовления электролита в гальванич. серебрении и при электролитич. аффинаже серебра; С. н. используется также в медицине («ляпис»).

Лит. см. при ст. *Серебро*. *Ю. И. Романьков.*

СЕРЕБРА ОКИСЛЫ — соединения серебра с кислородом, из к-рых устойчивы закись Ag_2O и окись AgO; полуторная окись Ag_2O_3 крайне неустойчива и в чистом виде не получена.

Серебра закись Ag_2O — бурые кубич. кристаллы, изоморфные с Cu_2O, $a=4{,}75$ Å; плотн. 7,1—7,4; теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298}=-7{,}306$ *ккал/моль*. На свету теряет кислород и темнеет; давление диссоциации Ag_2O зависит от темп-ры по уравнению: $\lg P_{атм}=-\frac{2859}{T}+6{,}2853$; выше 200° полностью разлагается. При нагревании до 40° легко восстанавливается водородом. Растворимость в воде 0,0174 *г/л*. В р-ре аммиака образует комплекс $Ag(NH_3)_2OH$, к-рый является сильным окислителем; в избытке аммиака образуется фульминат серебра — сильно взрывчатая смесь Ag_3N и Ag_2NH. Озоном Ag_2O окисляется в окись серебра AgO. Получают Ag_2O действием KOH на р-р $AgNO_3$, образующийся осадок содержит воду (2% при 50°) и включения серебра, адсорбирует CO_2. Применяют Ag_2O в органич. синтезе; смесь Ag_2O(5%), Co_2O_3 (15%), CuO (30%) и MnO_2 (50%) под названием «гопкалит» используется в противогазах для поглощения CO; суспензия Ag_2O является антисептиком.

Серебра окись AgO — темно-серые с металлич. блеском кристаллы кубич. системы; плотн. 7,44; теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298}=-6{,}3$ *ккал/моль*; обладает свойством электронной полупроводимости. При нагревании до 100° разлагается на элементы, при 110° взрывается. Растворим в минеральных к-тах, окисляет аммиак с образованием азота, воды и закиси серебра. Получают действием озона на серебро или закись серебра, при анодном окислении серебра в

разб. серной к-те. Применяют в «перекисном» гальванич. элементе.

Полуторная окись Ag_2O_3— кристаллы кубич. системы, a=9,85 Å (приближенно). При анодном окислении серебра получено соединение, промежуточное между AgO и Ag_2O_3, вероятно твердый р-р Ag_2O_3 в AgO. Сильный окислитель, при нагревании теряет кислород, переходя в AgO. *Ю. И. Романьков.*

СЕРЕБРА СПЛАВЫ — металлич. системы, в к-рых Ag является либо основным компонентом, либо определяет те или иные практически важные свойства сплава. В жидком состоянии большинство металлов растворимо в Ag в различных пропорциях: полностью растворимы Au, Pd; практически нерастворимы Co, Fe, Ir, V, W, Ta; растворимы с образованием эвтектич. точек Bi, Cu, Ge, Ni, Pb, Si, Na, Tl; с образованием перитектич. точек — Cr, Mn, Pt; с образованием интерметаллич. фаз или соединений—Al, As, Sb, Ba, Cd, Ca, Sn, Ga, Be, Hg, P, Pr, Se, S, Sr, Te, Th, Zn, Zr. Сплавление серебра с др. металлами производится в основном для придания твердости Ag и для повышения его устойчивости к действию серы и ее летучих соединений. С. с. с другими благородными металлами и медью используются для произ-ва ювелирных, бытовых и зубопротезных изделий, за рубежом — для чеканки монет. Эти С. с. стандартизованы (см. *Проба благородных металлов*). С золотом серебро образует непрерывный ряд твердых р-ров, темп-ра начала кристаллизации возрастает от Ag к Au. Твердость этих сплавов выше твердости чистых металлов, но все же они мягки и ковки и легко поддаются обработке. При увеличении содержания Ag цвет сплавов меняется от желтого к белому; при содержании 30% Ag сплав зеленовато-желтого цвета, при 65% Ag желтый цвет исчезает (здесь и ниже указаны вес.%; если даны ат. %, то это в каждом случае оговорено). Сплав AgAu встречается в природе в виде самородного золота или электрума. При содержании 40 ат. % Au в сплаве азотная к-та растворяет Ag. Серебро возможно перевести в раствор электролитически и повысить содержание золота в сплаве. С уменьшением золота в тройном сплаве Ag—Au—Cu уменьшается сопротивление коррозии, при содержании 75% Au сплав устойчив к действию кислот, при 58,3% Au сплав плохо сопротивляется действию HNO_3 и тускнеет на воздухе.

Сплавы Ag—Cu наиболее изучены; с увеличением содержания меди твердость и вязкость сплава возрастают, добавка 0,05% Ag увеличивает темп-ру рекристаллизации меди на 100°. Эвтектика 71,9% Ag (779,4°) применяется как припой, обычно с добавлением Zn, Cd и Sn. Состав припоев колеблется в след. пределах (в %): Ag (0—80) —Cu (5—50)—Zn (5—40) с примесями Cd, Ni, Sn, Mg для понижения темп-ры плавления. Сопротивление этих сплавов механич. воздействиям уменьшается с темп-рой, их употребляют лишь до 200°. Электропроводность припоев пропорциональна содержанию Ag и обратно пропорциональна содержанию Zn. При содержании св. 50% Ag припои устойчивы к коррозии. Различного состава тройные сплавы Ag—Au—Cu идут на изготовление ювелирных изделий.

Сплавы Ag—Pd образуют непрерывный ряд твердых р-ров, обладают высокой пластичностью и неокисляемостью. Сплав с содержанием 40% Ag устойчив к действию паров серы, при нагревании поглощает водород; с добавкой 1—2% Ni используется для изготовления электрич. контактов. При 70% Ag сплав не поглощает H_2. При замене 5—10% Pd в сплаве платиной сплав устойчив к действию HNO_3. Сплавы Ag—Pd (0—30% Ag) используются как катализаторы при гидрогенизации ацетилена.

Сплавы Ag—Pt с содержанием до 3% и св. 80% Ag образуют твердые р-ры; известны интерметаллич. соединения Ag_3Pt, AgPt, $AgPt_3$. При малом содержании Pt в сплаве HNO_3 растворяет ее; H_2SO_4 растворяет Ag в сплаве. Сплавы Ag—Pt используются для изготовления ювелирных изделий. Тройные сплавы Ag—Cu—Pd, Ag—Pd—Pt, Ag—Au—Pt химически стойки и применяются для произ-ва химич. контактов, а также в зубопротезировании. Для изготовления зубных протезов употребляют также четверные сплавы с примесями Ni и Zn.

Ag образует с Hg 2 фазы переменного состава: β-фазу, содержащую 40% Ag и диссоциирующую при нагревании до 276° с образованием твердого р-ра и выделением Hg, и γ-фазу Ag_3Hg_4, диссоциирующую при 127°, что используется для выделения Ag из руд амальгамированием (см. *Амальгамы*). Многокомпонентные сплавы используются в зубных амальгамах (в %): Ag (33)—Hg (52)—Sn (12,5)—Cu (2)—Zn (0,5). Система Ag—Pb образует эвтектику при 97,5% Pb (304°) Незначительная добавка Ag оказывает заметное действие на темп-ру рекристаллизации и улучшает сопротивление свинца деформациям; добавка 1% Ag в свинцовые аноды, используемые для электролитич. рафинирования цинка, улучшает качество получаемого Zn. В качестве антифрикционного употребляется сплав с содержанием 3—5% Ag. Сплавы Ag—Cd (25% Cd) обладают хорошими механич. свойствами, устойчивы к действию паров серы, идут на изготовление электрич. контактов. При содержании 46—25% Ag сплавы хрупки, но устойчивы к действию холодной HNO_3. Сплавы Ag—Sn образуют эвтектику при 96,2% Sn (221°); сплавы с содержанием выше 10% Sn устойчивы к действию паров серы во влажном воздухе. С Al серебро образует эвтектику при 28% Al и 558° и интерметаллич. соединения Ag_3Al и Ag_2Al. При содержании Al до 5,1% сплав устойчив к коррозии. С сурьмой Ag образует эвтектику при 41% Sb (485°) и интерметаллич. соединения Ag_5Sb, Ag_3Sb; сплавы, содержащие более 15% Sb, устойчивы к действию паров серы во влажном воздухе. Сплавы Ag—In образуют эвтектику при 97% In (140°), при содержании 4—40% In устойчивы к коррозии. Добавки хрома и циркония заметно повышают твердость серебра. Серебро образует многочисленные псевдосплавы с тугоплавкими металлами (W, Mo), с неметаллами (графит), с окислами металлов (CdO, PbO), к-рые употребляются для изготовления электроконтактов путем прессования и отжига.

Лит. см. при ст. *Серебро*. *Ю. И. Романьков.*

СЕРЕБРА СУЛЬФИД (серебро сернистое) Ag_2S— темно-серые кристаллы, существующие в двух модификациях. Встречается в природе в виде минерала аргентита. α-Форма (аргентит) устойчива выше 179°, кристаллизуется в кубич. системе, a=4,80 Å (250°); плотн. 7,317; т. пл. 825° или 842°; теплота образования ΔH°_{298}=—7,6 *ккал/моль*; β-форма (акантит) кристаллизуется в ромбич. системе, a=4,77 Å, b=6,92 Å, c=6,88 Å; плотн. 7,321; теплота образования ΔH°_{298}= =—7,01 *ккал/моль*. Растворимость Ag_2S в воде $2{,}48 \cdot 10^{-15}$ *моль/л* (25°). Слабо растворим в к-тах и аммиаке. Светочувствителен, особенно к УФ-лучам. При нагревании до 350° под вакуумом разлагается на элементы. С конц. р-рами сульфидов щелочных металлов образует неустойчивые светочувствительные двойные соли красного цвета: $4Ag_2S \cdot K_2S \cdot 2H_2O$; $3Ag_2S \cdot Na_2S \cdot 2H_2O$. Сплавлением с антимонатами получают сульфосоли серебра: $12Ag_2S \cdot Sb_2S_3$; $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$. Получают Ag_2S действием сероводорода на растворимые соли серебра или их водные суспензии. Из Ag_2S можно получить серебро осадительной плавкой с Fe при основном шлаке, растворяющем FeS. Действием р-ра серы в сероуглероде на р-р нитрата серебра в бензонитриле получен сульфид двухвалентного серебра AgS, устойчивый при комнатной темп-ре. С. с. служит катализатором в синтезе H_2S. *Ю. И. Романьков.*

СЕРЕБРО (Argentum) Ag — химич. элемент I гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 47, ат. в. 107,870, относится к благородным металлам. Природное С. состоит из смеси двух стабильных изотопов с массовыми числами 107 (51,35%) и 109 (48,65%). Из радиоактивных изотопов С. практически важен Ag^{110} ($T_{1/2}$=253 дня). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом С. 60 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома $4d^{10}5s$. Энергии ионизации (в *эв*): $Ag^0 \rightarrow Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} \rightarrow Ag^{3+}$ соответственно составляют 7,574; 21,48; 34,82.

Самородное С. известно за 3000 лет до н. э. в Египте, Персии, Китае. Содержание С. в земной коре $1 \cdot 10^{-5}$ вес. %, в морской воде 0,3—10 *мг/т*, в тканях млекопитающих — до 0,02 *мг* на 100 *г* сухого веса. С. встречается в природе в свободном состоянии в виде самородного серебра с примесью др. элементов, образуя минералы: кюстелит — с изоморфной примесью золота (до 10%), конгсберит — с примесью ртути (до 5%), анимикит — с примесью сурьмы (до 11%), медистое С. (меди до 10%) и электрум (AuAg), с содержанием С. 15—50%. С. является основной частью таких минералов, как аргентит Ag_2S (см. *Серебра сульфид*), пираргирит Ag_3SbS_3, прустит Ag_3AsS_3, стефанит Ag_5SbS_4, полибазит $8(Ag,Cu)_2S \cdot Sb_2S_3$, кераргирит AgCl, эмболит Ag(Cl,Br), бромаргирит AgBr, иодаргирит AgJ (см. *Серебра галогениды*). Малые количества С. присутствуют во многих других минералах. Минимальным промышленным содержанием С. в рудах считается 0,02%. Главная масса С. (ок. 80%) получается в качестве побочного продукта из содержащих С. руд — свинцово-цинковых, золотых и медных месторождений. Месторождения С. в СССР находятся в Средней Азии, Сибири, на Дальнем Востоке; за рубежом — в Мексике, США, Австралии, Канаде.

Физические и химические свойства. С.— металл красивого белого цвета, обладает наивысшей среди металлов электро- и теплопроводностью, лучшей отражательной способностью, особенно в инфракрасном и видимом свете. С. имеет гранецентрированную кубич. кристаллич. решетку, a=4,0772 Å (20°). Плотн. С. при комнатной темп-ре 10,50; при т. пл. 9,33 (расчетная величина). Ат. радиус 1,44 Å, ионный радиус Ag^+ 1,13 Å. Т. пл. 960,5°, т. кип. 2212°; теплота плавления 25,1 *кал/г*; теплота испарения 567 *кал/г*. Давление паров С. (*мм рт. ст.*): 0,1 (1190°), 10 (1580°), 100 (1870°), 400 (2090°), 760 (2212°). Давление пара С. в зависимости от темп-ры выражается уравнением: $\lg P_{атм} = -\frac{13660}{T} + 6,33$. Уд. теплоемкость 0,056 *кал/г·град*; атомная теплоемкость C_p (*ккал/г-атом·град*) в зависимости от темп-ры выражается ур-нием $C_p = 5,58 + 1,50 \cdot 10^{-3} T$ (в интервале 0°—т. пл.). Термич. коэфф. линейного расширения $1,968 \cdot 10^{-5}$ (0—100°), в среднем $2,061 \cdot 10^{-5}$ (0—500°). Теплопроводность (*кал/см·град·сек*): 1,018 (—183°); 1 (0°); 0,98 (100°); 0,85 (450°). Уд. электросопротивление (*мком·см*): 1,59(20°); 0,00793 (15°K); термич. коэфф. электросопротивления 0,004098 (0—100°). Отражательная способность С. при длинах волн в Å: 100000, 50000, 10000, 5000, 4000, 3000, 2000 составляет соответственно в %; 99; 98,5; 96; 90; 84; 20; 27; при λ=3160 Å наблюдается минимум отражательной способности, равной 4,2%. Поверхностное натяжение С. 1140 *дин/см* (870—945°). С. диамагнитно с атомной магнитной восприимчивостью при комнатной темп-ре $-21,56 \cdot 10^{-6}$. С.—второй после золота металл по ковкости. Модуль упругости 7648 *кГ/мм²*, предел прочности 10 *кГ/мм²*, относительное удлинение 60%, твердость по Бринеллю 25 *кГ/мм²*, по Моосу 2,7.

В соединениях С. обычно одновалентно, известны также соединения 2- и 3-валентного С. Химически С. малоактивно; его нормальные электродные потенциалы (в *в*): $Ag \rightleftarrows Ag^+ + \bar{e}$; $Ag^+ \rightleftarrows Ag^{2+} + \bar{e}$; $Ag^{2+} + H_2O \rightleftarrows AgO^+ + 2H^+ + \bar{e}$ соответственно составляют: 0,7978; 1,98; 2,1. При комнатной темп-ре во влажном чистом воздухе С. адсорбирует кислород с образованием пленки окисла толщиной до 12 Å. При повышении темп-ры пленка утолщается. Растворимость кислорода в твердом С. пропорциональна квадратному корню от давления. Вблизи 400° наблюдается минимум растворимости, объясняемый тем, что кислород существует здесь в форме Ag_2O, легко диссоциирующей. При давлении 414 *ат* в системе $Ag—O_2$ имеется эвтектика, соответствующая 51% Ag_2O и 507° (см. *Серебра окислы*). При плавлении С. поглощает значительное количество кислорода в объемах: 22,4 (973°); 21,4 (1024°); 20,4 (1075°). При охлаждении С. кислород выделяется, пузырьки газа, проходя через еще жидкую массу С., образуют на его поверхности маленькие кратеры.

При комнатной темп-ре галогены действуют на С. неактивно, образуя защитную пленку соответствующего галогенида С. (см. *Серебра галогениды*). Хлор в присутствии влаги заметно реагирует при 80°, сухой хлор — при 300°, фтор при темп-ре красного каления. В отсутствии окислителей при обычной темп-ре галогеноводороды HCl, HBr, HJ не действуют на С. также благодаря образованию защитной пленки галогенида. При высокой темп-ре между С. и газообразным HCl устанавливается равновесие, зависящее от давления и темп-ры: $2Ag + 2HCl \rightleftarrows 2AgCl + H_2$. При натирании поверхности С. твердой серой образуется темная пленка сульфида Ag_2S (см. *Серебра сульфид*); нагревание ускоряет реакцию. С жидкой серой реакция идет за счет диффузии Ag^+ сквозь пленку сульфида. Пары серы взаимодействуют с С. пропорционально давлению. Летучие соединения серы реагируют с С. при комнатной темп-ре в присутствии кислорода. Пары селена и теллура действуют на С. аналогично парам серы с образованием темных пленок селенида и теллурида С. Селенид Ag_2Se встречается в природе, образует темно-серые пластинки, известные в нескольких модификациях; при комнатной темп-ре устойчива тетрагональная форма, a = 4,98 Å, c = 4,67 Å; плотн. 8,0; т. пл. 880°; теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -2,9$ *ккал/моль*. Теллурид Ag_2Te— серые кристаллы, существующие в двух разновидностях. Встречается в природе. Выше 149,5° устойчива кубич. форма, a = 6,572 Å (250°); плотн. 8,5; т. пл. 959°, обладает ионной проводимостью. До 149,5° кристаллизуется, вероятно, в ромбич. форме.

С водородом и азотом С. непосредственно не взаимодействует. При действии ацетона или спирта на аммиачный р-р Ag_2O образуется нитрид Ag_3N в виде коричневых кристаллов с гранецентрированной кубич. решеткой, a = 4,369 Å; теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = +66,19$ *ккал/моль*; взрывается при нагревании и интенсивном освещении. Действием гидразина на р-р $AgNO_3$ получают азид AgN_3— белые игольчатые кристаллы ромбич. формы, a = 5,58 Å, b = 5,93 Å, c = 6,04 Å; плотн. 4,81, теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = +66,8$ *ккал/моль*. При нагревании свыше 250° разлагается с выделением азота, при быстром нагревании, а также интенсивном освещении или от сотрясения взрывается; в интервале 240—285° разлагается с испусканием ультрафиолетовых лучей. Может служить детонатором. Углерод действует на С. при темп-ре красного каления. При комнатной темп-ре действием ацетилена на порошкообразное С. или на р-р солей С. можно получить карбид Ag_2C_2 в виде белого аморфного порошка, взрывающегося при 140° и при интенсивном освещении; теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = +81,9$ *ккал/моль*. При темп-ре красного каления фосфор действует на С. с образованием Ag_3P. Кроме

того, известны фосфиды: AgP, полученный при действии PH_3 на $AgNO_2$, а также Ag_2P_3 и AgP_2, полученные взаимодействием фосфора и AgCl при 400°.

С. легко растворяется в HNO_3 и в кипящей конц. H_2SO_4, мелкодисперсное С. растворяется в разб. H_2SO_4 в присутствии O_2. Растворению С. в царской водке препятствует образование защитной пленки AgCl. Органические к-ты и щелочи не действуют на С. Нитраты, сульфаты, тиосульфаты и хлориды металлов в расплавленном состоянии реагируют с С., особенно в присутствии окислов тяжелых металлов. Соли С. малорастворимы, за исключением нитрата, фторида и перхлората. Растворимые соли С. бесцветны и ядовиты. Бромид и подид С.— светло-желтой окраски, окислы —черно-бурого, хромат — красно-бурого цвета. Большинство солей С. светочувствительно, особенно в присутствии органич. примесей.

С. растворяется в горячей конц. H_2SO_4 с образованием сульфата С. и сернистого ангидрида. Сульфат Ag_2SO_4— белые кристаллы ромбич. формы, a = 5,847 Å, b=2,659 Å, c = 10,521 Å; плотн. 5,45; теплота образования ΔH°_{298}= — 170,5 *ккал/моль*, растворимость в воде 0,79 вес. % при 20°. Азотная к-та действует на С. при комнатной темп-ре с образованием нитрата (см. *Серебра нитрат*) и окислов азота; реакция идет с образованием промежуточного нитрита $AgNO_2$. Нитрит С., получаемый обычно двойным разложением $AgNO_2$ и $NaNO_2$, представляет собой мелкие игольчатые бледно-желтые кристаллы ромбич. формы, a=3,505 Å, b=5,16 Å, c=6,14 Å; плотн. 4,493; теплота образования ΔH°_{298}= — 10,605 *ккал/моль*. Растворимость в воде 3,4 *г/л* H_2O (20°). Существует в двух таутомерных формах: α (Ag—NO_2) и β (Ag—O—NO); последняя образуется при старении вещества в маточном р-ре, разлагается с образованием С. при более низкой темп-ре, чем α-форма. Обычно нитрит С. существует в виде смеси обеих форм; применяется в органич. синтезе.

При взаимодействии разб. р-ров K_2CO_3 и $AgNO_3$ образуется карбонат Ag_2CO_3— бело-желтые кристаллы, моноклинная решетка, a = 4,83 Å, b = 9,52Å, c = 3,23Å, β = 92,7°; плотн. 6,077; теплота образования ΔH°_{298}=—120,97 *ккал/моль*. Растворимость в воде 0,03 *г/л* H_2O (18°). Светочувствителен, применяется в органич. синтезе. В водных р-рах цианидов С. растворяется с образованием комплексного иона $Ag(CN)_2$. При взаимодействии $AgNO_3$ и KCN в р-рах образуется цианид AgCN, игольчатые белые кристаллы гексагональной системы, a = 3,88 Å, β = 101°11 ; плотн. 3,95; теплота образования ΔH°_{298}=+34,94 *ккал/моль*. При нагревании разлагается с выделением металла и циана. Растворимость в воде $1,6 \cdot 10^{-6}$ *моль/л* H_2O (20°). Используется в гальванич. серебрении. Роданид AgCNS образуется двойным разложением KCNS и $AgNO_3$; выпадает в виде белого творожистого осадка; теплота образования ΔH°_{298}= +21,0 *ккал/моль*, разлагается при нагревании. Растворимость в воде $1 \cdot 10^{-6}$ *моль/л* H_2O; растворяется в избытке осадителя с образованием комлексов, адсорбирует ионы С. из р-ра. Важен в аналитич. химии С.

Двойным разложением в р-ре $AgNO_3$ и $NaClO_3$ образуется хлорат $AgClO_3$— белые кристаллы тетрагональной системы, a=8,486 Å, c=7,894 Å; плотн. 4,43; теплота образования ΔH°_{298}=—5,73 *ккал/моль*; т. пл. 230°. При 270° разлагается с образованием AgCl и O_2. Растворимость в воде 152,8 *г/л* H_2O (25°). Сильный окислитель; в отсутствии органич. примесей не светочувствителен. Перхлорат $AgClO_4$ образуется при действии 60%-ного р-ра $HClO_4$ на Ag_2O. Сильно гигроскопич. кристаллы кубич. системы, a=6,92 Å; плотн. 2,806 (25°); теплота образования ΔH°_{298}= =—7,75 *ккал/моль*. Растворимость в воде 84,04 вес.% (20°). Образует гидрат $AgClO_4 \cdot H_2O$, при 43° переходящий в безводную соль; с бензолом дает комплекс $AgClO_4 \cdot C_6H_6$. Служит катализатором в органич. химии, в реакциях окисления и реакциях Фриделя—Крафтса. Бромат $AgBrO_3$ —бесцветные кристаллы с двойным преломлением, n_1=1,847, n_2=1,920; тетрагональная система, a=8,59 Å, c=7,90 Å; плотн. 5,206. Растворимость в воде 0,196 вес.% (25°), растворим в аллильных спиртах с образованием комплексов. Иодат $AgJO_3$— ромбич. кристаллы, a=7,24 Å, b=5,77 Å, c=15,13 Å; плотн. 5,525; т. пл. ок. 200°. Растворимость в воде 0,039 *г/л* H_2O (18°); растворим в глицерине с образованием комплексов. Периодат $AgJO_4$ до 130° существует в виде моногидрата. Безводная соль кристаллизуется в виде желто-оранжевых кристаллов в тетрагональной системе, a= =5,368 Å, c=12,013 Å. Малорастворим в воде; свыше 200° разлагается на иодид С. и кислород.

С. образует большое число комплексных соединений, многие из к-рых имеют большое практич. значение. Нек-рые простые соединения С. образуют комплексы друг с другом, с избытком реагента, используемого для их получения и с другими солями, так что свойства простых соединений С. могут быть значительно изменены за счет комплексообразования (см. *Серебра комплексные соединения*). Из органич. соединений С. наибольший интерес представляют: ацетат, оксалат и др. (см. *Сереброорганические соединения*).

Аналитическое определение С. проводится методами как пробирного анализа, так и аналитич. химии. При систематич. ходе качественного анализа С. осаждают вместе с ртутью и свинцом в виде AgCl, Hg_2Cl_2 и $PbCl_2$; далее растворяют $PbCl_2$ кипящей водой, а оставшиеся хлориды обрабатывают конц. р-ром аммиака для переведения С. в раствор в виде $Ag(NH_3)_2^+$ (в осадке Hg+$HgNH_2Cl$). При большом количестве ртути AgCl восстанавливается до металлич. С. и определение ведут более сложно. Из количественных методов анализа наиболее распространен объемный Фольгарда — титрование азотнокислого р-ра С. роданидом в присутствии солей Fe(III);по осаждении С. избыточный роданид реагирует с ионами железа с образованием характерной красной окраски. Метод неприменим в присутствии Pb, Cu, Hg, Pd, образующих малорастворимые роданиды. Более точен метод Гей-Люссака — титрование азотнокислого р-ра С. р-ром NaCl; по выпадении осадка р-р взбалтывают для полной коагуляции AgCl, а затем дотитровывают р-ром NaCl, разбавленным в 10 раз против первоначального; осадок AgCl сушат до постоянного веса и взвешивают. Распространен также метод электрометрич. анализа С. Следы С. определяют колориметрич. и нефелометрич. методами с использованием в качестве реактива дитизона и родамина. С. дает желтый дитизонат, устойчивый в кислой среде, и фиолетовый (энольная форма) — в нейтральной и щелочной; метод применим в присутствии большого количества катионов, слабо реагирующих с дитизоном. Родамин можно употреблять в присутствии солей свинца.

Получение. С. добывают гл. обр. пирометаллургич. путем при плавке свинцовых и медных концентратов. С. концентрируется в слитках основных металлов. Из черновой меди его извлекают в процессе электролитич. рафинирования. Из чернового свинца (т. наз. веркблея) С. извлекают с помощью цинка. К расплавленному серебросодержащему свинцу добавляют цинк, к-рый образует при расплавлении отдельный слой (темп-ра плавления черного свинца 450° и несколько выше, чем цинка, 419°). С. лучше растворимо в цинке, чем в свинце, насыщенном цинком, поэтому основная его масса переходит в слой цинка с образованием сплава Ag_2Zn_3; на

поверхность всплывает цинковая пена, содержащая 15—40% Ag, 60—70% Zn и 5% Pb. Из цинковой пены свинец отжимается под давлением через пресс. После отжима свинца цинк отгоняется в графитовой реторте при 1250°. Остается свинец с содержанием ок. 4% С. и примесью цинка, мышьяка, меди. Свинец окисляют в глет (купеляция), к-рый удаляют по наклонному желобу под давлением воздуха. При достижении 1000° под глетом виден блестящий слой жидкого С. Оставшийся в жидком С. теллур удаляют добавлением $NaNO_3$. С. сплавляют в так наз. металл Доре, содержащий 1—10% примесей (As, Sb, Hg, Te, Bi), и отправляют на электролиз, электролитом служит р-р $AgNO_3$ с содержанием 60 *г* С. в литре, анодом — металл Доре; чистое С. осаждается на катоде.

При добыче С. из серебряных руд руду дробят и измельчают, крупные частицы С. извлекают гравитационным обогащением (см. *Обогащение полезных ископаемых*) или (редко) амальгамацией. Непосредственно амальгамации поддаются самородное С. и хлориды С. Другие минералы С. амальгамируются только после предварительного обжига. В настоящее время амальгамация С. потеряла самостоятельное значение и служит подсобным процессом при цианировании (см. *Гидрометаллургия*). Цианирование С. протекает почти так же, как и *золота*. Для извлечения из пиритных огарков и других отходов, а также для подготовки к цианированию производят хлорирующий обжиг с NaCl. На тонкоизмельченные минералы С. действуют р-ром NaCN с доступом кислорода воздуха:

$$2Ag + 4NaCN + {}^1/_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + 2NaOH$$
$$AgCl + 2NaCN \longrightarrow Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$
$$Ag_2S + 4NaCN \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

Во всех этих случаях С. переходит в раствор в виде комплекса. Из цианистого р-ра С. осаждают цинком или алюминием со щелочью:

$$2Ag(CN)_2^- + Zn \longrightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2Ag;$$
$$3Ag(CN)_2^- + Al \longrightarrow Al^{3+} + 3Ag + 6CN^-$$

Полученный осадок плавят и аффинируют. В редких случаях возможна замена цинка Na_2S:

$$2Ag(CN)_2^- + Na_2S \longrightarrow Ag_2S + 4CN^- + 2Na^+$$

Образуется сульфид, из к-рого плавкой восстанавливают С. Возможно извлечение С. более новыми методами: ионообменными смолами и жидкостной экстракцией с использованием органич. растворителей.

Применение. С. используют гл. обр. в виде сплавов (см. *Серебра сплавы*) для чеканки монет, для изготовления ювелирных и бытовых изделий, лабораторной посуды и т. д., а также для различных технич. целей — футеровки производственной аппаратуры в случае специальных назначений ее, покрытия радиодеталей с целью придания им лучшей электропроводности и коррозионной стойкости; в серебряно-цинковых аккумуляторах и др. С. служит катализатором в неорганич. и органич. синтезе. Ионы С. уничтожают бактерии и уже в незначительной концентрации стерилизует питьевую воду (нижний предел бактерицидного действия ионов С. $2 \cdot 10^{-11}$ *г-ион/л*). С помощью электродов из С. можно током силы в 10 *ма* простерилизовать 4000 *л* воды в час. В медицине употребляется коллоидальное С., стабилизированное производными протеина и оказывающее антисептич. действие на слизистую оболочку (аргирол, протаргол, колларгол).

Лит.: Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, М., 1958; его же, Опробование и пробирный анализ, М., 1947; Pascal, t. 3, P., 1957; t. 20, P., 1963; Mellor, v. 3, L.— N. Y.—Toronto, 1946, то же, v. 3, 1952; Kirk, v. 12, N. Y., 1954, p. 426—72; Ullmann, 3 Aufl., Bd 15, Münch.— B., 1964, S. 630—78. *Ю. И. Романьков.*

СЕРЕБРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — мало изученные нестабильные при обычных темп-рах вещества. Описано всего несколько соединений. Метилсеребро получается при действии тетраметилсвинца на нитрат серебра при минус 60—10°:

$$AgNO_3 + (CH_3)_4Pb \longrightarrow (CH_3)_3PbNO_3 + CH_3Ag$$

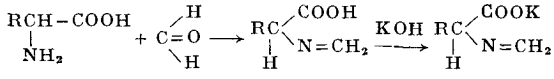
Фенилсеребро приготовлено действием фениллития (или фенилмагнийбромида) на хлористое серебро при низких темп-рах:

$$AgCl + C_6H_5MgBr \longrightarrow C_6H_5Ag + MgBrCl$$

При комнатной темп-ре С. с. взрываются. Значительно более устойчивы нек-рые π-комплексы солей серебра с непредельными соединениями. Напр., циклобутадиен не устойчив, но может быть выделен в виде π-комплекса с нитратом серебра.

Лит.: Coates G. E., Organometallic compounds, L., 1956, p. 173. *Н. А. Несмеянов.*

СЕРЕНСЕНА МЕТОД (формольное титрование) — определение аминокислот связыванием NH_2-групп формальдегидом и последующим титрованием щелочью в присутствии индикатора тимолфталеина:



С. м. широко применялся в лабораторной практике для определения аминного азота в продуктах гидролиза белка. В связи с появлением более чувствительных методов С. м. находит ограниченное применение.

Лит.: Иванов Н. Н., Методы физиологии и биохимии растений, М., 1946, с. 344. *О. В. Казакова.*

СЕРИН (α-амино-β-оксипропионовая кислота) $HOCH_2CH(NH_2)CO_2H$, мол. в. 105,10 — кристаллы, растворим в воде, плохо растворим в 75%-ном спирте, нерастворим в абс. спирте и эфире. С. существует в виде: L-С., т. пл. 228° (с разл., из воды), $[\alpha]_D = -6{,}83$ (вода); D-С., т. пл. 228° (с разл., из воды), $[\alpha]_D = +6{,}87°$ (вода); D,L-С., т. пл. 246° (с разл., из воды).

Для L-С. pK_1(COOH) 2,21, $pK_2(\overset{+}{N}H_3)$ 9,15, pI 5,68. Разделение антиподов D,L-С., помимо химич. методов, может быть достигнуто ферментативно с помощью карбоксипептидазы, к-рая расщепляет N-ацильные производные только для L-С. L-С. имеет сладковатый вкус, D-С. почти не сладок. С. образует производные: метиловый эфир, хлоргидрат, т. пл. 114°; N-хлорацетат, т. пл. 122—123°; уретилан, т. кип. 181—182° и др.

С. при нагревании со щелочами распадается с образованием пировиноградной к-ты; при периодатном окислении образует формальдегид, аммиак и глиоксиловую к-ту; с формальдегидом образует оксазолидинкарбоновую к-ту. О-Ацилсерин может претерпевать *о*, N-ацильную перегруппировку. О-Ацилирование протекает в нейтральной или кислой среде, N-ацилирование — в сильно щелочной среде. При энергичном восстановлении (напр., HJ + P) С. переходит в *аланин*. Характерная цветная реакция на С.— действие иодной к-ты и реактива Несслера.

С.— одна из важнейших природных аминокислот, входит в состав почти всех белков, особенно много С. в фиброине и серинине шелка. Активность ряда ферментов (трипсин, химотрипсин, холинэстераза) связана с специфической реакционноспособностью оксигруппы С., входящего в структуру их активных центров.

Синтез С. осуществляют либо оксигалогенированием и последующим аминированием акриловой к-ты (при этом образуется смесь изомеров), либо оксиметилированием ацетамидомалонового эфира:

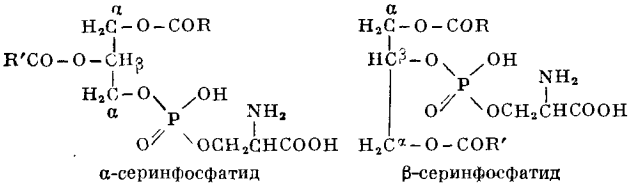
$$HCHO + CH_3CONHCH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CONHC(CH_2OH)(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow C.$$

В организме С. претерпевает дезаминирование в пировиноградную к-ту. С. — заменимая аминокислота,

образуется в результате обратимого процесса присоединения к глицину одноуглеродной единицы и может служить источником последней, участвует в биосинтезе триптофана и серусодержащих аминокислот, а также в образовании углеводов. Из С. синтезируются в организме этаноламин и холин. С. является составной частью *серинфосфатидов*; важные антибиотики — азасерин и циклосерин — являются производными С.

Лит.: Straub F. B., Biochemie, 2 Aufl., Budapest, 1963. См. также лит. при ст. *Саркозин*. *А. Е. Васильев.*

СЕРИНФОСФАТИДЫ (фосфатидилсерины) — сложные эфиры *серина* и диглицеридфосфорных (фосфатидных) к-т; относятся к *фосфолипидам*. В зависимости от расположения остатка фосфосерина у α- или β-углеродного атома глицерина различают α- и β-С.



R и R′ — остатки жирных к-т

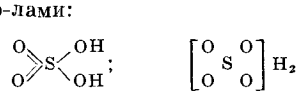
Все природные С. являются L-α-С. Наиболее часто в составе С. встречаются стеариновая и олеиновая к-ты. Мол. вес С. колеблется в зависимости от входящих в их состав жирных к-т и составляет в среднем 790.

С. присутствуют во многих животных и растительных тканях, особенно в ткани мозга. Их физиологич. роль окончательно не выяснена; очевидно, они принимают участие в построении липопротеидных мембран клеток и субклеточных структурных образований. Из мозговой ткани С. выделяются вместе с *коламинфосфатидами*, от к-рых они могут быть отделены растворением в хлороформе и фракционированием спиртом. Полученные препаративно С. мозга являются смесью индивидуальных С. с различными жирнокислотными остатками и представляют собой окрашенный в желтоватый цвет аморфный порошок без выраженной точки плавления; растворим в эфире, нерастворим в спирте и ацетоне, с водой эмульгирует очень плохо, имеет кислую реакцию. В тканях С. встречаются гл. обр. в виде калиевых солей. Соли С. легко эмульгируются в воде, хорошо растворимы в хлороформе, эфире и петролейном эфире; нерастворимы в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне.

Синтетич. L-1,2-дистеароил-фосфатидилсерин получен взаимодействием 1,2- дистеарина с $C_3H_5OPOCl_2$ и бензиловым эфиром N-карбобензокси-L-серина; представляет собой белое мелкокристаллич. вещество, т. пл. 159—161°. В организме С. синтезируется, очевидно, тем же путем, что и *лецитины*, с тем отличием, что, вместо холина, для синтеза используется серин.

Лит. см. при ст. *Коламинфосфатиды*. *В. Б. Спиричев.*

СЕРНАЯ КИСЛОТА H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота. Безводная 100%-ная С. к. при комнатной темп-ре представляет собой в сильной степени ассоциированное соединение с длинными, образованными за счет водородных связей, цепевидными молекулами. При повышении темп-ры эти цепочки разрушаются. Строение мономерной молекулы С. к. лучше всего передается ф-лами:



В спектре комбинационного рассеяния 100%-ной С. к. обнаружены слабые линии, отвечающие бисульфат-иону HSO_4^-. Р-ры SO_3 в моногидрате (о л е у м) содержат п и р о с е р н у ю к и с л о т у $H_2S_2O_7$, образующуюся в результате присоединения SO_3 к H_2SO_4. В олеуме существует равновесие $H_2S_2O_7 \rightleftarrows H_2SO_4 + SO_3$; возможно образование ионов по схеме:

$$SO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

Характер спектров комбинационного рассеяния указывает на наличие в олеуме также $H_2S_3O_{10}$ и $H_2S_4O_{13}$.

Добавление воды к 100%-ной С. к. приводит к снижению темп-ры плавления (ок. 12° на 1 *моль* воды), отвечающему образованию почти 2 частиц из каждой молекулы воды. Это может быть объяснено лишь тем, что вода реагирует с С. к. как основание по ур-нию:

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$$

с образованием бисульфата гидроксония $[H_3O^+]HSO_4$. Равновесие отвечает примерно 90%-ному превращению С. к. в соль гидроксония. Исследование р-ров ряда веществ в абс. С. к. привело к выводу о существовании автопротолитич. процессов, в результате к-рых образуется анион HSO_4^- (или $HS_2O_7^-$) и катион $H_3SO_4^+$, либо катион HSO_3^+:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

$$3H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_3^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Ф и з и ч е с к и е и х и м и ч е с к и е с в о й с т в а с е р н о й к и с л о т ы. Безводная С. к. — бесцветная маслянистая жидкость, застывающая в кристаллич. массу при +10,37°. При 279,6°/760 *мм* безводная С. к. кипит с разложением до образования азеотропной смеси, содержащей 98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O (эта смесь кипит при 338,8°). С. к. смешивается с водой и SO_3 в любых соотношениях, образуя шесть соединений, имеющих определенные темп-ры кристаллизации и обладающих нек-рыми другими характерными свойствами (табл. 1).

Таблица 1. Соединения серной кислоты с водой и серным ангидридом

Формула	Содержание, вес. %			Темп-ра кристаллизации, °С
	H_2SO_4	SO_3 (общ.)	SO_3 (своб.)	
$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	57,6	46,9	—	—28,27
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	73,2	59,8	—	—39,47
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	84,5	69,0	—	+ 8,48
H_2SO_4	100,0	81,6	—	+10,37
$H_2SO_4 \cdot SO_3$	110,1	89,9	44,95	35,85
$H_2SO_4 \cdot 2SO_3$	113,9	93,0	62,00	1,2

С повышением концентрации водных р-ров С. к. темп-ра их кипения повышается, достигая максимума (338,8°) при 98,3%. Темп-ра кипения олеума с увеличением содержания SO_3 непрерывно падает (табл. 2). С повышением концентрации водных р-ров С. к. общее давление паров над р-ром понижается и достигает минимума при 98,3% H_2SO_4. С увеличением концентрации олеума величина общего давления паров повышается. Пары над С. к. состоят из смеси молекул H_2O, H_2SO_4 и SO_3; при этом состав паров отличается от состава жидкости. Над С. к., содержащей менее 98,3% H_2SO_4, в парах содержится больше H_2O, чем H_2SO_4, и практически отсутствует SO_3; при концентрации H_2SO_4 выше 98,3% в парах содержится больше H_2SO_4, а пары над олеумом состоят гл. обр. из SO_3. С понижением концентрации С. к. содержание H_2SO_4 в парах очень сильно уменьшается. Так, состав паров над 80%-ной С. к. соответствует составу кислоты, содержащей менее 1% H_2SO_4; пары содержат только следы H_2SO_4. Состав паров над С. к. зависит не только от ее концентрации, но и от темп-ры. Это объясняется

Таблица 2. Свойства серной кислоты

Содержание, вес. %			Плотн. (при 20°), г/см³	Теплоемкость (при 20°), кал/г·град	Температура кристаллизации, °С	Температура кипения, °С
H_2SO_4	SO_3 (общ.)	SO_3 (своб.)				
10	8,16		1,0661	0,905	— 5,5	102,0
20	16,33		1,1394	0,819	—19,0	104,4
40	32,65		1,3028	0,670	—65,2	113,9
60	48,98		1,4983	0,545	—25,8	141,8
80	65,30		1,7272	0,437	— 3,0	210,2
98	80,00		1,8365	0,348	+ 0,1	332,4
100	81,63	0	1,8305	0,338	+10,4	296,2
104,5*	85,30	20	1,8968	0,339	—11,0	166,6
109	88,98	40	1,9611	0,355	33,3	100,6
113,50	92,65	60	2,0012	0,417	7,1	69,8
118,00	96,32	80	1,9947	0,552	16,9	55,0
122,5	100,00	100	1,9203	0,644	16,8	44,7

* За 100% принята С. к. стехиометрич. состава.

тем, что с повышением темп-ры усиливается разложение H_2SO_4 по реакции $H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$. Степень распада парообразной С. к. определяется величиной константы равновесия $K_p = (P_{H_2O} \cdot P_{SO_3})/P_{H_2SO_4}$. Зависимость K_p от темп-ры выражается ур-нием (если давление паров выражено в *мм рт. ст.*):

$$\lg K_p = 5{,}881 - 5000/T + 1{,}75 \lg T - 5{,}7 \cdot 10^{-4} T$$

Если давление паров выражено в атмосферах, то числовой коэфф. в ур-нии для K_p должен быть 3 вместо 5,881, а значения K_p при данных темп-рах следует разделить на 760.

В тепловых расчетах пользуются обычно значениями теплосодержания С. к., соответствующими количеству тепла, к-рое необходимо для нагревания 1 *кг* С. к. от 0° до данной темп-ры. Теплопроводность р-ров С. к. (в *ккал/м·час·град*) может быть приближенно определена по ф-ле:

$$\lambda = 0{,}447 + 0{,}0014t - \left(0{,}22 + \frac{t}{1500}\right) \cdot \frac{C}{100}$$

где t — темп-ра кислоты в °С, C — концентрация кислоты в вес. % H_2SO_4. Максимумы вязкости соответствуют 84,5%-ной кислоте, 100%-ной кислоте и олеуму, содержащему 62% SO_3 (своб.), т. е. соединениям состава: $H_2SO_4 \cdot H_2O$, H_2SO_4 и $H_2SO_4 \cdot SO_3$. С понижением темп-ры вязкость С. к. увеличивается, напр. при понижении темп-ры от 50 до 20° вязкость 80%-ной С. к. увеличивается с 8 до 24 *спуаз*.

При добавлении воды к С. к. выделяется тепло, количество к-рого на 1 *моль* H_2SO_4 пропорционально числу молей прибавленной воды. Теплота растворения или бесконечного разбавления С. к. равна 22 *ккал/моль*. Стандартные значения изобарного термодинамич. потенциала ΔZ°_{298}, теплоты образования ΔH°_{298} и энтропии S°_{298} для жидкой и газообразной С. к. соответственно равны:

	ΔZ°_{298}	ΔH°_{298}	S°_{298}
	(*кал/моль*)		
H_2SO_4 (жидк.)	—191400	—164200	37,42
H_2SO_4 (газ)	—157548	—174117	65,83

Теплота испарения составляет 122,1 *ккал/кг* 100%-ной С. к., теплота плавления 26,55 *ккал/кг* 100%-ной С. к.

Конц. С.к. — довольно сильный окислитель, особенно при нагревании. Она окисляет HJ и частично HBr (но не HCl) до свободных галогенов, уголь до CO_2, серу до SO_2, а также многие металлы (Cu, Hg и др.). Золото и платина устойчивы по отношению к С. к. при любых концентрациях и темп-рах. С. к. с концентрацией выше 93% не действует на железо. Разб. С. к. легко растворяет железо с выделением H_2. Окислительные свойства для разб. С. к. нехарактерны. Действуя как окислитель, С. к. обычно восстанавливается до SO_2. Однако наиболее сильными восстановителями она может быть восстановлена до S и даже H_2S. Конц. С. к. частично восстанавливается газообразным H_2, из-за чего и не может применяться для его сушки.

С. к. дает два ряда солей: средние — сульфаты, и кислые — бисульфаты, причем последние в твердом состоянии выделены лишь для немногих наиболее активных одновалентных металлов — Na, K и др. (см. *Сульфаты*). В пром-сти органич. синтеза С. к. находит широкое применение в реакциях дегидратации (получение этилового эфира, сложных эфиров), гидратации (этиловый спирт из этилена), сульфирования (получение промежуточных продуктов в произ-ве красителей), алкилирования (получение изооктана, полиэтиленгликоля, капролактама и т.п.) и др.

Получение. В современной заводской практике исходным веществом для получения С. к. служит сернистый газ. Процесс его переработки в С. к. может быть выражен суммарным стехиометрическим ур-нием:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 + nH_2O = H_2SO_4 + (n-1)\,H_2O$$

В пром-сти этот процесс осуществляется посредством двух различных способов — контактного и нитрозного.

Производство С. к. контактным методом. Сущность контактного метода состоит в том, что газообразный SO_2, проходя вместе с кислородом или воздухом через катализатор, окисляется до SO_3 по реакции:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3 + 22{,}97 \text{ ккал/моль}$$

Полученный SO_3 растворяется в воде с образованием С. к.

Для получения SO_2 подвергают окислительному обжигу соответствующее сырье, содержащее серу (пирит, сульфиды Cu или Zn, элементарную серу). Дальнейшая технологич. переработка SO_2 зависит от вида сырья. Наиболее сложной является схема получения С. к. из колчедана FeS_2. Горячий обжиговый газ, полученный при сжигании колчедана, после выделения пыли обрабатывают сравнительно слабой и холодной С. к. В этих условиях газ охлаждается и основные примеси (серный, мышьяковистый и селенистый ангидриды) образуют туман, к-рый выделяется затем в электрофильтрах. Полнота очистки от тумана легко контролируется по прозрачности газа. После удаления вредных примесей газ освобождается от влаги в сушильных башнях, затем подогревается и поступает в контактный аппарат, где SO_2, соединяясь с кислородом, превращается в SO_3, к-рый далее поглощается серной к-той. Оставшиеся газы выбрасываются в атмосферу. Т. обр., схема контактного произ-ва С. к. из колчедана включает четыре основных этапа: 1) обжиг колчедана с получением SO_2; 2) очистку SO_2 от примесей; 3) окисление SO_2 в SO_3 на катализаторе; 4) абсорбцию SO_3.

По такой же схеме перерабатываются отходящие газы цветной металлургии, состав к-рых мало отличается от состава обжигового газа, получаемого из колчедана. При получении С. к. из серы, не содержащей мышьяка, или из сероводорода схема произ-ва существенно упрощается, т. к. отпадает необходимость в специальной очистке газа, а очистное отделение по числу аппаратов, их объему, расходу воды

и электроэнергии составляет бо́льшую часть сернокислотного завода. Еще больше упрощается технологич. схема произ-ва при получении С. к. из концентрированного SO_2. В этом случае процесс состоит только из двух этапов: окисления SO_2 в SO_3 на катализаторе и абсорбции SO_3. В СССР большая часть С. к. до сих пор получается из колчедана, т. е. по самой сложной схеме произ-ва. В дальнейшем уд. вес колчедана в общем балансе серного сырья будет уменьшаться за счет увеличения количества применяемой газовой и природной серы, использования сероводорода, извлекаемого из газов коксохимич. заводов, а также более полного использования газов цветной металлургии и освоения новых видов сырья — отработанных кислот, алунитов и др.

Контактный способ получения С. к. из колчедана. Обжиговый газ, полученный в печи (рис. 1), очищается от пыли в сухом электрофильтре *1* до остаточного содержания 0,1 *г/нм*³ и при 300—400° поступает в очистное отделение для удаления примесей, снижающих активность контактной массы. В очистном отделении газ охлаждается (до 40°) и промывается С. к., проходя последовательно промывные башни *2* и *3*. Концентрация к-ты, орошающей первую башню 60—75%, вторую 25—35%. При этом все основные примеси обжигового газа переходят в туманообразное состояние. Лишь незначительная часть образовавшегося тумана осаждается в промывных башнях *2* и *3*, основное же количество тумана поступает в электрофильтры. Кислота, орошающая промывную башню *2*, всегда загрязняется остатками пыли, не полностью удаленной в сухих электрофильтрах. Для отделения этой пыли установлен отстойник, в к-ром загрязнения осаждаются благодаря малой скорости прохождения кислоты.

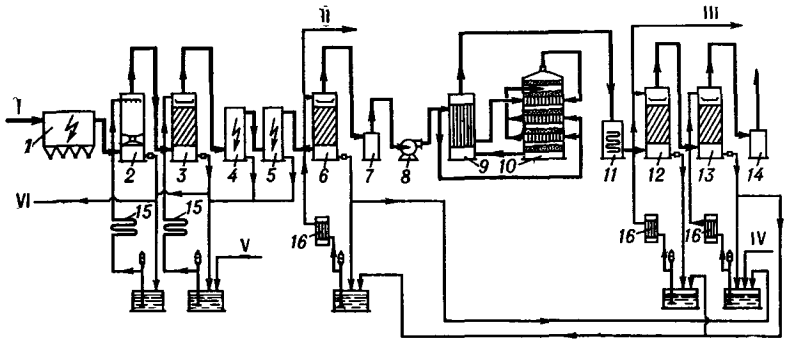


Рис. 1. Схема производства серной кислоты контактным методом из колчедана: *1* — сухой электрофильтр; *2—3* — первая и вторая промывные башни; *4, 5* — мокрые электрофильтры; *6* — сушильная башня; *7, 14* — брызгоуловители; *8* — турбокомпрессор; *9* — теплообменник; *10* — контактный аппарат; *11* — экономайзер; *12, 13* — олеумный и моногидратный абсорбер; *15, 16* — оросительные и трубчатые холодильники.

Для очистки от тумана газ из промывной башни *3* направляется в мокрые электрофильтры *4* и *5*. Промывные башни частично орошаются «на себя». Так как обжиговый газ в этих башнях нагревает орошающую к-ту, для ее охлаждения предусмотрены погружные или оросительные холодильники *15*, из к-рых охлажденная к-та вновь направляется на орошение соответствующей башни. В промывных башнях и электрофильтрах улавливается также *селен*. Очищенный газ поступает в сушильные башни *6* для осушки (остаточное содержание влаги 0,01%) и, пройдя брызгоуловитель *7*, турбокомпрессором *8* направляется через межтрубное пространство теплообменника *9*, в к-ром он нагревается до 440°, в контактный аппарат *10*. Вся аппаратура, через к-рую газ просасывается до компрессора, находится под вакуумом, а аппаратура, расположенная после него, — под давлением. В контактном аппарате выделяется большое количество тепла, к-рое используется для подогрева в теплообменнике *9* газа, поступающего на контактирование. В современных контактных аппаратах степень окисления SO_2 в SO_3 достигает 98%. Горячий газ из контактного аппарата направляется в трубное пространство теплообменника и отдает свое тепло очищенному обжиговому газу, проходящему в межтрубном пространстве.

Охлажденная в теплообменнике газовая смесь поступает в абсорбционное отделение, где проходит через олеумный абсорбер *12*, орошаемый 20%-ным олеумом, моногидратный абсорбер *13*, орошаемый 98,3%-ной кислотой, и брызгоуловитель *14*. Степень абсорбции достигает 99,9%. При поглощении SO_3 в абсорберах и паров воды в сушильных башнях выделяется тепло и орошающая кислота нагревается. Для поддержания постоянной темп-ры орошения кислоту охлаждают в оросительных холодильниках. Постоянство концентрации орошающей к-ты (в результате поглощения SO_3 концентрация кислоты резко возрастает) достигается разбавлением моногидрата менее конц. сушильной к-той, а олеума — моногидратом. Для этой цели предусмотрены соответствующие кислотопроводы. Олеум по мере накопления непрерывно передается на склад готовой продукции. В результате поглощения тумана С. к. концентрация кислоты, орошающей башню *2*, повышается. Чтобы концентрация этой кислоты была постоянной, в сборник башни *2* добавляют воду, а избыток кислоты передают в сборник промывной башни *2*. Избыток же кислоты из башни *3* поступает в сборник башни *2*, а избыток кислоты, накапливающийся в цикле башни *2*, — на склад готовой продукции в виде разб. С. к. Т. обр., на контактных заводах обычно получают продукцию двух видов: олеум из олеумного абсорбера *12* и разб. загрязненную С. к. из башни *2*. На нек-рых заводах промывная к-та используется для разбавления моногидрата или для приготовления купоросного масла разбавлением олеума.

За 100 лет развития контактный процесс совершил значительный количественный скачок — от установок мощностью 10—25 *т/сутки* к установкам 500—700 *т/сутки*. Мировое произ-во С. к. в 1963 достигло 53,5 млн. *т*. Проектируются системы мощностью 1000—2000 *т/сутки* с автоматизацией всех процессов и управлением при помощи счетно-решающих устройств.

Нитрозный способ получения С. к. Сущность нитрозного метода состоит в том, что обжиговый газ (после соответствующей очистки его от пыли) обрабатывается С. к., в к-рой растворены окислы азота (т. н. нитрозой). Сернистый ангидрид поглощается нитрозой, а затем окисляется окислами азота по реакции:

$$SO_2+N_2O_3+H_2O=H_2SO_4+2NO$$

Образующаяся окись азота выделяется из нитрозы, в к-рой она плохо растворима, а затем частично окисляется кислородом в газовой фазе до двуокиси азота; полученная смесь NO и NO_2 вновь поглощается серной к-той и т. д. Окислы азота не расходуются, а возвращаются в производственный цикл. Но поскольку окислы азота не полностью поглощаются серной к-той и частично уносятся отходящими га-

зами, создаются невозвратимые потери. Процесс произ-ва С. к. нитрозным методом состоит из след. этапов: 1) получение SO_2; 2) поглощение SO_2 нитрозой; 3) окисление SO_2 нитрозой; 4) освобождение нитрозы от окислов азота (денитрация); 5) окисление выделившейся из нитрозы окиси азота кислородом в газовой фазе; 6) поглощение окислов азота серной к-той. Раньше нитрозный процесс проводился в свинцовых камерах. Камерный способ, как малопроизводительный, почти нигде не применяется: вместо камер установлены башни (башенный способ).

Башенный способ получения С. к. При произ-ве С. к. башенным способом все основные и промежуточные процессы переработки SO_2 протекают в башнях, заполненных насадкой и орошаемых С. к. Башня *1* (денитратор), в к-рую поступает горячий обжиговый газ, предназначена для выделения окислов азота (денитрации) из орошающей башню кислоты (рис. 2). Около одной трети вытекающей из

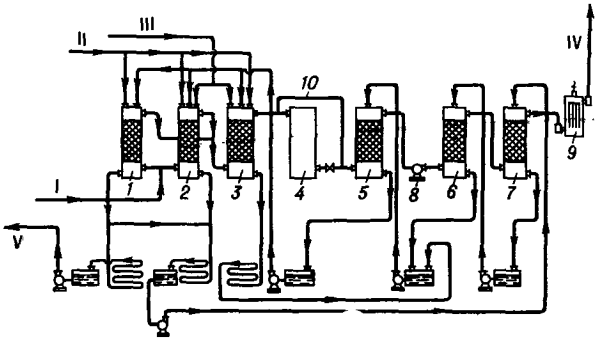


Рис. 2. Схема современной башенной системы: *1* — денитратор; *2* — первая продукционная башня; *3* — вторая продукционная башня; *4* — окислительная башня; *5*, *6*, *7* — абсорбционные башни; *8* — хвостовой вентилятор; *9* — электрофильтр; *10*—обводный газопровод.

башни *1* кислоты передается в склад в виде готовой продукции, а остальное количество поступает на орошение в башню *7*. Денитрационная башня *1* орошается небольшим количеством С. к., поэтому кислота в этой башне сильно нагревается, что способствует выделению окислов азота. Одновременно с денитрацией кислоты в башне *1* происходит также частичное поглощение С. к. сернистого ангидрида и окисление его окислами азота.

По характеру протекающих процессов башню *1* можно схематически разделить на три зоны. В нижней зоне происходит упаривание С. к., в средней — выделение окислов азота из нитрозы, а в верхней — конденсация поступающих снизу паров воды и, следовательно, разбавление нитрозы и частичное окисление растворяющегося в ней сернистого ангидрида. Строгого разделения указанных процессов по зонам произвести нельзя, т. к. они частично совмещаются друг с другом. Кроме указанных процессов, в первой башне происходит также улавливание из газа остатков пыли, поглощение мышьяковистого и селенистого ангидридов, конденсация паров С. к. (образующихся из серного ангидрида обжигового газа), образование тумана С. к. и др. Туман С. к. только частично поглощается в башне *1*. Большая часть его поступает в последующие башни, где туман вследствие большой суммарной поверхности частиц оказывает существенное влияние на протекающие процессы. В произ-ве С. к. башенным способом готовую продукцию выводят только из денитрационной башни *1*. Так как все примеси обжигового газа в конечном счете полностью улавливаются в одной башне, башенная к-та загрязнена мышьяком, селеном, огарковой пылью и др. примесями, содержащимися в обжиговом газе.

Главное назначение башни *2* состоит в поглощении из обжигового газа сернистого ангидрида С. к. и окислении его нитрозой. В этой башне протекает образование большей части С. к. (70—80% всей продукции системы), поэтому ее часто называют продукционной башней. Процесс кислотообразования протекает по всей высоте башни *2*, однако основное количество сернистого ангидрида окисляется в нижней части башни, где создаются наиболее благоприятные условия для окисления SO_2. Окислы азота, выделяющиеся из нитрозы в процессе окисления SO_2, частично поглощаются в верхней части башни орошающей нитрозой, но большая часть их поступает вместе с газовым потоком в окислительную башню *4*. Здесь окисляется такое количество NO, какое требуется для достижения соотношения между NO и NO_2, наиболее благоприятного для дальнейших процессов.

Окисление NO в окислительной башне происходит в результате соединения окиси азота с содержащимся в газе кислородом. Степень окисления окислов азота в окислительной башне регулируют, пропуская часть газа, помимо башни *4*, по обводному газопроводу *10* (байпасу). Количество этого газа изменяют при помощи дросселя. Из окислительной башни газ поступает в башни *5* и *6*, в к-рых происходит поглощение окислов азота орошающей С. к.; эти башни наз. поэтому поглотительными или абсорбционными.

Для более полного поглощения окислов азота из отходящих газов абсорбционная башня *7* орошается С. к., вытекающей из денитрационной башни *1* и содержащей незначительное количество окислов азота. Равновесное давление окислов азота над такой кислотой мало, поэтому в последней башне достигается достаточно полное поглощение их из газа. Т. к. с понижением темп-ры равновесное давление окислов азота над кислотой понижается, то на орошение абсорбционной башни подается охлажденная кислота (при темп-ре 35—40°). Из абсорбционной башни *7* газ направляется в электрофильтр *9* для выделения брызг и тумана С. к., а затем отходящие газы через трубу выбрасываются в атмосферу. Продвижение газа через башни обеспечивается вентилятором *8*, установленным между абсорбционными башнями *5* и *6*. Таким образом, башни *1*, *2*, *3*, *4* и *5* находятся под разрежением, а башни *6* и *7* и электрофильтр *9*— под давлением. При охлаждении обжигового газа и образовании С. к. выделяется большое количество тепла. Поэтому в денитрационной и продукционной башнях кислота нагревается, и перед возвратом на орошение ее приходится охлаждать. Для этого установлены холодильники. В процессе произ-ва неизбежны потери окислов азота с отходящими газами, с продукционной к-той и др.; для восполнения этих потерь в денитрационную башню *1* и в продукционную башню *2* подается азотная к-та. Вода, необходимая для образования С. к., также вводится в денитрационную и продукционную башни. Принципиальная технологическая схема производства С. к. камерным способом аналогична схеме башенного метода.

Выпускается несколько сортов С. к., к-рые отличаются содержанием H_2SO_4 и SO_3 (своб.), а также составом и количеством примесей. Камерная кислота содержит 65% H_2SO_4, башенная — 75%, купоросное масло башенных систем — 90,5%, контактных — 92,5%. Олеум для нитрозы содержит 20,0% SO_3 (своб.), олеум для прочих целей — 18,5% SO_3 (своб.). С. к. аккумуляторная (сорт А и Б) содержит 92—94% H_2SO_4, по своему качеству приближается к реактивной к-те, содержащей 93,5—

95,6% H_2SO_4. Одна из канадских фирм использует «сухую» С. к., представляющую собой серый, сыпучий порошок — продукт адсорбции жидкой С. к. на микроцелле Е, и содержащую 80% H_2SO_4.

Конц. С. к.— башенную, купоросное масло и олеум — хранят в стальных нефутерованных баках. Для хранения к-ты более низкой концентрации стальные баки футеруют кислотоупорной керамикой. Олеум, купоросное масло, башенную к-ту и меланж перевозят в обычных стальных железнодорожных цистернах. Камерную и более слабую к-ту перевозят в стальных цистернах, покрытых внутри свинцом или специальными кислотоупорными материалами (полиизобутиленом, винипластом и др.). Цистерны для перевозки олеума покрывают снаружи термоизоляцией во избежание замерзания олеума.

Техника безопасности. В произ-ве С. к. возможны отравления сернистым газом, окислами азота или туманом С. к., сероводородом, мышьяковистым, селенистым и теллуристым водородом, ожоги С. к., а также ожоги при соприкосновении с горячими поверхностями аппаратуры и коммуникаций, поражение электрич. током. Сернистый ангидрид вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек носа, глаз и верхних дыхательных путей. Порог восприятия запаха 0,006—0,003 *мг/л*. При аварийном выделении газа пользуются фильтрующим противогазом. Допустимая концентрация SO_2 0,01 *мг/л*. Серный ангидрид SO_3 в свободном состоянии в воздухе не содержится: соединяясь с парами воды, он образует туман, состоящий из мелких капель С. к. и затрудняющий дыхание. Допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны — 0,001 *мг/л*. Окислы азота вызывают кашель, ощущение удушья и сухости в горле, рвоту и головную боль. Допустимая концентрация окислов азота в воздухе рабочей зоны 0,005 *мг/л* (в пересчете на N_2O_5). Допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений селенистого ангидрида 0,001 *мг/л*. В случае отравления газами пострадавшему необходим свежий воздух, кислород, при сильных отравлениях — искусственное дыхание, медицинская помощь.

Основной предупредительной мерой против выделения газов в производственных помещениях является герметизация газоходов и аппаратов. Под действием С. к., меланжа и олеума кожа становится сначала белой, затем буроватой с покраснением. При этом окружающие ткани распухают. При попадании С. к. на кожу ее необходимо как можно скорее смыть сильной струей воды, обожженное место смочить 5%-ным р-ром соды. В цехе устанавливают гидранты и бочки с содовым р-ром. Для предупреждения поражений электрич. током категорически запрещается входить в помещение электрофильтров и проводить работы при невыключенном токе. Двери и нижний коридор, помещения щита и изоляторов должны быть закрыты.

Применение. С. к. применяется в произ-ве *минеральных удобрений*, для получения разнообразных минеральных кислот и солей, всевозможных органич. продуктов, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и др. отраслях пром-сти. Самым крупным потребителем С. к. является произ-во минеральных удобрений — суперфосфата и сульфата аммония. На произ-во одной тонны суперфосфата расходуется ок. 350 *кг* С. к., а на произ-во одной тонны сульфата аммония — 750 *кг*. Поэтому сернокислотные заводы стремятся строить в комплексе с заводами по произ-ву минеральных удобрений.

Лит.: Амелин А. Г., Производство серной кислоты, М., 1956; его же, Производство серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа, М., 1960; Кузьминых И. Н., Технология серной кислоты, М., 1955; Малин К. М. [и др.], Технология серной кислоты, М.—Л., 1950; Розенкнопп З. П., Извлечение двуокиси серы из газов, М.—Л., 1952; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Справочник сернокислотчика, М.—Л., 1952; Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953; Буряк К. А., Ж. прикл. химии, 1963, 36, вып. 7, 1623; Химическая промышленность за рубежом. (Обзоры и краткие сообщения), вып. 4, М., 1963, НИИТЭХИМ, с. 69; Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для проектирования, строительства и эксплуатации производства серной кислоты контактным и башенным способами, М., 1961; Crable G. F., Smith W. V., J. Chem. Phys., 1951, 19, № 4, 502; Вредные вещества в промышленности. Справочник, под общ. ред. Н. В. Лазарева, 4 изд., ч. 2, Л., 1963; Бореско в Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, М.—Л., 1954; Егоров А. П., Шерешевский А. И., Шманенков И. В., Общая химическая технология неорганических веществ, 4 изд., М., 1964.

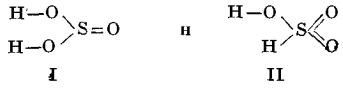
А. Г. Амелин, К. А. Буряк.

СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА H_2SO_3 — слабая двухосновная кислота, известная лишь в разб. водных р-рах; может быть представлена как р-р сернистого ангидрида SO_2 в воде. Ион SO_3^{2-} представляет собой треугольную пирамиду с атомом S в вершине; расстояние S←→O=1,39Å, высота пирамиды h=0,51Å. В водном р-ре SO_2 одновременно имеют место след. равновесия:

$$H_2O+SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^++HSO_3^- \rightleftarrows 2H^++SO_3^{2-}$$

Постоянное присутствие значительной доли свободного SO_2 обусловливает резкий запах растворов С. к. При нагревании приведенные выше равновесия смещаются влево; кипячением раствора можно добиться полного удаления SO_2. Напротив, добавление щелочей сдвигает равновесия вправо. При охлаждении конц. р-ров SO_2 может быть выделен кристаллогидрат состава $SO_2 \cdot 7H_2O(H_2SO_3 \cdot 6H_2O)$.

Константы диссоциации С. к.: $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$. С. к. образует два ряда солей: средние (сульфиты) и кислые (бисульфиты). Для H_2SO_3 принимают возможность существования двух структур:



I и II

Самой кислоте и большинству ее средних солей, повидимому, отвечает структура I, нек-рым средним солям (наименее активных металлов), многим органич. производным, а также, вероятно, бисульфитам — структура II.

Будучи производными 4-валентной серы, С. к. и ее соли являются сильными восстановителями. Растворы их уже при стоянии на воздухе постепенно (очень медленно) присоединяют кислород с образованием *серной кислоты* или ее солей. Сильными окислителями ($KMnO_4$, Br_2, J_2 и т. п.) С. к. и ее соли окисляются практически моментально. Напротив, при взаимодействии с сильными восстановителями, напр. сероводородом, С. к. может играть роль окислителя. Ионы SO_3^{2-} и HSO_3^- бесцветны, поэтому бесцветно и большинство солей С. к. Подавляющее большинство сульфитов (за исключением K_2SO_3 и Na_2SO_3) в воде практически нерастворимо. Все бисульфиты хорошо растворимы в воде; многие из них устойчивы только в растворах, в свободном состоянии выделены лишь бисульфиты щелочных металлов. При накаливании сульфитов наиболее активных металлов они разлагаются ок. 600°: $4K_2SO_3 = 3K_2SO_4 + K_2S$. При нагревании бисульфитов натрия или калия образуются соли неизвестной в свободном состоянии пиросернистой к-ты ($H_2S_2O_5$), например $2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O$.

Соли С. к. обычно получают взаимодействием сернистого ангидрида с гидроокисями или карбона-

тами соответствующих металлов в водной среде. Легче всего взаимодействие идет в растворе; вначале образуется С. к., к-рая тотчас же нейтрализуется щелочью. С нерастворимыми основаниями и солями взаимодействие идет легко, если они взмучены в воде. Образование солей С. к. происходит также при действии SO_2 на сухие основания и окиси, напр. CaO, MgO и т. п. Большое практич. значение имеют многочисленные реакции присоединения SO_2 и H_2SO_3 и ее солей к различным органич. веществам, в частности красителям. Продукты присоединения б. ч. бесцветны или слабо окрашены. На этом основано применение С. к. и ее солей для беления шерсти, шелка, соломы и др., т. е. таких материалов, к-рые не выдерживают отбелки при помощи более сильных окислителей.

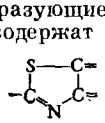
О свойствах и применении отдельных солей С. к. см. *Калия сульфит*, *Кальция сульфит*, *Натрия сульфит*. *А. Н. Голованева, И. С. Львова.*

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ — класс красителей, получаемых нагреванием различных органич. соединений с серой или полисульфидами натрия. С. к. нерастворимы в воде (кроме особой их группы, см. ниже). Для крашения целлюлозных материалов С. к. восстанавливают сернистым натрием в *лейкосоединения*; в нек-рых случаях для восстановления прибавляют гидросульфит натрия. Натриевые соли лейкосоединений растворимы в воде и адсорбируются целлюлозным волокном в присутствии солей. Лейкосоединения на волокне окисляют кислородом воздуха, при этом получают окраски, соответствующие по цвету исходным С. к.

Окраски С. к. прочны к действию воды и к стирке, непрочны к трению и к действию хлора; прочность к трению может быть повышена специальной обработкой окрашенной ткани. Красители светлых тонов (желтые и оранжевые) непрочны к свету; нек-рые темные красители обладают хорошей прочностью к свету (напр., сернистый черный). Благодаря дешевизне С. к., простоте их получения и применения, а также хорошей прочности к мокрым обработкам они потребляются в больших количествах для крашения дешевых тканей.

Строение С. к. не установлено, т. к. не удается выделить их в чистом виде; известно, что они имеют большие, сложно построенные молекулы. В зависимости от условий могут образовываться С. к. большей или меньшей степени осернения и полимеризации. Технич. красители являются обычно смесями различных по содержанию серы и мол. весу веществ. Сера вступает в органич. молекулу как с образованием гетероциклов, так и боковых цепей, состоящих из сульфидных, полисульфидных и сульфоксидных групп. При образовании лейкосоединений в процессе приготовления красильных растворов полисульфидные и сульфоксидные группы переходят в замещенные натрием сульфгидрильные группы (SNa).

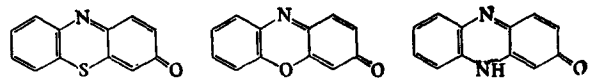
Ж е л т ы е, о р а н ж е в ы е и ж е л т о в а т о-к о р и ч н е в ы е к р а с и т е л и получают из ароматич. нитро- или аминосоединений, содержащих алкильные или ацильные группы в орто-положении к атому азота. Образующиеся при этом желтые и оранжевые С. к. содержат тиазоловое кольцо:



Реакция «запекания» исходного органич. вещества с серой или полисульфидом натрия (без растворителя) производится при 200—250° в чугунных котлах с мешалками, обогреваемых перегретой водой.

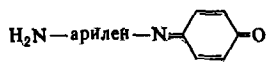
Красители выпускают в виде пасты, непосредственно после «разварки» плава с щелочами, или выделяют из р-ров действием кислот, бисульфита натрия или воздуха.

С. к. более глубоких цветов имеют хиноидное строение и содержат шестичленные гетероциклы.



I II III

С и н и е и г о л у б ы е красители содержат тиазиновые (I) или оксазиновые (II) кольца. Тиазиновые С. к. получают из индоанилинов (с различными заместителями в ароматич. ядре):



или из их лейкосоединений. В этом случае образование гетероциклов и боковых цепей происходит одновременно. Если же для получения С. к. использовать производные (II) и (III), то при осернении происходит лишь образование мостиков, связывающих между собой отдельные гетероциклич. молекулы и обусловливающих их способность переходить при восстановлении в растворимые лейкосоединения.

Наиболее распространенный с и н и й краситель, сернистый синий 3, получают осернением индотолуидина посредством Na_2S_4.

З е л е н ы е красители получаются из индоанилинов; так, для получения сернистых ярко-зеленого Ж и С применяют индоанилин, получаемый совместным окислением 1-фениламино-8-нафталинсульфокислоты и *п*-аминофенола. Добавление солей меди в процессе осерения сдвигает оттенки в сторону желтоватых.

Красители цвета б о р д о, к р а с н о в а т о-к о р и ч н е в ы е и ф и о л е т о в ы е получают осернением азинов или производных феноксазона.

Наиболее распространенную марку ч е р н ы х красителей получают осернением динитрофенолята натрия полисульфидом натрия при 107—108°.

В о д о р а с т в о р и м ы е красители (Тиозоли и Тиозоли Бс) применяют для крашения вискозной массы, предназначенной для выработки штапельного волокна. Нек-рые из них (Тиозоли Бс) используют также для крашения толстых хлопчатобумажных тканей. Тиозоли получают сульфированием С. к. (Тиозоль зеленый) или обработкой лейкосоединений С. к. монохлоруксуснокислым натрием (Тиозоль синий).

Тиозоли Бс получают действием бисульфита натрия на С. к. при доступе кислорода воздуха (Тиозоль синий Бс, Тиозоль черный Бс и др.).

Лит.: Ч е к а л и н М. А., Химия и технология органических красителей, М., 1956; К о г а н И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Х м е л ь н и ц к а я И. Л., Б о н в е ч Г. Э., Сернистые красители, М.—Л., 1934. *Р. С. Членова.*

СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД (серы двуокись) SO_2 — при обычных условиях бесцветный газ с характерным резким запахом. Молекула SO_2 имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом S при вершине; расстояния S↔O 1,432Å; углы между связями S—O 119,04°. Связи атомов серы с атомами кислорода сильно поляризованы, поэтому молекула SO_2 обладает значительным дипольным моментом (1,61 *D*). При нормальных условиях плотность SO_2 по воздуху 2,2636, вес 1 *л* газа 2,92655 *г*; стандартная теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -70{,}96$ *ккал/моль*. Уд. теплоемкость газа 0,145 *кал/г* (0°) и 0,159 *кал/г* (100°); для темп-ры *t* она может быть рассчитана по формуле $0{,}1453 + 0{,}00014135\,t - 705 \cdot 10^{-10}\,t^2$. Теплопроводность газа 0,0195 *кал/см·сек·град* (0°). При нормальном давлении SO_2 сжижается при —10,5°, а при обычной темп-ре жидкий SO_2 можно получить под давлением

4—5 *атм*. Критич. параметры: $t_{крит.}$ 157,3°, $p_{крит.}$ 77,8 *атм*. Свойства жидкого SO_2: плотн. 1,4619 (—10°); уд. теплоемкость 0,3254 *кал/г·град* (от 0° до 40°, под давлением); теплопроводность 0,0505—0,00015*t* (от —40° до +80°). Теплота испарения 92,87 *кал/г* (—10°), при темп-ре *t* может быть вычислена по формуле $91{,}02-0{,}215t-2{,}22\cdot10^{-4}\cdot t^2$. Давление пара SO_2 над жидкой фазой 3,25 *атм* (20°), 8,4 *атм* (50°). Бесцветная и легкоподвижная жидкость затвердевает при —75° в белую кристаллич. массу.

С. а. принадлежит к числу хорошо растворимых в воде газов. Растворимость его составляет (вес.%): 13,34 (10°), 9,61 (20°), 5,25 (40°), 2,08 (80°). При растворении в воде SO_2 дает слабую, существующую только в растворе *сернистую кислоту* H_2SO_3. С водными р-рами щелочей реагирует с образованием солей сернистой к-ты — сульфитов и бисульфитов. Растворимость SO_2 в серной к-те меньше, чем в воде; с повышением концентрации H_2SO_4 растворимость вначале уменьшается, достигает минимума приблизительно в 90%-ной H_2SO_4 (при 20°), а затем вновь увеличивается. В олеуме с повышением содержания свободного SO_3 растворимость SO_2 возрастает. Жидкий С. а. характеризуется диэлектрич. проницаемостью ε 20 и является очень плохим проводником электрич. тока. Наблюдающаяся ничтожная электропроводность обусловлена, по-видимому, незначительной диссоциацией по схеме: $SO_2+SO_2=SO^{2+}+SO_3^{2-}$. Как растворитель жидкая SO_2 обладает интересными особенностями; так, она смешивается в любых соотношениях с жидким SO_3, а также с эфиром, хлороформом, сероуглеродом и др.; при определенных темп-рах растворяет фосфор, бром, иод, однако серу не растворяет вообще; подавляющее большинство солей растворимо в жидкой SO_2 крайне незначительно.

Термически SO_2 очень устойчив, заметная диссоциация его до S и O_2 или до SO и O происходит лишь ок. 2800°. Будучи соединением 4-валентной серы, SO_2 может как восстанавливаться до низших валентных состояний S, так и окисляться с образованием соединений 6-валентной S. Для SO_2 характерно также образование продуктов присоединения. Абсолютно сухой SO_2 при обычной темп-ре не реагирует с кислородом, водородом, галогенами, H_2S и CO. При высоких темп-рах на катализаторе водородом восстанавливается до H_2S, окисью углерода — до серы с частичным образованием COS и CS_2. Влажный SO_2 взаимодействует с H_2S при обычной темп-ре с образованием серы. Различные сильные окислители: O_3, H_2O_2, HNO_3, окислы азота, р-ры хлоратов, перманганатов, хроматов, окисляют SO_2 до SO_3 или H_2SO_4. Кислород окисляет SO_2 при высоких темп-рах в присутствии катализаторов.

При нагревании SO_2 с водой до 150° в запаянной трубке две трети молекул SO_2 окисляются до H_2SO_4, а одна треть восстанавливается до элементарной серы:

$$3SO_2+2H_2O=2H_2SO_4+S$$

С газообразным NH_3 в присутствии паров воды SO_2 реагирует с образованием сульфита или бисульфита аммония:

$$SO_2+2NH_4OH=(NH_4)_2SO_3+H_2O;\quad SO_2+NH_4OH=NH_4HSO_4$$

В отсутствии воды SO_2 реагирует с газообразным NH_3 с образованием амидосульфиновой и имидодисульфиновой к-т:

$$SO_2+NH_3=HSO_2NH_2;\quad 2SO_2+NH_3=HSO_2NHSO_2H$$

Подобно аммиаку, с SO_2 реагируют в водных р-рах органич. амины, образуя сульфиты соответствующих органич. оснований, а в безводном виде — сложные эфиры амидосульфиновой и имидодисульфиновой к-т. При действии смеси SO_2 и Cl_2 на углеводороды происходит их сульфохлорирование:

$$SO_2+Cl_2+C_mH_n=C_mH_{n-1}SO_2Cl+HCl$$

В лаборатории SO_2 получают действием относительно конц. серной к-ты на сульфит или бисульфит натрия или при нагревании конц. серной к-ты с подходящим восстановителем (Cu, Hg, S и т. д.). SO_2 получают сжиганием серы, обжигом сернистых металлов или как побочный продукт обжига медных, цинковых и др. руд. Конц. SO_2 (50 об.%) получают при действии на алунит паров органич. восстановителя (напр., солярового масла):

$$K_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 2Al_2O_3+0{,}5C_2H_4=3SO_2+3Al_2O_3+$$
$$+K_2SO_4+H_2O+CO_2$$

а также при обжиге сульфидов в токе кислорода. Эти способы являются новыми, осваиваемыми промышленностью. Для получения 100%-ного SO_2 в пром-сти используют также водные р-ры сульфит-бисульфита аммония. Раствор после поглощения SO_2 из разб. отбросного газа нагревают до кипения, выделяющуюся при этом влажную двуокись серы охлаждают, конденсируя большую часть влаги. Остальную влагу удаляют путем осушки SO_2 конц. H_2SO_4.

Главная область применения SO_2— произ-во *серной кислоты*. Благодаря большой теплоте испарения, а также легкой конденсируемости жидкий SO_2 применяют в холодильной технике. Будучи сильным восстановителем в водных р-рах, SO_2 обесцвечивает многие органич. красители, что используется при отбеливании соломы, шерсти, шелка, кукурузной муки и сахара. Жидкий SO_2 применяют также в целлюлозной пром-сти, в нек-рых органич. произ-вах как консервирующее вещество (напр., при хранении и перевозке фруктов и ягод). Перевозят SO_2 в стальных баллонах и цистернах. Сернистый газ является токсич. примесью в атмосферном воздухе промышленных городов; при концентрации 0,03—0,05 *мг/л* в воздухе вызывает раздражение глаз, горла, заболевание верхних дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация SO_2 в воздухе производственных помещений 0,01 *мг/л*.

Лит. см. при ст. *Сера*, *Серная кислота*.

К. А. Буряк, А. Г. Амелин.

СЕРНИСТЫЙ ВОДОРОД (сероводород) H_2S — простейшее соединение серы с водородом, при обычных условиях бесцветный газ с характерным резким запахом тухлых яиц. Молекула H_2S представляет собой равнобедренный треугольник с расстоянием S↔H 1,35 Å и углом между связями H—S—H 92°20′; дипольный момент молекулы лежит между 0,89 и 1,10 *D*. Свойства газообразного H_2S при нормальном давлении: плотн. 1,538 *г/л* (25°), уд. теплоемкость C_p 8,18 *кал/г·град* (25°), теплопроводность $0{,}335\cdot10^{-4}$ *кал/см·сек·град* (0°). Стандартная теплота образования $\Delta H^\circ_{298}=-4{,}815$ *ккал/моль*. H_2S легко сжижается в бесцветную жидкость, напр. при 0° под давлением 10,2 *атм*. Т. пл. —85,6°, т. кип. —60,38° (760 *мм рт. ст.*). Теплота плавления 568,3 *кал/моль*, теплота испарения в точке кипения 4463 *кал/моль*. Критич. параметры: $t_{крит.}$ 100,4°, $p_{крит}$ 88,9 *атм*. Свойства жидкого H_2S: плотн. 0,938 *г/см*³ (—81°), молярная теплоемкость между точками плавления и кипения изменяется незначительно и составляет 16,25 *кал/град* (200°K). Давление пара *P* между точками плавления и кипения может быть рассчитано по ур-нию (*мм рт. ст.*): $\log P=-1145/T+8{,}9475-0{,}00322T$. Для $H_2S_{жидк.}$ $\Delta H^\circ_{298}=-9{,}4$ *ккал/моль*. С. в. затвердевает в бесцветные кристаллы с гранецентрированной кубич. решеткой, $a=5{,}77$Å (между 20,4 и 155°K); плотность твердого H_2S 1,217 (—195°) и 1,12 (при т. пл.).

Растворимость газообразного H_2S в воде не слишком велика (вес. % при 760 *мм рт. ст.*): 0,694 (0°), 0,378

(20°), 0,232 (40°), 0,076 (80°); растворимость в объемах H_2S на 1 объем H_2O: 4,37 (0°), 2,91 (20°). При растворении образуется сероводородная к-та (см. ниже). Растворимость H_2S в органич. жидкостях значительно выше, чем в воде. Так, напр., в 1 объеме этилового спирта растворяется объемов H_2S: 17,89 (0°), 7,42 (20°).

В жидком состоянии H_2S проводит электрич. ток несравненно хуже, чем вода, т. к. собственная его электролитич. диссоциация ($2H_2S=H_3S^++SH^-$) ничтожно мала. Жидкий H_2S имеет низкую диэлектрич. проницаемость ($\varepsilon=9$) и как растворитель похож скорее на органич. жидкости, чем на воду; так, он хорошо растворяет многие органич. соединения.

При обычной темп-ре С. в. устойчив. Термич. диссоциация начинается выше 400°, а при 1690° С. в. полностью разлагается: $H_2S \rightleftarrows H_2+S$. Поскольку сера в H_2S проявляет валентность —2, С. в.— сильный восстановитель. На воздухе постепенно окисляется до свободной серы. При 250° воспламеняется, горит с образованием сернистого газа и воды:

$$2H_2S+3O_2=2SO_2+2H_2O$$

а при недостатке кислорода — серы и воды:

$$2H_2S+O_2=2S+2H_2O$$

Последней реакцией пользуются для промышленного получения *серы*. Еще легче С. в. окисляется в растворе: уже при простом стоянии на воздухе сероводородная вода мутнеет вследствие образования серы. Легко окисляется галогенами, восстанавливая их в галогеноводородные к-ты; так, на восстановлении J_2 до HJ в растворе основано определение H_2S методом *иодометрии*. Сильные окислители (азотная к-та, хлор) окисляют С. в. до серной к-ты. С. в. действует на большинство металлов, особенно легко при повышенной темп-ре или в присутствии влаги, образуя соответствующие *сульфиды*. Щелочные металлы при нагревании с С. в. образуют кислые сульфиды — гидросульфиды, в то время как олово и др. металлы — нормальные сульфиды:

$$2K+2H_2S=2KHS+H_2;\quad Sn+H_2S=SnS+H_2$$

Сухой С. в. не реагирует с такими металлами, как ртуть, серебро, медь, но в присутствии воздуха и влаги реакция протекает быстро.

Сероводородная кислота принадлежит к слабым к-там, константы ее диссоциации:

$$K_1=\frac{[H^+]\cdot[HS^-]}{[H_2S]}=9,5\cdot10^{-8};\quad K_2=\frac{[H^+]\cdot[S^{2-}]}{[HS^-]}=1,0\cdot10^{-14}$$

С гидроокисями щелочных металлов сероводородная к-та образует сначала средний сульфид, а затем — гидросульфид:

$$2NaOH+H_2S=Na_2S+2H_2O;\quad Na_2S+H_2S=2NaHS$$

Взаимодействие сероводородной к-ты с карбонатами щелочных металлов доходит только до получения бикарбоната, т. к. H_2S обладает недостаточной кислотностью, чтобы выделить CO_2 из раствора:

$$Na_2CO_3+H_2S=NaHCO_3+NaHS$$

Ионы S^{2-} и HS^- — бесцветны, но многие соли сероводородной к-ты окрашены в характерные цвета. Большинство сульфидов (за исключением производных Na, K, NH_4 и немногих др. катионов) очень трудно растворяется в воде. Бо́льшая же часть гидросульфидов хорошо растворима и известна лишь в растворе. На различной растворимости сернистых металлов основано использование С. в. для систематич. качественного анализа катионов (см. *Качественный анализ*).

В природе С. в. встречается гл. обр. в месторождениях нефти и природного газа, а также в вулканич. газах и водах минеральных источников. Кроме того, он постоянно образуется при разложении белковых веществ. С. в. может быть непосредственно синтезирован из водорода и паров серы при 500° в присутствии катализатора:

$$2H_2+S_2 \rightleftarrows 2H_2S$$

Для лабораторных целей С. в. обычно получают действием серной к-ты на сульфид железа:

$$FeS+H_2SO_4=H_2S+FeSO_4$$

В пром-сти С. в. получается как побочный продукт при очистке нефти, природных и промышленных газов. К современным методам очистки газов с получением С. в. относятся моноэтаноламиновый, вакуум-карбонатный, содовый и др. Принципиальная схема выделения С. в. из природных и промышленных газов заключается в следующем: газ, содержащий С. в., вводится в нижнюю часть абсорбера, к-рый сверху орошается р-ром абсорбирующего агента. Поднимаясь вверх, газ отдает С. в. абсорбирующему агенту и выходит из абсорбера практически очищенным от С. в. Раствор абсорбирующего агента, насыщенный С. в., выходит из нижней части абсорбера. Предварительно нагретый в теплообменнике, насыщенный р-р подается в отгонную колонну, где в результате нагревания горячим паром происходит десорбция С. в. из раствора.

С. в. является взрывоопасным и токсическим газом; взрывная концентрация С. в. в воздухе 4,5—45,5%. Содержание 0,1% С. в. в воздухе быстро вызывает тяжелое заболевание. При вдыхании С. в. в значительных концентрациях может мгновенно наступить обморочное состояние или даже смерть от паралича дыхания. Предельно допустимой концентрацией С. в. в воздухе промышленных предприятий считается 0,01 *мг/л*. Вредны для человека и более низкие концентрации. Так, при 4-часовом вдыхании воздуха, содержащего 0,006 *мг/л* H_2S, появляются головные боли, слезотечение, светобоязнь, насморк.

С. в. применяется в основном для произ-ва *серной кислоты* и элементарной *серы*. Кроме того, он применяется для получения различных сульфидов, в частности сульфида и гидросульфида натрия. С. в. используется также в органич. синтезе для получения тиосоединений, таких, как тиофены, меркаптан и др.

Кроме С. в., известны другие соединения серы с водородом (см. *Сульфаны*).

Лит.: Литвиненко М. С., Очистка коксового газа от сероводорода, М., 1959; см. также лит. при ст. *Сера*.

А. Н. Голованева, И. С. Львова.

СЕРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА $H_2S_2O_3$ — то же, что *тиосерная кислота*.

СЕРНЫЙ АНГИДРИД (серы трехокись) SO_3 — при обычном давлении бесцветный газ, сжижающийся при 44,5°; на воздухе мгновенно вступает в реакцию с парами воды, образуя туман — взвешенные в воздухе капельки серной к-ты. Молекула SO_3 обладает плоским симметричным строением — три атома кислорода образуют равносторонний треугольник, в центре к-рого расположен атом серы (расстояния SO↔O 1,43 Å, O↔O 2,48 Å; углы между связями S—O 120±2°). Отдельные связи в молекуле SO_3, по-видимому, сильно поляризованы, но вследствие симметричного строения молекулы дипольный момент SO_3 равен нулю. Стандартная теплота образования $\Delta H^\circ_{298}=-91,9$ *ккал/моль*. Плотн. газообразного SO_3 по воздуху 2,77 (ок. 40°) и 2,75 (100°). Критич. параметры: $t_{крит.}$ 218,3°; $p_{крит.}$ 83,8 *атм*. Плотн. жидкого SO_3 1,8335 (40°), 1,8090 (45°). Уд. теплоемкость 0,77 *кал/г·град* (25—35°). Теплота испарения жидкого SO_3 незначительно изменяется с изменением темп-ры и при 20° составляет 126 *кал/г*. Давление пара жидкого SO_3 быстро увеличивается с повышением темп-ры, составляя 240,5 *мм рт. ст.* (24°), 592,0 *мм рт. ст.*

(39,8°), 9,2 *атм* (98,2°), 18,7 *атм* (134,5°). Поэтому все сосуды для перевозки и хранения жидкого SO_3 должны быть рассчитаны на давление 10—15 *ат*. Электропроводность жидкого SO_3 близка к нулю.

Твердый С. а. существует в трех модификациях, отличающихся различной степенью полимеризации, формой кристаллов, давлением пара, темп-рой плавления и др. Полностью обезвоженный жидкий SO_3 затвердевает в прозрачные стеклообразные призмы, напоминающие льдинки — γ-форма, т. пл. 16,8°. Молекула γ-формы имеет состав S_3O_9 и кольцеобразное строение. В присутствии следов H_2SO_4 (1 *моль* H_2O на 10^6 *моль* SO_3) происходит полимеризация с образованием асбестовидных кристаллов β-формы, т. пл. 32,5°. Молекулы β-формы состоят из длинных цепей, на концах к-рых имеются OH-группы. При дальнейшей полимеризации β-форма более или менее быстро переходит в устойчивую,тоже асбестообразную α-форму с т. пл. 62,2°, лежащей выше темп-ры кипения жидкого SO_3; при нормальном давлении α-форма не плавится, а возгоняется. Полимеризацию SO_3, затрудняющую его перевозку и употребление, предотвращают введением стабилизаторов, в т. ч. высушенного при 110° B_2O_3, а также P_2O_5, $SbCl_5$ и др. Стабилизированный SO_3 не подвергается полимеризации в течение многих месяцев, если он не адсорбировал влагу.

В парах SO_3 мономолекулярен. Его термич. диссоциация на SO_2 и O_2 начинается ок. 450° и при 1200° становится практически полной. С водой SO_3 реагирует чрезвычайно энергично с образованием серной к-ты и выделением большого количества тепла; поэтому SO_3 «дымит» на воздухе. С. а. энергично взаимодействует также с основными окислами и основаниями. При взаимодействии с HCl газообразный SO_3 образует *хлорсульфоновую кислоту* HSO_3Cl (с HF — соответственно HSO_3F). Будучи сильным окислителем, SO_3 окисляет серу, фосфор, углеводороды и нек-рые др. вещества, восстанавливаясь до SO_2. Повышенная активность SO_3 сравнительно с серной к-той, очевидно, обусловливается координационной ненасыщенностью и большей пространственной доступностью атома серы в его молекуле. Высокополимерные формы SO_3 менее энергично реагируют с водой, слабо дымят на воздухе; их окисляющее действие проявляется в незначительной степени.

В лаборатории SO_3 можно получить путем прокаливания сульфатов нек-рых металлов — $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$ и др., действием избытка P_2O_5 на конц. H_2SO_4, а также при пропускании смеси SO_2 и воздуха над платиновым катализатором, нагретым до 400°. Скорость гомогенного взаимодействия SO_2 с кислородом настолько мала, что ее до сих пор не удалось измерить. Осуществление же цепного механизма при окислении SO_2 затрудняется сравнительно малым тепловым эффектом реакции (23,3 *ккал/моль*). Этой энергии недостаточно для образования лишнего атома кислорода, необходимого для разветвления реакционной цепи. Реакция фотохимич. образования SO_3 из SO_2 и O_2 протекает уже при комнатной темп-ре под действием ультрафиолетового излучения ртутной кварцевой лампы с длиной волны меньше 2650Å. С. а. может быть получен также окислением SO_2 в электрич. разряде (высоковольтном, высокочастотном). Промышленного значения перечисленные способы не имеют.

Способы получения SO_3 в пром-сти основаны на каталитич. окислении SO_2 (см. *Серная кислота*). Свободный С. а. для промышленных целей можно получить след. способами: отгонкой SO_3 из обычного 20%-ного олеума в аппаратах, обогреваемых топочными газами; окислением SO_2 чистым кислородом на катализаторе; отгонкой SO_3 из олеума, циркулирующего в абсорбционной системе контактной установки с использованием тепла газов, поступающих из контактного отделения. Аппаратуру установок для получения SO_3 предпочтительнее изготовлять из коррозионностойких материалов. В качестве защитных покрытий лучше всего применять фторопласт-4 (политетрафторэтилен). Стабилизированный SO_3 хранят и перевозят в тщательно закупоренных (неполных) стальных бочках. Большие количества SO_3 перевозят в специальных железнодорожных цистернах, изготовленных из малоуглеродистой стали.

С. а. применяют как сульфирующий агент в произ-ве многих органич. продуктов, для приготовления олеума любой концентрации, в качестве дегидратирующего агента при получении безводной высококонцентрированной азотной к-ты и т. д. Стабилизированный С. а. можно использовать для получения хлор- и фторсульфоновой к-т, сульфурилхлорида и других неорганич. веществ.

Лит. см. при ст. *Сера* и *Серная кислота*.

К. А. Буряк, А. Г. Амелин.

СЕРНЫЙ ЭФИР — старое название *диэтилового эфира*, возникшее в связи с его главным способом получения: действием серной к-ты на этиловый спирт.

СЕРОВОДОРОД — то же, что *Сернистый водород*.

СЕРООКИСЬ УГЛЕРОДА (оксисульфид углерода, карбонилсульфид) COS — легко воспламеняющийся ядовитый газ без цвета и запаха; т. кип.—50,2°; т. пл.—138,2°. $d^{0°}_{газ.}$ 1,073 *г/л*, $d^{-87}_{жидк.}$ 1,24. Теплота образования $\Delta H°_{298}$=—32,8 *ккал/моль*. Растворимость: 0,54 *мл* в 1 *г* воды (20°); 8 *мл* в 1 *мл* спирта (28°); 15 *мл* в 1 *мл* толуола (22°); хорошо растворим в CS_2. С воздухом образует взрывчатые смеси (11,9—26,5 об.% COS). Способы получения:

действие кислот на тиокарбамат аммония:

$$(NH_4S)CONH_2+2HCl=2NH_4Cl+COS$$

действие серной к-ты на роданистый аммоний:

$$NH_4SCN+H_2SO_4+H_2O=(NH_4)_2SO_4+COS$$

взаимодействие окиси углерода с серой:

$$CO+S \xrightarrow{350°} COS$$

COS образуется также при гидролизе тиокарбонилгалогенидов:

$$F_2C=S+H_2O \longrightarrow COS+2HF$$

и при взаимодействии сероуглерода с серным ангидридом:

$$CS_2+3SO_3=COS+4SO_2$$

COS горит на воздухе голубым пламенем, давая CO_2 и SO_2. При нагревании распадается на CO и S и диспропорционирует с образованием CO_2 и CS_2. Водой медленно гидролизуется до CO_2 и H_2S. Растворами щелочей быстро разлагается. С аммиаком образует тиокарбамат аммония, термич. разложение к-рого приводит к мочевине:

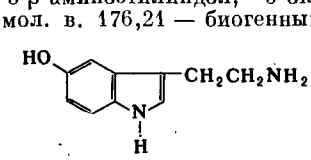
$$COS+2NH_3 \longrightarrow (NH_4S)CONH_2 \longrightarrow CO(NH_2)_2+H_2S$$

Этот процесс может быть применен для технич. получения мочевины.

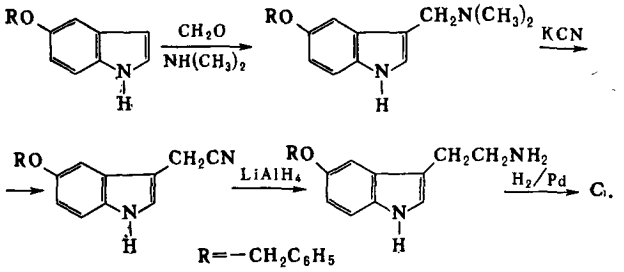
Лит.: Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, пер. с нем., М., 1956; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963, с. 499.

Б. Л. Дяткин.

СЕРОТОНИН (5-окси-3-β-аминоэтилиндол, 5-окситриптамин) $C_{10}H_{12}N_2O$, мол. в. 176,21 — биогенный амин ряда индола. В свободном состоянии С. неустойчив; выделен и охарактеризован в виде комплекса с креатинином, серной к-той и молекулой кристаллизационной воды, т. пл. 207—212° (при переосаждении из воды ацетоном); растворим в воде, нерастворим в органич. растворителях. При хроматографии

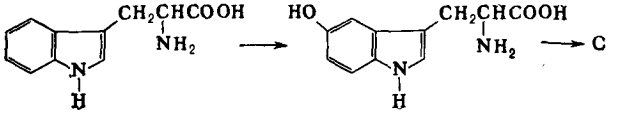


на бумаге характеризуется Rf 0,31 (бутанол — уксусная кислота — вода 4 : 1 : 1), 0,40 (изопропанол — аммиак — вода 8 : 1 : 1). С. может быть синтезирован по схеме:



С. выделен из бычьей сыворотки; содержится также в отдельных частях головного мозга, в селезенке и др. Богатым источником С. являются плоды бананов и кора облепихи Hippophae rhamnoides.

Доказан следующий путь биосинтеза С. в животном организме:



Основной путь метаболизма С. в животном организме — окислительное дезаминирование. При действии фермента моноаминооксидазы С. превращается в 5-оксииндолилацетальдегид, а последний в присутствии альдегиддегидрогеназы — в 5-окси-3-индолилуксусную к-ту. Наиболее характерным действием С. является сокращение гладкой мускулатуры кишечника и др. органов, антидиуретич. свойства, усиление дыхания, угнетение сердечно-сосудистой системы. С. уменьшает время свертывания крови, играет важную роль в процессах передачи возбуждения в центральной нервной системе, являясь медиатором нервных импульсов. С обменом С. связано лекарственное действие резерпина, к-рый освобождает связанный тканями С. и выводит его в кровяное русло, где С. быстро дезактивируется. Препараты, являющиеся антиметаболитами С., применяют при лечении гипертонии и шизофрении.

Лит.: 5-Hydroxytryptamine. Proceedings of a symposium held in London on 1—2 Apr. 1957, ed. G. P. Lewis, L.—[a. o.], 1958; Могилевский А. Я., Усп. соврем. биол., 1960, 50, вып. 3, 322; Erspamer V., Pharmacol. Revs, 1954, 6, № 4, 425; Чернов Г. А., Липац А. А., Патол. физиол. и эксперимент. терапия, 1958, 2, № 4, 57.

М. Н. Преображенская.

СЕРОУГЛЕРОД CS_2 — химич. соединение серы с углеродом, бесцветная сильно преломляющая свет жидкость с приятным запахом. Под действием света, особенно ультрафиолетового, частично разлагается; продукты разложения придают С. желтый цвет и отвратительный запах. Молекула S=C=S линейна и характеризуется расстоянием C↔S 1,54 Å. Процесс образования CS_2 из свободных углерода и серы эндотермичен; теплота образования ΔH°_{298} (*ккал/моль*): $C._{газ.}$ +27,55, $C._{жидк.}$ +21,00. Т. пл. —112,1°; т. кип. 46,26°; плотн.: 1,2927 (0°); 1,2630 (20°). Теплота плавления 13,8±1,3 *кал/г*; теплота испарения 85,4±±1,3 *кал/г* (при т. кип.). Уд. теплоемкость (*кал/г·град*): $C._{жидк.}$ 0,24(25°); $C._{газ.}$ 0,14. Давление пара (*мм рт.ст.*): 3,3 (—60°), 127,3 (0°), 297,5 (20°); (*атм*): 1 (46,25°), 4,42 (100°). Критич. параметры: $p_{крит.}$ 72,87 *атм*; $t_{крит.}$ 273,05°. Коэфф. преломления n_0 1,62546 (20°), 1,60914 (40°).

С. ядовит и легко воспламеняется. Пары С. в смеси с воздухом могут загораться уже ок. 100°, граница воспламеняемости лежит между 1,25—50,0 об.% CS_2 или 26—1610 *г* $CS_2/м^3$ воздуха. С. горит светлосиним пламенем: $CS_2+3O_2=CO_2+2SO_2$. С. — прекрасный растворитель жиров, масел, смол, каучука, растворяет серу, фосфор, иод, нитрат серебра; с эфиром, спиртом, хлороформом смешивается во всех соотношениях. Растворимость С. в воде крайне мала, несмотря на то, что при низкой темп-ре (—3°) он образует гидрат $2CS_2 \cdot H_2O$. В 100 *г* воды растворяется 0,26 *г* С. при 0° и 0,19 *г* С. при 30°. При обычной темп-ре вода не разлагает С., гидролиз С. протекает с заметной скоростью выше 150°:

$$CS_2+H_2O=COS+H_2S$$
$$CS_2+2H_2O=CO_2+2H_2S$$

Будучи кислотным ангидридом, С. при взаимодействии с нек-рыми сульфидами может образовывать соли тиоугольной к-ты (H_2CS_3). Тиокарбонаты наиболее активных металлов (а также NH_4) устойчивы, тогда как производные остальных металлов более или менее легко разлагаются. Хорошо растворимы в воде лишь немногие тиокарбонаты, в т. ч. производные Na, K и NH_4. Спиртовые р-ры щелочей, реагируя с С., образуют ксантогенаты, напр.:

$$CS_2+NaOH+ROH \longrightarrow S=C\begin{matrix}OR\\SNa\end{matrix}+H_2O$$

Сильные окислители (гипохлориты, перманганат) разлагают С. с выделением серы; при действии галогенов в присутствии катализатора можно частично или полностью заместить серу в С. и получить, напр., тиофосген $CSCl_2$ или четыреххлористый углерод CCl_4. Сера при этом превращается в S_2Cl_2 (см. *Серы галогениды*). С. легко взаимодействует с сернистыми металлами, образуя соли тиоугольной к-ты, напр.:

$$CS_2+K_2S=K_2CS_2$$

В пром-сти CS_2 получают прямым взаимодействием древесного угля и паров серы при 750—1000°: C+2S==CS_2. Перед загрузкой уголь прокаливают для снижения выхода побочных продуктов — H_2S и COS. В ретортном способе уголь загружают на дно реторты из нержавеющей стали, жидкая сера поступает из плавильного чана. Реторта нагревается извне газом или другим горючим. Образовавшиеся CS_2, H_2S и COS и пары серы разделяют дистилляцией в холодильнике, CS_2 поглощают растворителем с последующей отгонкой. В электротермич. процессе древесный уголь помещают между электродами. Более современен способ получения CS_2 взаимодействием метана или природного газа с парами серы в присутствии твердого катализатора (силикагеля) при 500—700°: $CH_4+4S \rightarrow CS_2+H_2S$. Процесс непрерывен: в каталитич. камеру из хромоникелевой стали подается нагретая смесь CH_4 и паров серы. Выход CS_2 составляет ок. 90%, CS_2 поглощают растворителем, а образовавшийся H_2S переводят в элементарную серу.

Пары С. ядовиты, вдыхание воздуха с содержанием 0,3% CS_2 и выше может быстро привести к тяжелому заболеванию. При хронич. отравлении малыми дозами паров С. постепенно развиваются различные расстройства нервной системы. Предельно допустимой концентрацией CS_2 в воздухе промышленных предприятий считается 0,01 *мг/л*. Наибольшее применение (до 80%) С. нашел в произ-ве искусственного шелка — вискозы. Исходным продуктом в произ-ве вискозного шелка является *ксантогенат целлюлозы*, получаемый взаимодействием С. с щелочной целлюлозой. Тиокарбонат калия K_2CS_2, полученный взаимодействием С. и сернистого калия, применяется для борьбы с вредителями с. х-ва, гл. обр. с филлоксерой. С. широко применяется для вулканизации каучука, как экстрагент и как сырье для получения различных

химич. веществ (ксантогеновые соединения, четырехлористый углерод, роданистые соединения и др.).

Лит.: Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., Л., 1960; Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, т. 1, 6 изд., М., 1954. См. также лит. при ст. *Сера*. *А. Н. Голованева, И. С. Львова.*

СЕРЫ ГАЛОГЕНИДЫ — соединения серы с F, Cl, Br и J. Все галогены, за исключением иода, действуют на серу непосредственно при комнатной темп-ре. Фтор реагирует с серой с воспламенением, образуя в основном SF_6. Хлор и бром уже на холоду при полном отсутствии влаги взаимодействуют с мелкодисперсной серой, образуя S_2Cl_2 и S_2Br_2. При комнатной темп-ре фториды серы — бесцветные газы, хлориды и бромиды — окрашенные жидкости, легко гидролизующиеся на воздухе. Известны SF_6, S_2F_{10}, SF_4, SF_2, S_2F_2, SCl_4, SCl_2, S_2Cl_2, S_2Br_2. Существование S_2J_2 и SJ_6 предположительно. Практич. применение находят SF_6, SF_4, S_2Cl_2. Об оксигалогенидах серы см. *Тионила галогениды*, *Сульфурила галогениды*.

Сера шестифтористая (серы гексафторид) SF_6— тяжелый газ без запаха и цвета, неядовит и негорюч. От большинства остальных галогенидов серы SF_6 резко отличается своей исключительной химич. инертностью, обусловленной его структурой: 6 атомов F образуют правильный октаэдр вокруг атома S с расстоянием F↔S 1,57Å. Плотн. по воздуху газообразного SF_6 5,107 (20°), плотн. жидкого 1,88 (при —50,8°). При атмосферном давлении SF_6 не сжижается; при —63,7° затвердевает в белую кристаллич. массу, плавящуюся под давлением при —50,8°; $t_{крит.}$ 45,5°, $p_{крит.}$ 38 *атм*. Теплота образования ΔH°_{298}= —262 *ккал/моль*. Термически устойчив до 800°. Будучи малорастворим в воде (несколько лучше — в спирте), SF_6 не реагирует не только с ней, но и с р-рами NaOH и HCl. При темп-ре красного каления SF_6 реагирует с Mg, Ca, W, стеклом. С кипящим металлич. Na взаимодействует по ур-нию:

$$SF_6+8Na=Na_2S+6NaF$$

При нагревании с H_2S до 400°— по ур-нию:

$$SF_6+3H_2S=6HF+4S$$

Шестифтористая сера может быть получена при сжигании S в газообразном F_2; она широко применяется в качестве газообразного изолятора для высоковольтных установок.

При непосредственном взаимодействии серы и фтора как примесь (ок. 0,1%) к SF_6 образуется пятифтористая сера S_2F_{10}— бесцветная жидкость, плотн. 2,08 (0°), т. кип. 29°. По химич. свойствам S_2F_{10} в общем похожа на SF_6, но менее инертна химически. В отличие от безвредной SF_6, S_2F_{10} токсична.

Сера четырехфтористая (серы тетрафторид) SF_4— бесцветный газ с резким запахом, по ингаляционной токсичности равный фосгену; соединение выделено и изучено сравнительно недавно. Плотн. жидкой 1,9191 (—73°). Т. пл. —121,0±0,5°, т. кип. —38°, $t_{крит.}$ 90,9±0,2°. Давление пара 80,8 *мм рт. ст.* (—73°) и ок. 10 *атм* (25°). Теплота образования ΔH°_{298}=—6,32 *ккал/моль*. Тетрафторид серы устойчив в атмосфере сухого воздуха и инертных газов, а также в сухих апротонных органич. растворителях и не изменяется даже при нагревании в течение нескольких часов до 1000°, однако при микроволновом возбуждении диспропорционирует: $3SF_4 \rightarrow 2SF_6+S$. До 300° SF_4 устойчив к действию чистого кислорода, но в присутствии каталитич. количеств NO_2 уже при 200° окисляется с высокими выходами в окситетрафторид серы SOF_4. Кислородные соединения азота — такие, как N_2O_4, KNO_2, KNO_3 (но не N_2O или NO), в зависимости от соотношения реагентов и темп-ры, окисляют SF_4 в окситетрафторид или гексафторид серы. Водой и водными р-рами SF_4 легко гидролизуется:

$$SF_4+H_2O \longrightarrow 2HF+SOF_2 \xrightarrow{H_2O} SO_2+2HF$$

SF_4— хорошо растворяется в бензоле. Электролиз SF_4 в жидком фтористом водороде приводит к образованию SF_6:

$$SF_4+2HF \xrightarrow{электролиз} SF_6+H_2$$

Из лабораторных методов получения SF_4 наиболее важны следующие два, дающие выход 70—90%:

1) фторирование дихлорида серы фторидами Na, K, Cu или Zn в среде апротонных органич. растворителей с высокой диэлектрич. проницаемостью (напр., ацетонитроле) при 70—80° в токе инертного газа (азота):

$$3SCl_2+4NaF=SF_4+S_2Cl_2+4NaCl$$

2) действие на серу или SCl_2 и S_2Cl_2, а также на сульфиды K, Fe(II) или P фторидами Na, K, Cs, Ba или Cu в присутствии элементарного хлора в автоклаве при 200—300°:

$$S+2Cl_2+4NaF=SF_4+4NaCl$$

В обоих случаях в качестве примеси образуется SOF_2. Как сам SF_4, так и др. фторпроизводные 4-валентной серы применяют для фторирования органических соединений.

Фториды серы в состоянии ее низких валентностей мало изучены и недостаточно охарактеризованы. Сера фтористая S_2F_2 образуется при нагревании серы с AgF в вакууме (предполагают, что продукт содержит примесь SF_2). Химич. свойства S_2F_2 аналогичны свойствам S_2Cl_2 (см. ниже); так, водой S_2F_2 легко разлагается с образованием S, SO_2 и HF. Существование SF_2 нельзя считать окончательно установленным.

Сера хлористая S_2Cl_2—светло-желтая маслянистая жидкость (в совершенно чистом состоянии — бесцветная) с резким неприятным запахом, т.пл. —82°, т. кип. 137,1°; d_4^{25} 1,6733. Теплота образования ΔH°_{298}= =—14,31 *ккал/моль*. Уд. теплоемкость 0,22 *кал/г·град* (12—70°). При нормальной темп-ре хлористая сера стабильна и не взрывоопасна, при 100° начинается обратимый ее распад: $S_2Cl_2 \rightleftarrows S_2+Cl_2$. При хранении S_2Cl_2 постепенно становится красно-бурой, в связи с образованием SCl_2. Водой S_2Cl_2 быстро разлагается до SO_2, H_2S и HCl. Далее в водном р-ре сернистый ангидрид и сероводород взаимодействуют с образованием свободной серы, сернистой к-ты, серной к-ты и политионовых к-т $H_2S_nO_6$. В присутствии избыточного хлора гидролиз протекает до серной к-ты:

$$S_2Cl_2+8H_2O+5Cl_2=2H_2SO_4+12HCl$$

Эта реакция используется для дегидратирования. Хлористая сера растворима в спирте, бензоле, сероуглероде, эфире, изоамилацетате; в самой S_2Cl_2 растворяется до 66% серы.

При темп-ре красного каления кислород разлагает S_2Cl_2 с образованием Cl_2, SO_2 и SO_3. Водород восстанавливает пары S_2Cl_2 при 150° с образованием HCl и S. С окислами и сульфидами многих металлов S_2Cl_2 образует соответствующие хлориды, напр.: $2ZnS+2S_2Cl_2=2ZnCl_2+6S$. Сульфаты при нагревании с хлористой серой превращаются в хлориды и хлористый сульфурил:

$$Na_2SO_4+3S_2Cl_2=2SO_2Cl_2+2NaCl+5S$$

Обычно хлористую серу получают пропусканием тока сухого хлора над расплавленной серой. Она является также промежуточным продуктом при произ-ве хлороформа из сероуглерода и хлора:

$$CS_2+Cl_2 \rightarrow CHCl_3+S_2Cl_2$$

Однако полученная в этом процессе хлористая сера загрязнена примесями хлороформа, серы, смолы и сероуглерода и не может служить товарной продукцией. Ее обрабатывают дополнительным количеством CS_2 в присутствии катализатора, при этом получают серу и хлороформ: $2S_2Cl_2+CS_2=CCl_4+6S$. Хлористая сера является полупродуктом в произ-ве нек-рых инсектицидов. Товарная S_2Cl_2 производится двух видов, в зависимости от соотношения серы и хлора. Желтый хлорид может содержать до 7% избытка серы; красный хлорид содержит обычно смесь S_2Cl_2 и SCl_2 в различных соотношениях. S_2Cl_2 в соединении с хлором часто применяется как заменитель SCl_2. Хлориды серы используются при обработке непредельных жирных к-т с образованием соединений, содержащих хлор и серу (эти материалы служат добавками к высокоустойчивым смазочным маслам и др.). Хлористую серу применяют в резиновой пром-сти для холодной вулканизации тонкостенных резиновых изделий. S_2Cl_2 токсична, ее пары действуют на слизистую оболочку глаз, носа и т. д., жидкая S_2Cl_2— на кожу.

S_2Cl_2 является первым членом класса соединений общей ф-лы S_nCl_2 (дихлорполисульфаны). При нагревании S_2Cl_2 в токе водорода в трубке для закаливания при 860—875° получены оранжево-желтые маслянистые продукты $S_{20}Cl_2$—$S_{24}Cl_2$. При еще более высоких темп-рах образуются продукты, затвердевающие при комнатной темп-ре, $S_{28}Cl_2$—$S_{100}Cl_2$. Дихлорполисульфаны имеют зигзагообразную цепочную структуру; с возрастанием числа атомов серы увеличиваются плотность, показатель преломления и вязкость этих веществ.

При действии хлора на S_2Cl_2 образуется сера двухлористая SCl_2 — красная жидкость, т. пл.—46°, т. кип. 59°; начинает разлагаться до темп-ры кипения. Действием жидкого хлора на SCl_2 получают неустойчивую при обычной темп-ре серу четыреххлористую SCl_4, т. пл.—31°; выше темп-ры плавления SCl_4 разлагается; водой гидролизуется с образованием SO_2 и HCl.

При нагревании серы и брома в запаянной трубке образуется сера бромистая S_2Br_2— красная сильнопреломляющая жидкость; т. пл.—46°, т. кип. 90°, плотн. 2,635 (20°), n_D^{20}2,6268. Теплота образования ΔH°_{298}=—4 *ккал/моль*. Водой гидролизуется с образованием SO_3, HBr и свободной серы. Активно реагирует с P, K, Al, As, Sb.

Лит. см. при ст. *Сера*. *А. Н. Голованева, И. С. Львова.*

СЕРЫ ОКИСЛЫ — соединения серы с кислородом. Известны следующие С. о.: S_2O, SO, S_2O_3, SO_2, SO_3, S_2O_7 и SO_4. Трехокись серы SO_3 является ангидридом серной к-ты H_2SO_4, двуокись серы SO_2— ангидридом сернистой к-ты H_2SO_3 (см. *Серный ангидрид* и *Сернистый ангидрид*). Остальные окислы очень неустойчивы и промышленного значения не имеют (см. *Сера*).

СЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ выполняют различными методами в зависимости от содержания ее и характера исследуемого материала. Наиболее распространенный метод — разложение образца и переведение серы в форму растворимых сульфатов с последующим осаждением SO_4^{2-} р-ром $BaCl_2$ из слабокислого р-ра при нагревании в виде $BaSO_4$, к-рый затем отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Прибавление пикриновой к-ты к раствору перед осаждением позволяет получать $BaSO_4$ в более плотной форме.

Неорганические вещества разлагают к-тами, серу переводят в растворимые сульфаты обработкой материала HNO_3 + HCl или HNO_3 + + Br_2. Неразлагаемые кислотами вещества сплавляют с Na_2CO_3 и $KClO_3$, с Na_2O_2, спекают с Na_2CO_3+ ZnO.

Сера может быть выделена также из различных соединений в виде SO_2 прокаливанием в трубчатой электропечи при 1300—1400°в токе O_2; SO_2 улавливают и титруют р-ром J_2. Можно перевести сульфаты в H_2S, к-рый затем определяют иодометрически. Для этого материал: 1) прокаливают при 1000—1050° в токе H_2, содержащем HCl; 2) обрабатывают смесью фосфата Sn (II) с фосфорной к-той при 300°; 3) действуют HJ в присутствии красного фосфора; 4) обрабатывают HJ + H_3PO_2. Выделившийся H_2S поглощают р-ром $Cd(CH_3COO)_2$ или $Zn(CH_3COO)_2$. Полученную суспензию CdS или ZnS обрабатывают подкисленным р-ром J_2, избыток к-рого оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$.

Определение серы в различных формах ее соединений при совместном присутствии в природных объектах (разработано И. И. Волковым) предусматривает определение серы сульфидной (связанной в виде FeS), сульфатной, свободной, пиритной (связанной в виде FeS_2) и органической — связанной с органич. веществом. Обработкой HCl сероводород отгоняют и переводят в р-р сульфаты; из остатка извлекают ацетоном свободную S и затем разб. HNO_3— пиритную; органическую S извлекают HNO_3 + $KMnO_4$. Определение заканчивают восстановлением полученных сульфатов до H_2S при помощи фосфата Sn (II) в среде H_3PO_4. Определение кислородных к-т серы при их совместном присутствии, включая политионовые к-ты, разработано А. Куртенакером.

Э. А. Остроумов, И. И. Волков.

Металлы (ферросплавы, концентраты и т. п.). В большинстве сталей и ферросплавов содержание серы не должно превышать 0,05%. Чугун может содержать до 0,35% серы, в нержавеющих сталях количество ее может доходить до 0,45%. Сера образует отдельные включения, что следует учитывать при взятии средней пробы. Основными методами определения серы в металлах являются: 1) весовой; 2) метод отгонки: 3) фотоколориметрический.

1) Весовой метод является арбитражным при определении серы в рудах, концентратах, огнеупорах, шлаках, реже при определении серы в металлах. Навеску образца растворяют в смеси HNO_3+ HCl; при этом сера окисляется до серной к-ты; и ион SO_4^{2-} осаждают хлоридом бария в виде $BaSO_4$. Так как Fe (III) и нитрат-ион захватываются осадком $BaSO_4$,то Fe (III) предварительно восстанавливают до Fe (II), а нитрат-ион удаляют выпариванием.

2) Метод отгонки основан на разложении пробы в разных условиях и улавливании выделяющихся продуктов реакции, содержащих серу. Различают восстановительный и окислительный варианты процесса. В первом случае пробу разлагают разб. HCl при 1000° в токе H_2, содержащего HCl. Сульфидная сера выделяется в виде H_2S, к-рый поглощают р-рами ацетата Cd или Zn и определяют, как описано выше. Окислительный вариант анализа заключается в нагревании образца металла вместе с плавнем (лучшим является электролитич. медь) в токе O_2 при 1300—1400°. Выделившийся SO_2 поглощают водой и оттитровывают сернистую к-ту р-ром иода или смеси KJ + KJO_3. Выделяющийся SO_2 можно улавливать также перекисью водорода или р-ром $AgNO_3$. В обоих случаях образуется кислота, к-рую непосредственно оттитровывают. Метод неприменим, если анализируемый материал содержит более 1% Mn.

3) Фотоколориметрический метод применяют для определения малых ($1\cdot10^{-3}$—$1\cdot10^{-4}$%) количеств серы. Метод заключается в растворении навески металла в ортофосфорной к-те в присутствии металлич. хрома как восстановителя. После отгонки и поглощения H_2S р-ром щелочи определение заканчивают фотометрически по изменению окраски мети-

леновой сини, образующейся в результате взаимодействия H_2S с Fe (II) и сернокислым диметилпарафенилендиамином. *П. Я. Яковлев, А. И. Оржеховская.*

Органические соединения разлагают окислением или восстановлением и выделяют серу в виде окислов (сульфатов) или сероводорода (сульфидов). Дальнейшее определение серы после минерализации органич. в-ва производят методами неорганич. анализа. В настоящее время преобладают микро- и полумикрометоды.

Для окислительного разложения чаще всего применяют: 1) Сожжение в токе кислорода над платиновым катализатором с поглощением окислов серы р-ром H_2O_2 и весовым или титриметрич. определением SO_4^{2-}. 2) Сожжение в токе кислорода в пустой трубке с поглощением окислов серы металлич. серебром и весовым определением серы в виде Ag_2SO_4. Метод применяют для одновременного определения серы, углерода и водорода в соединениях, не содержащих галогенов. Если в веществе присутствуют металлы, образующие термостойкие сульфаты определенного состава, возможно определение серы из найденных весов Ag_2SO_4 и $MeSO_4$ (остаток после сожжения). 3) Сожжение в атмосфере кислорода (в колбе) с улавливанием окислов серы р-ром H_2O_2 и титрованием сульфат-иона солями бария (перхлоратом или нитратом) с торином или др. индикаторами. Сожжение в колбе длится несколько секунд. Метод достаточно универсален. Другие окислительные способы разложения: 4) Сожжение с конц. HNO_3 в запаянных стеклянных трубках (Кариус). 5) Сожжение в герметичной бомбе с кислородом. 6) Сожжение в герметичной бомбе с окислителями (Na_2O_2 и др.) — в настоящее время применяются редко.

Восстановительное разложение проводят: 1) Деструктивным гидрированием в токе H_2 над платиновым катализатором с поглощением H_2S в виде CdS или ZnS и последующим определением S^{2-} иодометрическим титрованием. Метод достаточно универсален. Помехи от присутствия металлов устраняют добавлением HCl к водороду. 2) Сплавлением с Na или K в стеклянных ампулах или металлич. бомбах с последующей отгонкой H_2S. Последний либо поглощают ацетатом кадмия и заканчивают определение иодометрич. титрованием, либо окисляют газообразным кислородом или H_2O_2 и определяют в виде H_2SO_4.

Разработаны также ультрамикрометоды (микрограммовые методы) определения серы в органич. соединениях. При этом работают с количествами порядка 1—100 *мкг*. Применяют способы мокрого разложения и сожжения в колбе с кислородом. Анализ заканчивают либо колориметрически, либо титриметрически. *Н. Э. Гельман.*

Об определении серы в жидком топливе см. *Нефтепродукты*, раздел «Оценка химических свойств».

Лит.: Пономарев А. И., Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, М., 1961; Гиллебранд В. Ф. [и др.], Практическое руководство по неорганическому анализу, пер. с англ., М., 1957; Волков И. И., Определение различных форм соединений серы в морских осадках, Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1955, 33, 19; Kurtenacker A., Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart, 1938; Лендель Г., Гофман Дж., Брайт Г., Анализ черных металлов, пер. с англ., М.—Л., 1934; Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов, пер. с англ., М., 1963; Granatelli L., Analyt. Chem., 1959, 31, № 3, 434; Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2. Методы анализа, [пер. с нем.], М., 1963; Коршун М. О. [и др.], Ж. аналит. химии, 1952, 7, вып. 2, 104; 1958, 13, вып. 6, 695; Коршун М. О., Гельман Н. Э., Новые методы элементарного микроанализа, М.—Л., 1949; Wagner H., Mikrochim. Acta, 1957, H. 1, 19; Бобранский Б., Количественный анализ органических соединений, пер. с польск., М., 1961; Ingram G. [ed.], Methods of organic elemental micro-analysis, L., 1962; Рыбак Б. М., Анализ нефти и нефтепродуктов, 5 изд., М., 1962; Гуляева Л. И. [и др.], Нефтехимия, 1963, 3, № 2, 296.

СЕСКВИТЕРПЕНЫ (полуторные терпены) — большая группа органич. соединений класса *терпенов*, в к-рую входят углеводороды от $C_{15}H_{24}$ до $C_{15}H_{32}$, а также их кислородные производные — спирты, альдегиды и кетоны. С. разделяют по числу углеродных колец и двойных связей (табл. 1).

Таблица 1

Углеводороды	Число двойных связей	d^{15}	n_D^{15}	MR_D
Алифатические	4	0,84	1,53	69,5
Моноциклические	3	0,87—0,89	1,49—1,51	67,8
Бициклические	2	0,90—0,92	1,50—1,51	66,1
Трициклические	1	0,91—0,94	1,49—1,50	64,4

Циклы в молекулах С. могут содержать от 3 до 11 атомов углерода.

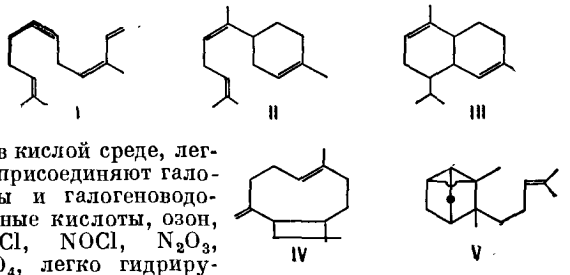
С.— бесцветные вязкие жидкости или легкоплавкие кристаллич. вещества с своеобразным, иногда приятным запахом. Свойства нек-рых характерных и распространенных С. приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сесквитерпены	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
α-Фарнезен, I	124°/12	0,8310	1,4870	0,0°
α-Бисаболен, II	137°/25	0,8716	1,4912	—63,0°
α-Кадинен, III	113°/4	0,9126[а]	1,5025[а]	+38,8°
β-Кариофиллен, IV	112,5°/8,5	0,8995[б]	1,49625[в]	+9,3°
α-Сантален, V	119°/9	0,9075	1,4877	+12,5°

[а] 30,8°. [б] 24°. [в] 25°.

С. весьма реакционноспособны; они быстро окисляются на воздухе, изменяются при нагревании, особенно в кислой среде, легко присоединяют галогены и галогеноводородные кислоты, озон, HOCl, NOCl, N_2O_3, N_2O_4, легко гидрируются и дегидрируются и т. д. С. широко распространены в растениях; входят в состав эфирных масел и скипидаров.



Получают С. обычно фракционной перегонкой масел на эффективных колонках с последующей очисткой хроматографич. адсорбцией на окиси алюминия или перекристаллизацией кристаллич. производных (напр., галогенопроизводных). С. применяют гл. обр. в парфюмерии и медицине. Так, неролидол (2, 6, 10-триметилдодекатриен-2, 6,11-ол-10) используют как фиксатор запаха в композициях духов. Для той же цели служат фарнезол (2, 6,10-триметилдодекатриен-2, 6, 10-ол-12) и его ацетат, имеющие запах розы. Санталолы $C_{15}H_{24}O$ имеют приятный устойчивый бальзамный запах и ценятся как лучшие фиксаторы запахов. Сантонин $C_{15}H_{18}O_3$ (активное начало цитварного семени) — одно из лучших противоглистных средств. *Лит.* см. при ст. *Терпены.* *И. И. Бардышев.*

СЕФАДЕКС — производное полисахарида *декстрана*, между цепями к-рого образованы поперечные связи; белый порошок, состоящий из гранул диаметром 20—300 *мк*. С. сильно набухает в воде и водных р-рах солей, образуя гель, стабильный в разб. кислотах и щелочах, но быстро разрушающийся (особенно

при повышенной темп-ре) в их конц. р-рах в результате гидролиза глюкозидных связей полисахарида. В обычных органич. растворителях С. не растворяется и не набухает. Набухшие в водной среде гранулы С. содержат значительное количество растворителя и образуют двухфазную систему из растворителя внутри гранул и вне их. Коэфф. распределения между фазами зависит от размеров пор набухших гранул и размеров растворенных молекул. С. представляет собой своеобразное «молекулярное сито», скорость прохождения веществ через к-рое зависит от их мол. веса. В т. наз. методе «гелевой фильтрации» С. используется для фракционирования высокомолекулярных веществ и их обессоливания. В этом случае гелем С. заполняют хроматографич. колонку. Молекулы растворенного вещества с размерами большими, чем размеры пор гранул С., не задерживаются гелем и выходят первыми из колонки. Более мелкие молекулы непрерывно обмениваются между двумя фазами в соответствии с их коэфф. распределения и поэтому выходят из колонки позже более крупных молекул. Находящиеся в р-ре молекулы неорганич. солей выходят из колонки последними. Кроме того, С. используется для концентрирования р-ров, а также в качестве поддерживающей среды в тонкослойной хроматографии, зональном электрофорезе и др. Известны несколько типов С., отличающихся по количеству поперечных связей между полисахаридными цепями и, следовательно, по размерам пор набухших гранул. Таковы сефадексы G-25, G-50, G-75, G-100 и G-200, свободно пропускающие глобулярные частицы с мол. в. соответственно 5000, 10000, 50000, 100000 и 200000. По величине гранул С. подразделяются на грубые, средние и мелкие.

Кроме обычных С., имеются С., в состав к-рых введены ионообменные функциональные группы, напр. карбоксиметильные, сульфоэтильные (CM-C, SE-C), диэтиламиноэтильные (DEAE-C) и др. В гелях таких С., помимо «гелевой фильтрации», происходит ионный обмен, облегчающий во многих случаях разделение веществ. Такие С. широко используются для получения ферментов и др. белков в чистом виде.

Лит.: Современные методы в биохимии, т. 1, М., 1964, с. 65; Porath J., Advances Protein Chem., 1962, 17, 209.

В. О. Шпикитер.

СЕЧЕНИЕ АКТИВАЦИИ — величина, показывающая вероятность образования радиоактивных изотопов при взаимодействии ядерных частиц (нейтронов, протонов, α-частиц) с атомными ядрами. Обычно обозначается буквой σ. Практически наиболее важны реакции радиационного захвата нейтронов и соответствующая им величина — сечение захвата нейтронов; эти реакции — типа (n, γ) (см. *Радиоактивность*) приводят к образованию радиоактивного изотопа облучаемого элемента, массовое число к-рого на единицу больше, чем у изотопа, претерпевшего превращение. Количество образовавшихся в результате нейтронного облучения радиоактивных ядер определяется выражением:

$$N = \frac{\sigma n N_0 (1 - e^{-\lambda t})}{\lambda}$$

где n — нейтронный поток, т. е. число нейтронов, проходящих за 1 *сек* через 1 *см*² мишени; N_0 — число атомов активируемого изотопа в мишени, λ — постоянная распада образующегося изотопа, t — время облучения. С. а. обычно выражаются в *см*² или в *барнах* (1 *барн* равен 10^{-24} *см*²).

В таблице приведены нейтронные сечения активации для нейтронов с энергией, соответствующей скорости 2200 *м/сек* (сечения захвата тепловых нейтронов). В первой графе указаны ядра, к к-рым происходит присоединение нейтрона. Во второй — периоды полу-

Изотоп	Период полураспада ядра-продукта	Сечение активации, *барн*	Изотоп	Период полураспада ядра-продукта	Сечение активации, *барн*	Изотоп	Период полураспада ядра-продукта	Сечение активации, *барн*
H^{2}	12,4 года	$(0,57\pm0,01)\cdot10^{-3}$	Y^{89}	64 час.	1,26±0,08	Pm^{147}	5,3 дня	60±20
Be^{9}	$2,7\cdot10^{6}$ лет	$(9\pm3)\cdot10^{-3}$	Zr^{94}	65 дней	0,09±0,03	Sm^{152}	47 час.	140±40
C^{13}	5570 лет	$(9\pm3)\cdot10^{-4}$	Zr^{96}	17 час.	0,10±0,05	Sm^{154}	22 мин.	5,5±1,1
F^{19}	11 сек.	$(9\pm2)\cdot10^{-3}$	Nb^{93}	6,6 мин.	1,0±0,5	Eu^{151}	9,2 часа	1400±300*
Na^{23}	15 час.	0,536±0,010	Mo^{98}	67 час.	0,45±0,10	Gd^{158}	18 час.	4±2
Mg^{26}	9,5 мин.	$(27\pm5)\cdot10^{-3}$	Ru^{102}	40 дней	1,44±0,16	Tb^{159}	73 дня	>22
Al^{27}	2,3 мин.	0,21±0,02	Ru^{104}	4,5 часа	0,7±0,2	Dy^{164}	139 мин.	2100±300 *
Si^{30}	2,6 час.	0,11±0,01	Rh^{103}	4,4 мин.	12±2	Ho^{165}	27,3 часа	60±12
P^{31}	14,3 дня	0,19±0,01	Pd^{108}	13,6 часа	10±2	Er^{168}	9,4 дня	2,0±0,4
S^{34}	87 дней	0,26±0,05	Pd^{110}	22 мин.	0,3±0,1	Tu^{169}	129 дней	130±30
Cl^{37}	37,5 мин.	0,56±0,12	Ag^{109}	253 дня	3,2±0,4	Yb^{174}	101 час	60±40
Ar^{40}	109 мин.	0,53±0,02	Cd^{110}	49 мин.	0,2±0,1	Yb^{176}	1,9 часа	5,5±1.0
K^{41}	12,5 часа	1,1±0,1	Cd^{114}	43 дня	0,14±0,03	Lu^{175}	3,7 часа	35±15
Ca^{44}	164 дня	0,67±0,07	Cd^{114}	53 часа	1,1±0,3	Lu^{176}	6,8 дня	4000±800
Sc^{45}	20 сек.	10±4	Cd^{116}	2,9 часа	1,5±0,3	Hf^{180}	42,5 дня	10±3
Sc^{45}	85 дней	12±6	In^{113}	49 дней	56±12	Ta^{181}	110 дней	19±7
Ti^{50}	5,8 мин.	0,14±0,03	In^{115}	54,0 мин.	155±10	W^{184}	78,5 дня	2,1±0,6
V^{51}	3,76 мин.	4,5±0,9	Sn^{112}	112 дней	1,3±0,3	W^{186}	24 часа	34±7
Cr^{50}	27,8 дня	13,5±1,4	Sn^{122}	40 мин.	0,16±0,04	Re^{185}	89 час.	100±20
Mn^{55}	2,58 час.	13,3±0,2	Sb^{121}	2,8 дня	6,8±1,5	Re^{187}	17 час.	75±15
Fe^{58}	46 дней	0,98±0,10	Sb^{123}	60 дней	2,5±0,5	Os^{190}	14,6 дня	8±3
Co^{59}	10,4 мин.	16±3	Te^{124}	58 дней	5±3	Os^{192}	31 час	1,6±0,4
Co^{59}	5,3 лет	20±3	Te^{126}	9,3 час.	0,8±0,2	Ir^{191}	74 дня	700±200
Ni^{64}	2,57 часа	1,6±0,2	Te^{128}	72 мин.	0,13±0,03	Ir^{193}	19 час.	130±30
Cu^{3}	12,8 час.	4,3±0,2	Te^{130}	25 мин.	0,22±0,05	Pt^{196}	18 час.	0,8±0,1
Cu^{65}	5,1 мин.	1,8±0,4	J^{127}	25 мин.	5,6±0,3	Pt^{198}	31 мин.	3,9±0,8
Zn^{64}	250 дней	0,44±0,05	Xe^{132}	5,3 дня	0,2±0,1	Au^{197}	2,7 дня	96±10
Ga^{71}	14,2 час.	4,0±0,7	Xe^{134}	9,1 час.	0,2±0,1	Au^{198}	3,15 дня	26000±1200
Ge^{70}	12 дней	3,9±1,2	Cs^{133}	3,2 часа	$(17\pm4)\cdot10^{-3}$	Hg^{202}	47 дней	3,8±0,8
As^{75}	27 час.	5,4±1,0	Cs^{138}	2,07 года	30±1	Tl^{203}	3,56 лет	8±3
Se^{74}	123 дня	26±6	Ba^{138}	85 мин.	0,5±0,1	Bi^{209}	5 дней	$(19\pm2)\cdot10^{-3}$
Se^{80}	57 мин.	$(30\pm10)\cdot10^{-3}$	La^{139}	40 час.	8,2±0,8	Ra^{226}	41 мин.	20±3 *
Br^{79}	4,6 час.	2,9±0,5	Ce^{140}	32 дня	0,31±0,10	Ac^{227}	6,13 часа	520±50
Br^{79}	18 мин.	8,5±1,4	Ce^{142}	33 часа	0,95±0,05	Th^{232}	22,1 мин.	7,33±0,12
Br^{81}	35,9 час.	3,1±0,5	Pr^{141}	19,2 часа	10±3	Pa^{231}	1,31 дня	200±15
Kr^{84}	4,4 час.	0,1±0,03	Nd^{146}	11,3 дня	1,8±0,6	U^{238}	23,5 мин.	2,74±0,06
Rb^{85}	18,7 дня	0,80±0,08	Nd^{148}	1,8 часа	3,7±1,2			
Sr^{88}	50 дней	$(5+1)\cdot10^{-3}$						

* Котловые нейтроны.

распада образующихся вследствие захвата радиоактивных ядер. В ряде случаев при захвате нейтрона одним и тем же изотопом (напр., Cd^{114}) наблюдается образование ядерных изомеров, отличающихся друг от друга периодами полураспада (что также отражено в таблице).

Лит.: Ю з Д. Д., Нейтронные эффективные сечения, пер. с англ., М., 1959; Атлас эффективных нейтронных сечений элементов, 2 изд., М., 1959. *В. И. Барановский.*

СЕЧЕНИЕ ЗАХВАТА — величина, показывающая вероятность присоединения ядерных частиц к атомному ядру. В таблице статьи «Сечение активации» приведены С. з. тепловых нейтронов для изотопов элементов с $Z \leqslant 92$. Атомные сечения представляют собой средневзвешенные С. з. для естественных смесей изотопов. В статьях об отдельных химич. элементах приведены атомные С. з. тепловых нейтронов для соответствующих элементов.

Лит. см. к ст. *Сечение активации.*

СЖАТИЕ ГАЗОВ — процесс уменьшения объема газа, сопровождающийся повышением давления и темп-ры. С. г. применяется в различных химич. и физич. процессах, а также при перемещении газов. Теоретически С. г. может протекать изотермически и адиабатически; действительный же процесс С. г. является политропическим. При изотермич. сжатии (T=const) расходуемая энергия полностью превращается в тепло, отводимое в окружающую среду; при политропич. сжатии ($Q \neq 0$) энергия только частично расходуется на повышение внутренней энергии газа, а при адиабатич. сжатии — полностью.

Машины для С. г. — компрессоры — по принципу действия делятся на поршневые, центробежные (или турбокомпрессоры), ротационные и струйные. Кроме того, их классифицируют по степени С. г. (по величине отношения давлений после и до сжатия, p_2/p_1). По этой классификации при $p_2/p_1>3$ машины наз. компрессорами, при $p_2/p_1 = 1{,}1 - 3$ — газодувками, при $p_2/p_1 < 1{,}1$ — вентиляторами. Вентиляторы для отсасывания газов наз. эксгаустерами, компрессоры для разряжения газов — вакуумнасосами. Производительность компрессоров достигает десятков тысяч *нм*^{3} газа в час, рабочие давления — до 2000 *атм*. Компрессоры преим. приводятся в движение электродвигателями переменного тока.

Поршневые компрессоры. В простейшем виде компрессор состоит из цилиндра, внутри к-рого совершает возвратно-поступательное движение поршень. При ходе поршня вправо газ заполняет цилиндр компрессора, а при обратном ходе поршня (влево) газ на части пути сжимается до требуемого давления и выталкивается через нагнетательный клапан в напорный коллектор. Такой компрессор наз. компрессором одинарного, или простого, действия. Если установить в противоположном конце цилиндра всасывающий и нагнетательный клапаны, то будут работать попеременно обе стороны поршня на сжатие газа, и компрессор за один оборот вала будет дважды всасывать и дважды сжимать и нагнетать газ в напорный трубопровод. Такие компрессоры наз. одноступенчатыми компрессорами двойного действия. Современные поршневые компрессоры обычно имеют самодействующие клапаны, открывающиеся под действием разности давлений газа и немедленно закрывающиеся под действием пружины в момент выравнивания давления по обе стороны клапана. При $p_2/p_1 \leqslant 4-5$ применяют одноступенчатое сжатие газов, при $p_2/p_1>5$ — многоступенчатое. Последнее осуществляется в многоступенчатых поршневых компрессорах, представляющих собой последовательное соединение ряда одноступенчатых компрессоров с промежуточным (после каждой ступени) охлаждением газов. Охлаждение газа до начальной темп-ры перед всасыванием его в цилиндр следующей ступени приближает процесс сжатия в многоступенчатом компрессоре к изотермическому, причем одновременно с уменьшением расхода работы снижается конечная темп-ра газа. Кривая BC (рис. 1) соответствует С. г. от давления p_1 до давления p_2 в одноступенчатом компрессоре, а кривые BC_1 и EF — сжатию этого же газа первоначально в одной ступени до давления p_3 и затем во второй — после охлаждения газа — до давления p_2. Достигнутое при этом в двухступенчатом компрессоре уменьшение расхода работы характеризуется площадью EC_1CF (рис. 1).

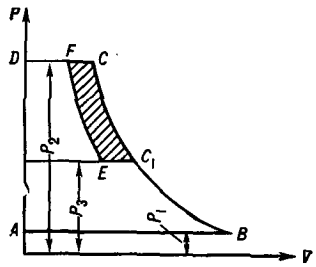


Рис. 1.

Производительность любого поршневого компрессора определяется размерами первой его ступени. При диаметре цилиндра D, ходе поршня S и n оборотах вала в минуту объем всасываемого газа выразится:

$$V = 60\lambda i \frac{\pi D^2}{4} Sn \ м^3/час$$

где λ — коэфф. подачи, учитывающий наличие вредного пространства и утечку газа; i — кратность действия. Теоретич. цикл сжатия идеального газа в отдельной ступени компрессора изображен в диаграмме pv (рис. 2, *а*), где на оси ординат откладывают давления, а на оси абсцисс — уд. объемы. Всасывание газа

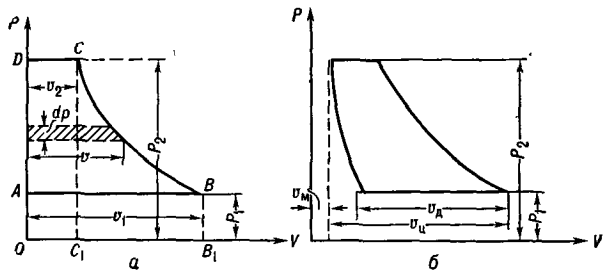


Рис. 2.

при p_1= const представится изобарой AB, сжатие газа — кривой BC и выталкивание сжатого газа — изобарой CD. Если сжатый газ полностью выталкивается из цилиндра, то в начале всасывания давление в нем мгновенно падает от p_2 до p_1. Площадь диаграммы $ABCD$ выражает теоретич. расход работы на сжатие 1 *кг* газа в компрессоре:

$$L_1 = -p_1v_1 + \int pdv + p_2v_2, \quad \text{т. е.} \quad L = \int_{p_1}^{p_2} vdp$$

Основное отличие действительного процесса в компрессоре от теоретического обусловлено тем, что между крышкой цилиндра и поршнем в крайнем его положении имеется зазор, образующий т. наз. вредное пространство $v_м$. В результате этого действительный объем $v_д$ засасываемого газа меньше геометрич. объема $v_ц$, описываемого поршнем (рис. 2, *б*). Отношение объемов $v_д/v_ц = \lambda_0$ — называется объемным кпд компрессора. Оказывая значительное влияние на величину λ_0, объем вредного пространства практически не влияет на уд. расход работы в компрессоре, т. к. работа, затрачиваемая на сжатие остающегося объема газа, рекуперируется при его расширении.

Работа цикла сжатия идеального газа выразится: Изотермич. сжатие (pv=const):

$$L=\int_{p_1}^{p_2} vdp = RT\ln(p_2/p_1) = RT\ln(v_1/v_2) \qquad (1)$$

Политропич. сжатие (pv^m= const):

$$L=\int_{p_1}^{p_2} vdp = \int_{p_1}^{p_2} p_1^{1/m}\frac{dp_1}{p^{1/m}} = p_1v_1\frac{m}{m-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}-1\right] \qquad (2)$$

Адиабатич. сжатие (pv^k = const):

$$L=\int_{p_1}^{p_2} vdp = p_1v_1\frac{k}{k-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}-1\right] \qquad (3)$$

На величину объема сжатого газа влияют межмолекулярные силы притяжения и коволюм молекул (коэфф. в ур-нии Ван-дер-Ваальса). При высоких давлениях собственный объем молекул составляет значительную долю от объема, занимаемого газом, чем объясняется наблюдаемое несоответствие между ростом давления и сокращением объема реального газа. Для давлений, применяющихся в химич. пром-сти, силами межмолекулярного притяжения можно пренебречь, и интересующая нас зависимость между переменными параметрами газа p, v, T удовлетворительно описывается ур-нием состояния: $p(v-b)=RT$. Пользуясь этим ур-нием, работу сжатия реального газа можно выразить:

Изотермич. сжатие [$p(v-b)$ = const]:

$$L_{из}=\int_{p_1}^{p_2} vdp = \int_{p_1}^{p_2} p_1(v_1-b)\frac{dp}{p}+\int_{p_1}^{p_2} bdp = p_1(v_1-b)\ln(p_2/p_1)+b(p_2-p_1) \qquad (4)$$

Политропич. сжатие [$p(v-b)^m$ = const]:

$$L_{пол}=\int_{p_1}^{p_2} vdp = \int_{p_1}^{p_2} p_1(v_1-b)\frac{dp}{p^{1/m}}+\int_{p_1}^{p_2} bdp = p_1(v_1-b)\frac{m}{m-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}-1\right]+b(p_2-p_1) \qquad (5)$$

Адиабатич. сжатие [$p(v-b)^k$ = const]:

$$L_{ад}=p_1(v_1-b)\frac{k}{k-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}-1\right]+b(p_2-p_1) \qquad (6)$$

Т. обр., работа цикла сжатия реального газа (рис. 3) слагается из работы сжатия идеального газа в объеме межмолекулярного пространства (площадь A_1D_1CB) и работы на подачу идеальной жидкости (коволюм молекул) из области всасывания в область нагнетания (площадь ADD_1A_1). Из уравнения состояния $p(v-b)=RT$ следует, что при T=const приращение работоспособности газа ($p_2v_{2T}-p_1v_{1T}$) равно $b(p_2-p_1)$. Далее, если воспользоваться степенями сжимаемости ($\rho=pv/p_0v_0$), являющимися мерой отступления реальных газов от идеальных, то получим:

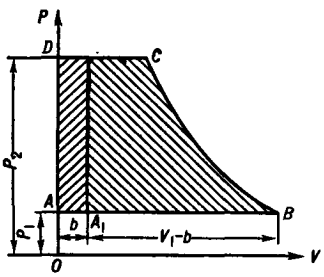


Рис. 3.

$$b(p_2-p_1)=p_0v_0(p_2v_{2T}/p_0v_0-p_1v_{1T}/p_0v_0)=p_0v_0(\rho_2-\rho_1)$$

Для начальных условий можно принять:

$$p_1(v_1-b)\approx p_0v_0\frac{T}{273}=\frac{p_1v_1}{\rho_1}\frac{T}{273}$$

Отсюда ур-ние (5) для определения работы политропич. сжатия 1 *кг* реального газа принимает след. вид:

$$L_{пол}=\frac{p_1v_1}{\rho_1}\frac{T}{273}\frac{m}{m-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}1-\right]+ +p_0v_0(\rho_2-\rho_1)\ кГм/кГ \qquad (7)$$

Из приведенных ур-ний следует, что минимальный расход энергии соответствует изотермич. процессу, по степени приближения к к-рому и оценивается совершенство отдельных конструкций компрессоров. Отношение изотермич. работы сжатия к действительной наз. изотермич. кпд: $\eta_{из}=L_{из}/L_{пол}$. Этот коэфф. зависит от интенсивности охлаждения цилиндров и принятых степеней сжатия; значения его на практике колеблются в пределах 0,65—0,75.

В основу оценки совершенства различных конструкций компрессоров может быть положено также отношение адиабатич. работы сжатия к действительной, наз. адиабатич. кпд: $\eta_{ад}=L_{ад}/L_{пол}$= 0,93—0,97.

Зная $L_{из}$ и $\eta_{из}$ или $L_{ад}$ и $\eta_{ад}$, можно определить мощность компрессора на валу:

$$N_в=\frac{L_{из}}{3600\cdot102\eta_{из}\eta_{мех}}=\frac{L_{ад}}{3600\cdot102\eta_{ад}\eta_{мех}}\ квт$$

где $\eta_{мех}$— механич. кпд ($\eta_{мех}$= 0,85—0,95), учитывающий механич. потери, возникающие от трения поршня о цилиндр, штока в сальниках, ползуна в направляющих, а также вала в головке шатуна и в подшипниках.

Наконец, для определения полного расхода энергии на сжатие газа следует еще учесть кпд двигателя $\eta_д$ и передаточного механизма $\eta_{пер}$

$$N=N_в/\eta_{мех}\eta_д\eta_{пер}\ квт \qquad (8)$$

Работа сжатия реального газа может быть определена и с помощью энтропийных диаграмм. В случае адиабатич. процесса сжатия:

$$AL_{ад}=c_p(T_2-T_1)=i_2-i_1\ ккал/кГ$$

где i_1 и i_2— начальная и конечная энтальпия сжимаемого газа, *ккал/кг*. В T—S диаграмме (рис. 4) начальное состояние газа (p_1, T_1, i_1) характеризуется точкой A, адиабатич. сжатие — прямой AB (S = const), конечное состояние (p_2, T_2, i_2) — точкой B; уд. расход работы определяется как разность $i_2-i_1=\Delta i$. В случае изотермич. сжатия (T_1 = const) уд. расход работы определяется как разность $i_1-i_0=\Delta i$. Полный расход энергии на сжатие газа в компрессорной установке

$$N=\Delta i/860\eta_в\eta_{мех}\eta_д\eta_{пер}\ квт/кГ \qquad (9)$$

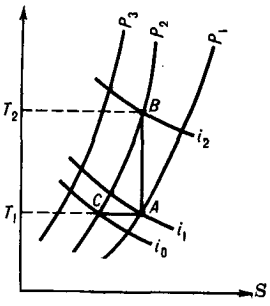


Рис. 4.

При эксплуатации поршневых компрессоров к маслам, применяемым для смазки цилиндров, предъявляют высокие требования (см. *Масла минеральные*). Для смазки воздушных компрессоров надлежит применять только такие масла, к-рые в рабочих условиях способны противостоять окисляющему действию кислорода воздуха. Недопускается смазка маслом компрессоров, применяемых для сжатия и перемещения кислорода, а также для сжатия воздуха св. 250 *атм*.

Для надежной работы компрессора обязательно охлаждение его цилиндров, а также сжатых газов (после каждой ступени).

Поршневые компрессоры применяют преим. для сжатия газов до давлений, превышающих 15—20 *ат*, а также при малой производительности и низкой плотности сжимаемого газа. Недостатки поршневых компрессоров: загрязнение газов смазочными маслами; громоздкость; значительные массы движущихся частей и большие инерционные силы, обусловливающие необходимость в массивных и дорогостоящих фундаментах; неравномерное всасывание и нагнетание газа.

Центробежные компрессоры (турбокомпрессоры). Центробежный компрессор состоит из лопастных колес *1* (рис. 5), помещенных на валу *2*

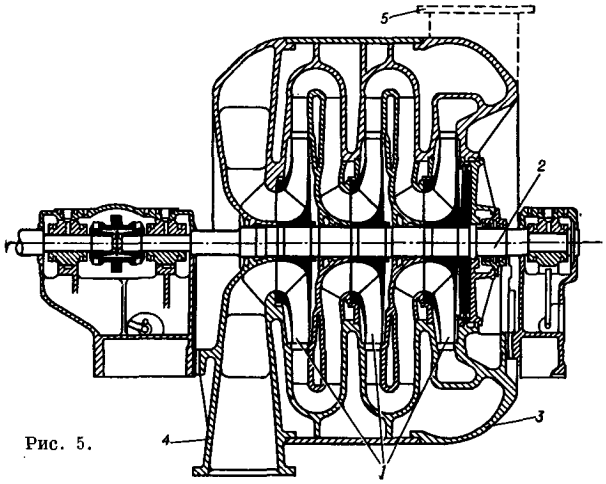


Рис. 5.

внутри улиткообразного корпуса *3*. Газ засасывается вдоль оси корпуса через штуцер *4*, а нагнетается по штуцеру *5*. При вращении рабочего колеса газ под действием центробежной силы поступает в корпус компрессора и оттуда в нагнетательный трубопровод. В центральной части рабочего колеса создается при этом разрежение, обусловливающее непрерывное поступление газа в компрессор по всасывающему трубопроводу. Т. обр., центробежный компрессор (в отличие от поршневого) производит непрерывное всасывание, сжатие и нагнетание газа, не требуя для этого клапанов или др. распределительных органов. Величина напора, или степень сжатия, создаваемая одним лопастным колесом, определяется его окружной скоростью. Наименьшие окружные скорости (<50 *м/сек*) характерны для вентиляторов, а наибольшие (до 300 *м/сек* и выше) — для газодувок и турбокомпрессоров. При степенях сжатия выше 1,25—1,3 сжатие газов производится последовательно в нескольких колесах, расположенных на общем валу. Аналогично поршневым компрессорам с ростом степени сжатия необходимо охлаждать компрессоры.

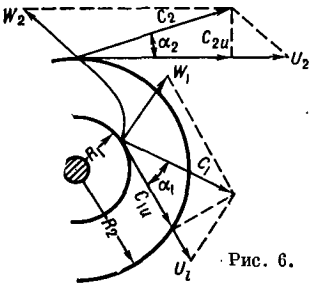


Рис. 6.

Абс. скорость C частицы газа, заключенной между двумя лопатками рабочего колеса, равна геометрич. сумме относительной W и окружной U скоростей (рис. 6). Моменты количества движения секундной массы сжимаемого газа V с плотностью ρ на внутренней R_1 и наружной R_2 поверхностях колеса равны соответственно $\rho V C_{1u} R_1$ и $\rho V C_{2u} R_2$. В случае установившегося течения газа изменение момента количества движения секундной массы газа равно моменту M приложенных сил:

$$M = \rho V (C_{2u} R_2 - C_{1u} R_1)$$

а мощность, переданная секундной массе газа при угловой скорости ω вращения колеса

$$N = M\omega = \rho V (C_{1u} R_2 \omega - C_{1u} R_1 \omega)$$

Если теоретич. напор, полученный газом в рабочем колесе, равен H_T, то:

$$N = \gamma V H_T = \rho V (C_{2u} R_2 \omega - C_{1u} R_1 \omega)$$

Т. к. $\rho = \gamma/g$, $\omega R_2 = U_2$ и $\omega R_1 = U_1$, то

$$H_T = \frac{1}{g}(U_2 C_{2u} - U_1 C_{1u}) = \frac{1}{g}(U_2 C_2 \cos\alpha_2 - U_1 C_1 \cos\alpha_1)$$

Из этого ур-ния следует:

а) Для получения максимального теоретич. напора H_T рабочие колеса должны быть выполнены таким образом, чтобы угол входа α равнялся 90°; тогда

$$H_T = \frac{1}{g} U_2 C_2 \cos\alpha_2$$

б) Теоретич. напор является суммой статич. и динамич. напоров ($H_T = H_c + H_д$); поэтому невыгодно сообщать газу большую скорость на выходе из колеса, ибо переход скорости (кинетич. энергии) в давление (потенциальную энергию) сопровождается значительной потерей энергии.

в) Поскольку в ур-ние для определения теоретич. напора не входит плотность газа γ *кГ/м*³, то создаваемый напор, выраженный в метрах столба сжимаемого газа, не зависит от рода последнего; давление сжатия P_2 поэтому выразится:

$$P_2 = \gamma H_T \ кГ/м^2 = \gamma H_T \cdot 10^{-4} \ кГ/см^2$$

Напор H, создаваемый центробежным компрессором, меньше теоретич. из-за гидравлич. потерь $\eta_г$ и неравномерного распределения скоростей по сечению канала между лопатками $\eta_к$. Поэтому

$$H = \eta_г \eta_к H_T = \frac{\eta_г \eta_к}{g} U_2 C_2 \cos\alpha_2$$

Для рабочих колес с загнутыми назад лопатками $\eta = \eta_г \eta_к = 0{,}5$.

Мощность на валу вентилятора, подающего V *м³/сек* газа и развивающего напор H *мм вод. ст.*, выразится:

$$N = VH/102\eta \ 3\,600 \ квт$$

где η — полный кпд, к-рый при $H \leqslant 400$ *мм вод. ст.* колеблется в пределах 0,5—0,7, а при $H > 400$ *мм вод. ст.* доходит до 0,8.

Зависимость между напором H и производительностью при постоянном числе оборотов центробежного компрессора, выраженная графически (рис. 7), наз. характеристикой центробежного компрессора. Она устанавливается измерением соответствующих значений H и V при постепенном открытии задвижки на нагнетательном трубопроводе. Одновременно фиксируются также потребляемая мощность N и кпд компрессора η. Зависимость H от V при изменении числа оборотов не является однозначной, т. к. напор зависит не только от подачи, но и от сопротивления системы, питаемой компрессором. Однако в тех пределах, в к-рых сопротивление системы изменяется пропорционально

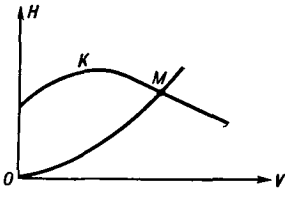


Рис. 7.

квадрату подачи, зависимость H, V и N от числа оборотов n выражается след. соотношениями:

$$V_1/V_2 = \sqrt{H_1/H_2} = \sqrt[3]{N_1/N_2} = n_1/n_2$$

Существенным преимуществом центробежных машин является равномерное всасывание и нагнетание газа, а также отсутствие смазки, вызывающей загрязнение сжимаемого газа маслом. Кроме того, компактность и отсутствие больших движущихся масс со значительными инерционными силами резко снижают расходы, связанные со строительством зданий и фундаментов под компрессоры. Кпд у турбокомпрессоров меньше, чем у поршневых, из-за больших внутренних потерь.

К машинам, в к-рых повышение давления газа достигается преобразованием полученной в них кинетич. энергии, относятся также осевые компрессоры, нашедшие применение в пром-сти для сжатия больших количеств газов при отношении давлений $P_2/P_1 = 6—7$. Существенным их отличием от центробежных компрессоров является направление потока газа, которое в осевых компрессорах параллельно оси вращения, в то время как в центробежных газ в рабочих колесах движется от центра вращения в радиальной плоскости к периферии. У осевых компрессоров (рис. 8) рабочее колесо (ротор) представляет собой втулку с насаженными под углом к ее оси крыльями (лопатками). При вращении колеса (винтовой поверхности) газ будет перемещаться поступательно вдоль оси колеса, участвуя одновременно во вращательном движении колеса. При этом крылья передают вращающий момент от вала к газу, повышая его напор. Кпд осевых компрессоров большой производительности достигает 0,84—0,88. Для привода осевых компрессоров, кроме электрич. двигателей, применяются паровые и газовые турбины.

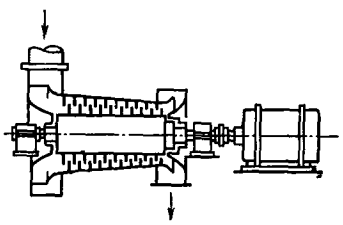


Рис. 8

Ротационные компрессоры (рис. 9) состоят из корпуса *1*, внутри которого на горизонтальном валу вращается эксцентрично расположенный ротор *2*, имеющий продольные пазы; в них вставлены свободно скользящие пластины *3*. При вращении ротора *2* пластины под влиянием центробежной силы выталкиваются из пазов и разделяют пространство между корпусом и ротором на ряд камер, объем к-рых при вращении ротора непрерывно уменьшается по направлению от всасывающего штуцера *4* к нагнетающему *5*. Степень С. г. определяется ходом пластины. Производительность ротационного компрессора V может быть вычислена по ф-ле:

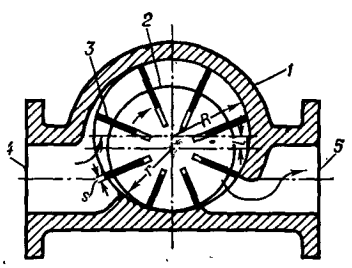


Рис. 9.

$$V = (R - r)\, l\, n\, \frac{2\pi r - \delta z}{60}\, \eta_v \ м^3/сек$$

где R — радиус корпуса; r — радиус ротора; n — число оборотов ротора в минуту; l — длина пластин; δ — толщина пластин; z — число пластин; η_v — коэфф. подачи, учитывающий внутреннюю утечку газа и толщину пластин (обычно он равен 0,8—0,9).

Наряду с приведенной конструкцией применяют также компрессоры с жидкостным кольцом (рис. 10), к-рые состоят из цилиндрич. корпуса *1* с вращающимся внутри него эксцентрично расположенным ротором *2* с небольшим числом жестко закрепленных плоских радиальных лопаток *3*. Корпус компрессора примерно наполовину заполняется жидкостью, к-рая при вращении ротора отбрасывается лопатками к стенкам корпуса, образуя на внутренней его поверхности вращающееся кольцо, касающееся ротора. В результате между лопатками ротора и жидкостным кольцом создаются камеры разного объема (как и внутри ротационного лопастного компрессора). Газ засасывается через штуцер *4* в крышке корпуса и выталкивается через штуцер *5*. Несмотря на то, что эти компрессоры имеют более низкий кпд, чем сухие, они получили широкое применение благодаря простоте их устройства, малому износу, надежности действия и возможности работы на запыленных газах. Рабочей жидкостью часто служит вода; поэтому эти компрессоры получили название водокольцевых.

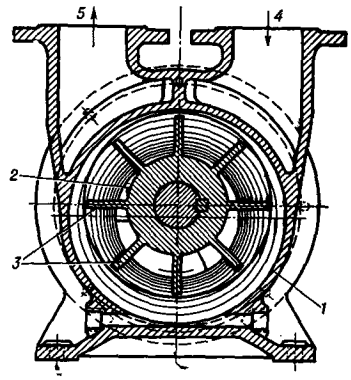


Рис. 10.

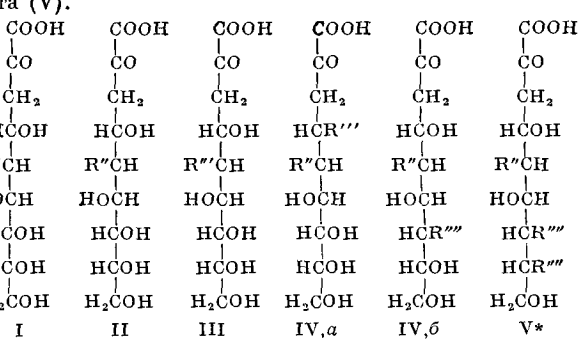
Струйные компрессоры см. *Инжекция*.

Лит.: Страхович К. И. [и др.], Компрессорные машины, М., 1961.

И. И. Гельперин.

СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ — см. *Охлаждение*.

СИАЛОВЫЕ КИСЛОТЫ — групповое название ацильных производных нейраминовой к-ты (I). В зависимости от природы ацилирующих радикалов (обычно ацетил- или гликолил-), их количества и характера связи (N- или O-) различают следующие С. к.: N-ацетилнейраминовая к-та (II), N-гликолилнейраминовая к-та (III), N,O-диацетилнейраминовые к-ты (IV, *а* и *б*) и N-ацетил, O-диацетилнейраминовая к-та (V).



$R' = NH_2$; $R'' = NHCOCH_3$; $R''' = NHCOCH_2OH$; $R'''' = OCOCH_3$.

Чистые С. к. — бесцветные кристаллы, легко растворимы в воде, ограниченно — в метаноле, нерастворимы в эфире; неустойчивы в р-рах кислот и щелочей, при нагревании разрушаются с изменением окраски. С. к.— сильные к-ты, pK 2,6; восстанавливают жидкость Фелинга, при обработке горячим метанолом в присутствии HCl образуется метоксинейраминовая к-та. Нек-рые свойства С. к. приведены в таблице.

* В формуле (V) ацетильная группа связана со вторым или первым (снизу) атомом углерода.

Название к-ты	Т.пл., °С	$[\alpha]_D^{22}$ (в воде), град.	λ макс. *мк*
N-ацетилнейраминовая (II)	185—187 (разл.)	—32 [а]	7,8—8,4
N-гликолилнейраминовая (III)	185—187 (разл.)	—32 [а]	8,3
N,O-диацетилнейраминовая [б] (IV)	134—137 (разл.)	+8 [в]	—
N,O-диацетилнейраминовая [г] (IV)	183—187 (разл.)	—61	7,09

[а] Без мутаротации. [б] Бычья. [в] Через 400 час. минус 17°. [г] Лошадиная.

Биосинтез С. к. в организме животных происходит при участии ряда ферментных систем, выделенных в очищенном виде из ткани печени и подчелюстных желез. Вначале происходит фосфорилирование N-ацилманнозамина под действием фермента киназы N-ацилманнозамина. Фосфорилированный N-ацилманнозамин и фосфоенолпировиноградная к-та являются предшественниками С. к. В присутствии специфич. синтетазы они превращаются в 9-фосфорный эфир С. к., к-рый после отщепления фосфора превращается в соответствующую С. к. Пока установлен лишь синтез N-ацетилнейраминовой и N-гликолилнейраминовой к-т. Как происходит дальнейшее ацилирование и образование других С. к., неизвестно. Ферменты, синтезирующие С. к., не специфичны в отношении характера ацила: N-ацетил- и N-гликолил в одинаковой степени служат субстратами реакции. N-ацетилнейраминовая и N-гликолилнейраминовая к-ты расщепляются при действии альдолазы нейраминовой к-ты на соответствующий N-ацилманнозамин и пировиноградную к-ту. Диацилированные С. к. почти не расщепляются альдолазой. С. к. отщепляются от молекул сложных веществ ферментом *нейраминидазой*. С. к., как правило, в свободном состоянии в природе не встречаются. Они входят в состав молекул таких веществ, как *олигосахариды*, нуклеотидолигосахариды, гликолипиды и гликопротеиды. Гликопротеиды, содержащие большое количество С. к., наз. иногда сиалопротеидами. У бактерий найден также полимер, состоящий из остатков N-ацетилнейраминовой к-ты, т. наз. коломиновая кислота. С. к. содержатся в большом количестве в различных слизистых секретах, входя в состав содержащихся в них сиалопротеидов, в нек-рых белках крови, в ганглиозидах мозга.

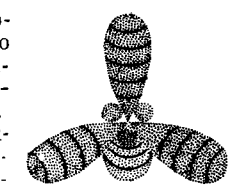
Биологич. роль С. к. пока не выяснена. Отщепление С. к. от гормонов гонадотропина, эритропоэтина приводит к потере их биологич. активности. Отщепление С. к. от специфич. веществ крови M и N лишает последние групповой специфичности. N-ацетилнейраминовая к-та участвует в процессе превращения фибриногена в фибрин. Наличие С. к. в составе мукопротеидов слизистых секретов обусловливает их необходимую вязкость. Участие С. к. в феномене вирусной гемаглютинации и торможение ее сиалопротеидами позволяет предположить, что С. к. могут участвовать в процессе взаимодействия вируса и клетки. Предполагается также, что наличие больших количеств сиалопротеидов в слизи дыхательного и желудочно-кишечного трактов является защитным фактором в борьбе организма с проникающим инфицирующим агентом.

Лит.: Линевич Л. И., Усп. биол. химии, 1962, 4, 193; Gottschalk A., The chemistry and biology of sialic acids and related substances, Camb., 1960, p. 12—35; Jourdian G., Roseman S., Intermediary metabolism of the sialic acids, Ann. N. Y. Acad. Sci., 1963, 106, 202; Warren L., Blacklow B. S., Spearing C. W., Biosynthesis and metabolism of sialic acids, там же, 1963, 106, 191.

И. В. Цветкова.

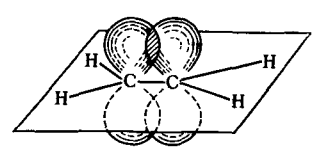
СИГМА-СВЯЗЬ И ПИ-СВЯЗЬ (σ-связь и π-связь) — типы химич. связей, различающиеся по состоянию электронов, участвующих в их образовании (см. *Атом*, *Валентность*). Простейший случай сигма-связи (σ-С.) имеется в молекуле H_2: связь образуется здесь за счет перекрывания *s*-электронов водородных атомов, имеющих антипараллельные спины. В молекуле F_2 σ-С. образуется за счет перекрывания неспаренных электронов, имеющихся у атомов фтора на *p*-орбитах. σ-С. характеризуется наличием у ее электронного облака оси симметрии вдоль линии, соединяющей атомные ядра.

В органических соединениях простые связи между атомами углерода или между углеродом и другими атомами являются σ-С. Атом углерода при этом находится в т. н. первом валентном состоянии, характеризующемся тем, что один из его двух спаренных 2*s*-электронов переходит на свободную *p*-орбиту и у углерода т. о. оказываются 4 неспаренных (валентных) электрона — один 2*s*-электрон и три 2*p*-электрона. В результате взаимодействия между этими электронами (т. н. «гибридизация») образуются одинаковые смешанные sp^3-электронные состояния; облака sp^3-электронов направлены к вершинам тетраэдра (I). При взаимодействии такого sp^3-облака с *s*-электроном водородного атома, с sp^3-облаком другого углеродного атома, с неспаренными *p*-электронами кислорода, азота, галогенов — образуется σ-С.

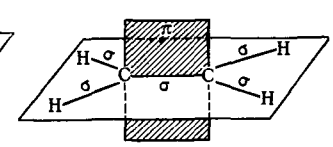


I

Углерод может находиться также в т. н. втором валентном состоянии, для к-рого характерно наличие трех σ-С., лежащих в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и неспаренного *p*-электрона, «гантель» к-рого расположена перпендикулярно к плоскости σ-С. (sp^2-гибридизация). В молекуле этилена и других соединений с двойной связью оба атома, находящиеся в sp^2-состоянии расположены рядом друг с другом: за счет их неспаренных *p*-электронов образуется пи-связь (π-С.), качественно отличающаяся от σ-С. Электронное облако π-С. не имеет шаровой симметрии (II): его плотность максимальна в плоскости, перпендикулярной к плоскости σ-С. молекулы этиленовой группировки (III). Т. о. двойная связь (C=C, C=O и др.) состоит из двух качественно различных типов связи — σ-С. и π-С. Тройная связь (C≡N, C≡C) соответственно состоит из σ-С. и двух π-С., расположенных во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Характерной особенностью π-С. является подвижность ее электронов, способных к легкому смещению под влиянием индукционного и мезомерного эффектов (см. *Мезомерия*, *Сопряжение связей*). σ-С. и π-С. обладают различной прочностью, что следует из сопоставления энергий углерод-углеродных связей различного типа: C — C (т. е. σ-С.) 83,6 *ккал/моль*; C=C 145 *ккал/моль*; C≡C 196 *ккал/моль*. Если считать, что этиленовая связь состоит из энергетически неизменной σ-С. и одной π-С., а ацетиленовая соответственно из σ-С. и двух π-С., то из этих чисел следует, что энергия π-С. между С-атомами равна примерно 50—60 *ккал/моль*.



II



III

Лит.: Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, [2 изд.], М., 1964.

В. М. Потапов.

СИГНАЛЬНЫЕ СОСТАВЫ — пиротехнич. составы (см. *Пиротехника*), к-рыми снаряжают изделия, служащие для подачи сигналов, наблюдаемых с расстояния в несколько километров. Для ночной сигнализации применяют т. н. огневые С. с., горящие цветным пламенем; для дневной сигнализации пользуются С. с., выделяющими при горении цветные дымы. Для получения окрашенного пламени в С. с. вводят соли натрия (желтый огонь), стронция (красный огонь) или бария (зеленый огонь). В современных огневых С. с. окислителями чаще всего являются нитраты вышеназванных металлов (60—70%), горючим, обеспечивающим высокую яркость пламени,— магний (11—18%); в качестве связующих применяют искусственные смолы. Хлорирующей добавкой, необходимой для образования летучих $SrCl_2$ или $BaCl_2$, служат гексахлорбензол, поливинилхлорид и др. хлорсодержащие органич. вещества.

Дымовые С. с. содержат: окислитель (35—40% перхлората или хлората калия), органич. горючее: углеводы и искусственные смолы (20—25%) и термически стойкие органич. красители (40—45%), способные сублимировать. Нек-рые дымовые С. с. содержат только нитроцеллюлозу и органич. краситель. В качестве красителей чаще всего применяют аурамин, жирооранж, родамин, судан красный, метиленовую голубую и др. азо- и аминоантрахиноновые красители.

Сигнальные пиротехнич. изделия широко используют на транспорте (водном, железнодорожном, воздушном) и при произ-ве фейерверков.

Лит.: Шидловский А. А., Основы пиротехники, 3 изд., М., 1964; Ellern H., Modern pyrotechnics, N. Y., 1961; Ullmann, 3 Aufl., Bd 14, Münch.—B., 1963, S. 490—505. *А. А. Шидловский.*

СИДЕРОФИЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ — см. *Геохимическая классификация элементов.*

СИДНОНЫ [оксадиазол-(1,2,3)-оны-5-] — пятичленные гетероциклич. соединения. Их относят к группе т. наз. мезоионных соединений, к-рые нельзя удовлетворительно изобразить с помощью ковалентных структурных формул. Для изображения С. обычно используют схематич. формулу, напр.:

С. получают нитрозированием N-замещенных глицинов с последующим замыканием N-нитрозоглицинов под действием уксусного ангидрида:

$$R-NHCHR'-COOH \longrightarrow R-N(N=O)CHR'COOH \longrightarrow C.$$

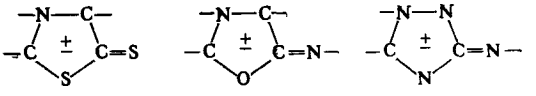
Циклизующими агентами могут быть также: трифторуксусный ангидрид, карбодиимиды, хлорангидриды карбоновых и арилсульфоновых к-т.

Известны С. с углеводородными и гетероциклич. заместителями в положениях 3 и 4, однако большинство С. имеет в положении 4 атом водорода. Синтезированы также бициклич. С. и бис-3- и бис-4-сидноны. Первым членом ряда является 3-метилсиднон (соединений с R-H не существует), т. кип. 140—142°/0,2 *мм*, т. пл. 36°; хорошо растворим в воде, спирте, ацетоне, хлороформе, нерастворим в эфире.

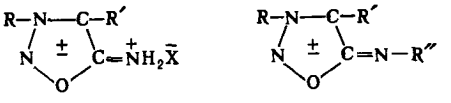
С. обладают значительным дипольным моментом, к-рый в зависимости от заместителей меняется в пределах от 4,6 до 7,15*D*. С. термически устойчивые соединения; нек-рые из них проявляют фотохромные свойства. С.— весьма реакционноспособные соединения. Наиболее характерны для них реакции, приводящие к раскрытию кольца. При нагревании со щелочами С. превращаются в исходные N-нитрозоглицины. Нагревание с минеральными к-тами приводит к расщеплению цикла и образованию соответствующих монозамещенных гидразинов. Этот метод приобрел препаративное значение для получения малодоступных другими способами производных гидразина (напр., алкилгидразинов). Кислотным расщеплением 3-фенилизопропилсиднона получен хлоргидрат 3-фенилизопропилгидразина — антидепрессивный препарат фенизин.

Раскрытие гетероциклич. кольца С. происходит также под действием различных восстановителей и окислителей. При нагревании с алкенами и алкинами С. претерпевают расщепление кольца, превращаясь в производные пиразолов и пиразолинов. Монозамещенные С. (R′=H) активно вступают в реакции электрофильного замещения — сульфирования, нитрования галогенирования, ацилирования и дейтерообмена.

Металлоорганич. синтезом из 4-бромпроизводных С. получены соответствующие сиднонкарбоновые-4 к-ты и их производные. 4-Амино- и 4-оксипроизводные С. неизвестны. С. являются наиболее изученными соединениями среди других т. наз. мезоионных пятичленных гетероциклов с экзоциклич. группой (O, S или N). Известны подобные соединения и в ряду тиазола, оксазола, триазола и др., напр.:



Наиболее близки к С. их азотистые (по экзоциклич. группе) аналоги — сиднонимины, к-рые известны в виде солей или экзоциклич. производных:



Последние по свойствам напоминают С., в то время как в солях сиднониминов гетероциклич. кольцо значительно менее устойчиво, чем в С.

Лит.: Stewart F. H. C., Chem. Revs, 1964, 64, № 2, 129; Яшунский В. Г., Васильева В. Ф., ДАН СССР, 1960, 130, № 2, 350; Яшунский В. Г. [и др.], Ж. общ. химии, 1961, 31, вып. 5, 1501; Baker W., Ollis W. D., Quart. Revs, 1957, 11, № 1, 15. *В. Г. Яшунский.*

СИККАТИВЫ — катализаторы, ускоряющие «высыхание» масел; по химич. составу представляют собой гл. обр. соли различных металлов (марганца, свинца, кобальта) жирных (линолеаты, тунгаты и др.), смоляных (резинаты) и нафтеновых (нафтенаты) к-т. Поглощение кислорода, обусловливающее высыхание масла (см. *Масла высыхающие*), с добавками С. происходит гораздо быстрее, чем в их отсутствие.

Все С. легко и без остатка растворяются при нагревании до 120—150° в высыхающих маслах; кроме того, они растворимы в летучих органич. растворителях, напр. в скипидаре, бензине и др., что позволяет вводить их в виде р-ров. Активность С. зависит гл. обр. от того, ион какого металла входит в его состав и в какой концентрации. Для каждого С. существует оптимум концентрации, при к-рой он оказывает наилучшее воздействие на скорость высыхания масла при высоком качестве образующейся пленки. В практике часто применяют комбинированные С., в составе к-рых содержатся ионы двух или более металлов, а также смеси различных С.

С. получают двумя способами: плавлением и осаждением. Первый метод проще, но дает менее однородные и сильно окрашенные С., содержащие относительно большое количество примесей. Плавленые резинаты — обычно хрупкие блестящие и прозрачные в тонком слое продукты; осажденные резинаты — рыхлые порошки; линолеаты — мягкие, тягучие, немного липкие массы или пасты. Плавленые резинаты получают действием расплавленной канифоли на окислы или соли металлов; при этом *абиетиновая кислота* канифоли образует с металлом смолянокислую соль (ре-

зинат). Осажденные С. готовят в две стадии: омыляют смолу, нафтеновые к-ты или масло; полученный водный р-р мыла осаждают р-ром соли, содержащей ион того металла, к-рый должен входить в С.

Резинаты дешевле линолеатов, легче растворяются и меньше изменяются при хранении. Осажденные резинаты, в отличие от плавленых, растворяются в масле даже без нагревания или при слабом нагревании. Недостатком их является присутствие свободной канифоли. Линолеаты дают более гибкую, эластичную и прочную пленку, поэтому идут на изготовление лаков для кожи, изоляционных лаков, а также лаков, к-рые в дальнейшем подвергаются шлифовке (автомобильных и др.). Они хорошо выдерживают повышенную темп-ру. Недостатком линолеатов, в особенности плавленых, является их нестойкость, т. е. склонность к выделению из р-ров вследствие полимеризации и других причин.

С. применяют в составе масляных красок, лаков и др. материалов.

Лит.: Киселев В. С., Олифа и лаки, 3 изд., М.—Л., 1940; Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955.

СИЛАНЫ — см. *Кремневодороды.*

СИЛИКАГЕЛЬ — высушенный гель ангидрида кремневой к-ты SiO_2. С. получают приливанием к р-ру силиката натрия р-ра кислоты, обычно соляной или серной:

$$Na_2SiO_3+2HCl=2NaCl+H_2SiO_3;\quad H_2SiO_3=SiO_2+H_2O$$

С. можно получить и другими путями, напр. в результате реакции гидролиза четырехфтористого кремния: $SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF$. После застудневания смеси гель разламывают на куски, многократно отмывают водой от избытка кислоты, сушат, дробят, рассеивают по фракциям, прокаливают для удаления следов влаги и хранят в герметич. таре. Готовый технический С. представляет собой твердые хрупкие полупрозрачные или меловидные зерна белого или желтоватого (до коричневого) цвета. С. можно получать и в виде шарообразных гранул, для чего смешанные реагенты пропускают каплями через слой горячего масла; при этом происходит застудневание смеси.

С.— *сорбент* с высокоразвитой капиллярной структурой, обусловленной тем, что скелет геля состоит из мельчайших (ок. 100 Å) шарообразных частиц двуокиси кремния. Характер структуры зависит от режима приготовления; различают мелкопористые и крупнопористые силикагели. С. марок КСМ, ШСМ, МСМ и АСМ являются мелкопористыми; КСК, ШСК, МСК и АСК — крупнопористыми. С. является гидрофильным сорбентом и применяется гл. обр. для поглощения водяных паров, конденсирующихся в его капиллярах (см. *Капиллярная конденсация*). С. поглощает также пары органич. жидкостей — спирта, ацетона, бензола и др. и находит применение в процессах рекуперации летучих растворителей. С. пользуются для адсорбционной очистки органич. жидкостей — масел, жиров, бензина и керосина, в хроматографии. Крупнопористый С. может служить *носителем* для многих катализаторов (Pt, Ni и др.).

Лит.: Дубинин М. М., Чмутов К. В., Физико-химические основы противогазового дела, М., 1939; Думанский А. В., Учение о коллоидах, 3 изд., М.—Л., 1948; Химические товары. Справочник, под общ. ред. И. Г. Молоткова, ч. 1, 2 изд., М., 1959; Кольцов С. И., Алесковский В. Б., Силикагель, его строение и химические свойства, Л. 1963.

К. В. Чмутов.

СИЛИКАЛЬЦИТ — см. *Силикатные автоклавные материалы.*

СИЛИКАТНЫЕ АВТОКЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (силикатобетонные материалы) — строительные материалы, получаемые из извести, кварцевого песка, тонкомолотых кремнеземистых добавок (песка, суглинка и др.) и воды обработкой формуемых из них изделий в автоклавах в атмосфере насыщенного пара при темп-ре не ниже 175° и давлении не менее 8 *ати*. С. а. м. делятся на плотные и ячеистые, армированные и неармированные; выпускают в виде панелей, блоков, кирпичей и др. изделий. Нек-рые свойства С. а. м. приведены в таблице.

Вид С. а. м.	Прочность при сжатии, *кг/см²*	Объемный вес, *кг/м³*
Плотные		
конструктивные	150—600	1800—2300
Ячеистые		
теплоизоляционные	10—25	до 500
конструктивно-теплоизоляционные	25—75	500—850
конструктивные	75—150	более 850

Плотные изделия выдерживают более 50 циклов переменного замораживания и оттаивания, ячеистые 10—20.

В произ-ве С. а. м. применяют негашеную известь и частично гашеную известь (кипелочный способ) или известь, гашеную в пушонку (гидратный способ). Кварцевый песок может быть немолотым, в виде смеси немолотого и тонкомолотого, или грубомолотым. Песок размалывают таким образом, чтобы получить нужное количество тонкодисперсного кремнезема (для увеличения количества цементирующего вещества), улучшить гранулометрич. состав песка (с целью повышения плотности) и увеличить поверхность песчинок (для усиления сцепления с цементирующим веществом). Известь и песок размалывают совместно или раздельно в трубной шаровой мельнице или дезинтеграторе. Изделия, полученные при совместном грубом помоле в дезинтеграторе всего песка и предварительно гашеной извести, называют силикальцитными. С. а. м. формуют вибрированием, прессованием, центрифугированием, литьем и др. способами.

При произ-ве ячеистого С. а. м. в состав известково-песчаной массы вводят пено- или газообразователь с целью получения пеносиликата или газосиликата.

При гидротермальном твердении в автоклавах между известью и кремнеземом песка происходит взаимодействие с образованием гидросиликатов кальция различного состава (отношение $CaO:SiO_2$ от 0,5 до 2), что и обусловливает прочность, долговечность и др. свойства С. а. м. В плотных изделиях вначале возникает гидросиликат $2CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$ (мод. А), к-рый затем переходит в $CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$ (мод. В) и тоберморит $4CaO\cdot 5SiO_2\cdot 5H_2O$. В изделиях, твердеющих при более высокой темп-ре или более длительное время, появляется ксонотлит $6CaO\cdot 6SiO_2\cdot H_2O$. В ячеистых изделиях превращения протекают быстрее и конечным продуктом может явиться также и гиролит $4CaO\cdot 6SiO_2\cdot 5H_2O$. Менее основные гидросиликаты кальция обладают большей прочностью. Они образуются, когда $Ca(OH)_2$ в основном уже прореагировал. Более основные гидросиликаты присутствуют в материале при наличии непрореагировавшей извести. Образование гидросиликатов можно ускорить увеличением дисперсности извести и песка, повышением темп-ры гидротермальной обработки и введением в состав известково-песчаной массы гидратов окисей калия и натрия, их сернокислых, углекислых и хлористых соединений, силиката натрия и др.

С. а. м. отличаются от бетонных и железобетонных изделий на основе цемента меньшим расходом вяжущего, использованием местных широко распространенных заполнителей и меньшей стоимостью, но для произ-ва С. а. м. требуются автоклавы, тогда как цементные изделия твердеют в пропарочных камерах или в естественных условиях при обычной темп-ре. С. а. м. применяют для строительства различных зданий наряду с обычными бетонными и железобетонными изделиями.

Не рекомендуется лишь применять С. а. м. для фундаментов, находящихся в грунтовых и сточных водах, содержащих растворенный углекислый газ, т. к. последний разрушает их, образуя кислый углекислый кальций.

Лит.: Гулинова Л. Г., Корнилович Ю. Е., Скатынский В. И., Технология автоклавных строительных материалов, Киев, 1958; Бутт Ю. М., Технология цемента и других вяжущих материалов, 4 изд., М., 1964.

Ю. М. Бутт.

СИЛИКАТЫ — солеобразные химич. соединения, содержащие кремнезем SiO_2, играющий кислотную роль. Природные С. — важнейший класс *минералов*. С. отличаются весьма разнообразным составом. Так, в природных С. наряду с Si^{4+} содержится 1, 2, 3 и более катионов: Ti^{4+}, Zr^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, B^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Be^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Li^{+} и др. В составе С. могут быть добавочные (не связанные с Si^{4+}) анионы: O^{2-}, OH^{-}, F^{-}, Cl^{-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др. Вода в С. может содержаться как в виде ионов OH^{-}, входящих в решетку (конституционная вода), так и в виде молекул H_2O (кристаллизационная вода) — в минералах группы цеолитов.

Свойства С. определяются как их составом и родом сил, действующих между ионами, так и строением кристаллич. решеток, их дефектностью. Плотность С. колеблется от 2 до 4, иногда выше. С. обладают различной окраской, обусловленной наличием окрашенных катионов — Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} и др., а также углерода. В тонких слоях С. прозрачны, часто они имеют стеклянный блеск. Твердость их колеблется от 1 (тальк, каолинит), чаще же до 6—7 в среднем (муллит, силлиманит, форстерит). При нагревании С. либо плавятся — конгруентно или инконгруентно, либо разлагаются в твердом состоянии, иногда с выделением летучих компонентов. Темп-ры плавления колеблются от небольших, напр. 874° ($Na_2O \cdot 2SiO_2$), 770° ($K_2O \cdot 4SiO_2$), до, напр., 2130° ($2CaO \cdot SiO_2$), 1890° ($2MgO \cdot SiO_2$).

Решение вопроса о конституции С. было достигнуто на основании *рентгеноструктурного анализа*. Эти работы, охватившие гл. обр. С. с мелкими катионами, особенно Mg^{2+}, Fe^{2+} и Al^{3+}, за рубежом были выполнены (начиная с 1926) В. Л. Брэггом, Л. Полингом и Ф. Махачки и др. Начиная с 1952, преимущественно в СССР Н. В. Беловым, была развита кристаллохимия С. с крупными катионами (особенно Na^{+},

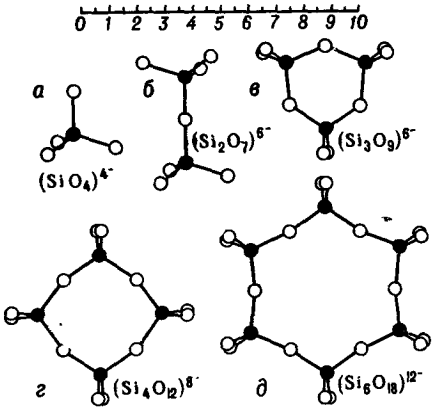


Рис. 1. Островной тетраэдр и сложные конечные группы из тетраэдров $[SiO_4]$.

Ca^{2+} и редкоземельных элементов) в отсутствии или при наличии одновременно более мелких катионов.

В основе строения С. с мелкими катионами лежит тетраэдрич. ортогруппа $[SiO_4]^{4-}$ (см. рис. 1,*а*) с Si^{4+} в центре и $4O^{2-}$ в вершинах тетраэдра с ребрами длиной ~2,6Å. Полиэдры из катионов (кроме Si^{4+}) в центре и ионами O^{2-} в вершинах соизмеримы по величине ребер с тетраэдрами $[SiO_4]$ (рис. 2). Тетраэдры в С. могут соединяться через общие кислородные вершины в кремнекислородные комплексы. Каждые два соседних тетраэдра имеют одну общую вершину. С уменьшением атомного отношения O/Si в составе С. число тетраэдров в комплексе растет (см. таблицу). При O/Si≥4 они непосредственно друг с другом не соединяются (рис. 1,*а*, группа А), при O/Si=3 они образуют замкнутые шестерные кольца из 3, 4 или 6 тетраэдров (рис. 1, *в*, *г*, *д*, группа Б, б) либо цепочки (рис. 3, *а*, *в*, *д*, группа В, а). При O/Si=

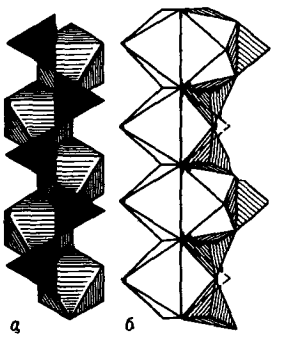


Рис. 2. Взаимосвязь метасиликатных цепочек $[SiO_3]\infty$ и лент из октаэдров вокруг основных катионов: *а* — в пироксенах; тетраэдры $[SiO_4]$ — черные треугольники, октаэдры мелких катионов заштрихованы; *б* — в пироксеноидах; тетраэдры $[SiO_4]$ и диортогруппы заштрихованы, октаэдры крупных катионов оставлены белыми.

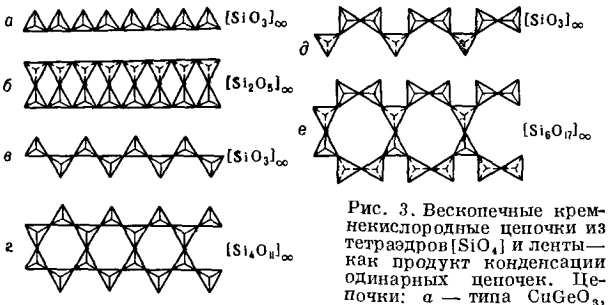


Рис. 3. Бесконечные кремнекислородные цепочки из тетраэдров $[SiO_4]$ и ленты — как продукт конденсации одинарных цепочек. Цепочки: *а* — типа $CuGeO_3$, *в* — пироксеновая, *д* — пироксеноидная; ленты: *б* — силлиманитная, *г* — амфиболовая, *е* — ксонотлитовая.

=2,5 из тетраэдров возникают слои, сетки или листы (рис. 4, 5, группа В, в). Если O/Si=2, то образуются

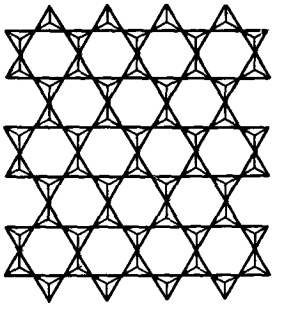


Рис. 4.

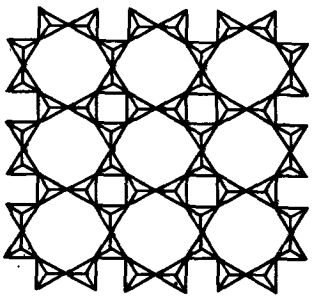


Рис. 5.

Рис. 4. Плоская кремнекислородная сетка с шестерными кольцами из тетраэдров $[SiO_4]$, продукт конденсации пироксеновых цепочек (*в*) через амфиболовые ленты (*г*), рис. 3.

Рис. 5. Продукт конденсации пироксеноидных цепочек через ксонотлитовые ленты в идеальную апофиллитовую сетку.

трехмерные радикалы — вязаные или каркасные структуры (напр., рис. 6, группа Г).

Тетраэдры $[SiO_4]$ или комплексы из них, в которых имеются ионы O^{2-} с ненасыщенными зарядами, соединяются друг с другом через основные катионы.

Катион Al^{3+} может располагаться между 4 кислородами в тетраэдре $[AlO_4]$ и тогда играет кислотную роль (алюмосиликаты), либо между 6 кислородами в октаэдре $[AlO_6]$ и тогда играет роль основания (С. алюминия). Лишь изредка образуются группы $[AlO_5]$. Тетраэдры $[AlO_4]$ чаще возникают в присутствии щелочей (напр., в полевых шпатах) и совместно с $[SiO_4]$ образуют общие алюмокремнийкислородные комплексы.

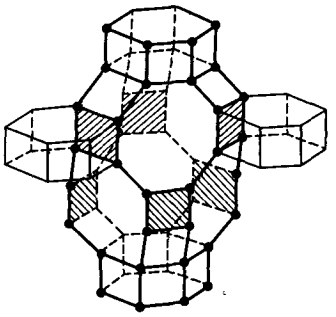


Рис. 6. Кремнекислородный каркас в структуре ромбоэдрич. шабазита. Показаны лишь Si-ионы в центрах тетраэдров, сцепляющихся в двухэтажные шестерные кольца — призмы. Штрихованные квадраты — места примыкания гексагональных призм к обширной центральной полости. Большие восьмерные кольца — окна, соединяющие соседние полости, обеспечивают прохождение и абсорбцию крупных молекул с диаметром до ~5Å.

В боросиликатах B^{3+} занимает в тетраэдрах положение, сходное с Al^{3+} в алюмосиликатах.

У С. с крупными катионами структурной единицей часто служат и диортогруппы $[Si_2O_7]$ из двух тетраэдров (рис. 1, *б*, группа Б, а). Однако, кроме кремнекислородных радикалов, существенную часть структуры здесь составляют кислородные полиэдры (октаэдры и др.) с крупными катионами (Na^+, Ca^{2+}, редкоземельные), обычно образующие бесконечные колонки. Октаэдры здесь растягиваются группами $[Si_2O_7]$ (см. рис. 2,*б*), соизмеримыми по величине с первыми.

Формулы С. составляются из элементов по возрастающей валентности до Si и завершаются кислородом, напр. для калиевого полевого шпата $KAlSi_3O_8$, либо из окислов в той же последовательности элементов, напр. для полевого шпата $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. В структурных формулах С. состав радикалов обозначается прямыми скобками, а катионы, соединяющие радикалы, пишутся перед последними в порядке роста валентности. Группы OH^-, если они соединены непосредственно с Si^{4+}, могут быть внутри прямых скобок либо, в противном случае, вне последних. Дополнительные элементы и молекулы H_2O располагаются вне этих скобок. Изоморфно замещающие друг друга катионы размещаются в последовательности уменьшающегося их содержания в круглых скобках. В таблице представлена классификация кремнекислородных и алюмокремнекислородных радикалов в С.

Для С. группы А обычно характерны высокие темп-ры плавления, значительная плотность (более 3,2) и часто — интенсивная окраска. Ортосиликаты щелочных земель кислотонеустойчивы. С. группы Б с кольцевыми радикалами по своим свойствам занимают промежуточное место между С. с трехмерными радикалами и орто-, диортосиликатами. К цепочечным С. группы В принадлежат породообразующие минералы (напр., пироксены, энстатит, диопсид), характеризующиеся спайностью по призме, призматич. габитусом и относительно невысокой темп-рой плавления. С. с ленточными радикалами, конденсированными из двух цепочек через общие кислородные вершины, содержат ионы OH^-, иногда F^- и O^{2-}, дополняющие состав до метасиликатов. Эти С. включают важные породообразующие минералы — амфиболы, а также силлиманит, в к-ром половина тетраэдров содержит Al^{3+} вместо Si^{4+}, что и обусловливает высокую огнеупорность этого С.

Классификация радикалов из орто- и диортогрупп в силикатах

Радикалы	Примеры структур
А. Независимые тетраэдры (ортогруппы) $[SiO_4]^{4-}$, рис. 1, *а*.	Ортосиликаты ($O/Si \geqslant 4$): группа оливина $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$
Б. Сложные конечные группы:	
а) два тетраэдра (диортогруппа) $[Si_2O_7]^{6-}$, рис. 1, *б*	гидрат трехкальциевого силиката $Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$
б) одноэтажные кольца из тетраэдров: трех — $[Si_3O_9]^{6-}$ четырех — $[Si_4O_{12}]^{8-}$ и шести — $[Si_6O_{18}]^{12-}$, рис. 1 *в*, *г* и *д*	бенитоит $BaTi[Si_3O_9]$ бастит $Ba_4(Ti, Nb)ClO_{16}[Si_4O_{12}]$ ловозерит $Na_2Zr[Si_6O_{12}(OH)_6]$
в) двухэтажные кольца из 3 и 6 групп $[Si_2O_7]$	эльпидит $Na_2Zr[Si_6O_{15}]$, в молекулярных ситах, милларит $K(Be_2Al)Ca_2[Si_{12}O_{30}]$
В. Бесконечные одномерные или двухмерные радикалы:	
а) цепочки (общая ф-ла $[SiO_3]^{2-}_{\infty}$) различных типов, рис. 3, *а*, *в*, *д* и др.	метасиликаты ($O/Si=3$): пироксены: энстатит $Mg_2[Si_2O_6]$ пироксеноид: волластонит — $Ca_3[Si_3O_9]$
б) ленты из цепочек, рис. 3, *б*, *г* и др.	амфиболовая — тремолит $(Mg, Fe)_7(OH)_2[Si_8O_{22}]$ ксонотлитовая — ксонотлит $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$ силлиманитовая — силлиманит $Al[AlSiO_5]$
в) Двухмерные слои:	
1) из 6-угольных колец $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty,\infty}$, рис. 4	мусковит $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ каолинит $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$
2) из 4-угольных и 8-угольных колец $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty,\infty}$, рис. 5	апофиллит $KCa_4[Si_8O_{20}]F_8 \cdot H_2O$
3) тоберморитовые $[Si_{12}O_{31}]^{14-}_{\infty,\infty}$ на основе ксонотлитовых лент и др.	слюдоподобные тоберморитовые $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6$
Г. Бесконечные трехмерные радикалы из $[SiO_4]^{4-}$ или $[Si_2O_7]^{6-}$ — $[SiO_2]_{\infty,\infty,\infty}$, в том числе со значительным замещением Si на Al — $[(Si, Al)O_2]_{\infty,\infty,\infty}$	
а) с замкнутыми шестерными кольцами	α- и β-тридимит SiO_2, нефелин $Na[AlSiO_4]$
б) то же с незамкнутыми	α- и β-кварц SiO_2 ~ β-эвкриптит $Li[AlSiO_4]$
в) кубические и псевдокубические каркасы	α- и β-кристобалит SiO_2
г) каркасные алюмосиликаты с восьмерными и тетрагональными кольцами	полевые шпаты и их твердые растворы $(K, Na)[AlSi_3O_8]$
д) каркасные алюмосиликаты в виде «фонарей» с центральной полостью, окруженной вязью, чаще из 24 тетраэдров $[(Si,Al)O_4]$, образующих различные кольца, в том числе и двухэтажные	цеолиты, молекулярные сита: гидросодалит $Na_6[Al_6Si_6O_{24}]2NaOH \cdot nH_2O$, фошазит $Na_6Ca_2[Al_{10}Si_{14}O_{48}] \cdot 30H_2O$, ромбоэдрич. шабазит $Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot 12H_2O$ (рис. 6)

К С. со слоистыми (сетки, листы) радикалами, образованными путем конденсации цепочечных радикалов и лент, относятся пластинчатые С. групп талька, серпентинита, слюд и фторослюд, каолинита, хлорита, слюдоподобного тоберморита и др. Сравнительно часто Si^{4+} (иногда наполовину) замещен Al^{3+}. Как

правило, присутствуют добавочные ионы OH^-, F^-, молекулы H_2O. Типичными являются весьма низкая твердость, совершенная спайность, пластинчатый, псевдогексагональный габитус.

Группа Г. охватывает С. с вязаными или каркасными структурами: модификации чистого кристаллич. SiO_2, каркасные алюмосиликаты с замещением значительной части Si^{4+} на Al^{3+} и содержащие крупные катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+}). Сюда относятся нефелин, лейцит, щелочные полевые шпаты и их твердые р-ры, плагиоклазы, цеолиты — природные и искусственные (молекулярные сита), С. с добавочными анионами, напр. содалит, канкринит и др. Эти С. характеризуются небольшой плотностью и твердостью, светлой окраской, невысокой темп-рой плавления.

Важным фактором структуры С. являются координационные числа катионов, растущие с укрупнением катионов. У катионов могут быть от одного (немногие малые катионы с большим зарядом, напр. Si^{4+}) до трех координационных чисел, напр.: B^{3+}—3 и 4; Be^{2+}—4; Si^{4+}—4; Al^{3+}—4, 5 и 6; Ti^{4+}—6; Fe^{3+}—4 и 6; Fe^{2+}—4, 6 и 8; Zr^{4+}—6 и 8; Na^+—6 и 8; Ca^{2+}—6, 7 и 8; Ba^{2+}—6 и 12. Величина координационных чисел определяется отношением величин ионных радиусов катиона и аниона, типом катиона (размером его поляризационного действия), темп-рой, давлением, кислотностью или щелочностью среды при кристаллизации. Присутствие в С. групп $[AlO_6]$ и $[ZrO_8]$ резко повышает, а групп $[AlO_4]$ — понижает кислотоустойчивость. С ростом координационного числа растет показатель преломления и плотность С.

Среди С. широко распространено образование твердых р-ров ограниченной и неограниченной смешиваемости как результата замещений катионов решетки другими катионами (преим. в том же числе), занимающими сходные места в упаковке из крупных ионов O^{2-} (также OH^-, F^-). При этом должно соблюдаться электростатич. правило валентности путем сохранения равенства сумм валентностей взаимно замещающих друг друга катионов, напр.: $Na^+ + Si^{4+} \rightleftarrows Ca^{2+} - Al^{3+}$ в плагиоклазах; $K^+ \rightleftarrows Na^+$ — в калий-натриевых полевых шпатах; $Si^{4+} + Mg^{2+} \rightleftarrows 2Al^{3+}$ — в пироксенах и амфиболах; $Ca^{2+} + Mg^{2+} \rightleftarrows Na^+ + Al^{3+}$ — в амфиболах; $Si^{4+} \rightleftarrows Na^+ + Al^{3+}$ — в нефелине; $Mg^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$ — в оливинах. Замещения одних катионов на другие, но с более высокой валентностью приводят к возникновению катионных вакансий, а замещения на катионы с меньшей валентностью — к возникновению анионных вакансий. Вакансии, искажения в решетках от различий ионных радиусов взаимно замещаемых катионов, расположение части последних в междуузлиях решеток, дислокации представляют собой дефекты решеток С., изменяющие скорость диффузии в С. и могущие поэтому ускорять химич. реакции, спекаемость С. и др. процессы.

С. часто показывают монотропный и энантиотропный полиморфизм с наличием двух (напр., энстатит и клиноэнстатит), трех (напр., минералы группы силлиманита — силлиманит, кианит, андалузит) и более (напр., у ортосиликата кальция и кристаллич. кремнезема) полиморфных форм. В нек-рых случаях каждая из полиморфных форм С. образует с другими С. свой ряд твердых р-ров. Из свойств С. наиболее важны: способность к фазовым превращениям и химич. реакциям (в т. ч. в твердом состоянии и при облучении), к рекристаллизации и спеканию физико-механич. свойства при обычных и высоких темп-рах, теплофизич., диэлектрич. свойства и др. Большое значение имеют коллоидно-химич. и реологич. свойства водных суспензий дисперсных С. (глины, каолин), способность к ионному обмену.

С. вместе с кварцем существенно преобладают среди минералов земной коры, в к-рой в среднем содержится 60% SiO_2 и 15% Al_2O_3. В осадочных породах содержится 77% глин и сланцев и 5,9% песчаников. Наиболее часто С. возникают при кристаллизации магм, а также путем метаморфич. и метасоматич. процессов, реже при выделении из гидротермальных р-ров. Понижение темп-ры способствует возникновению гидратных С. При понижении темп-ры и концентрации щелочей, повышении давления образуются преим. С. алюминия, а при противоположном изменении параметров — алюмосиликаты. С. склонны к разложению природными агентами. Выветривание С. ведет к выщелачиванию основных окислов, выделению (а частично и выщелачиванию) кремнезема. Алюмосиликаты (напр., полевые шпаты), присоединяя воду, образуют обычно дисперсные гидраты С. алюминия (глины, каолины). Циркон, дистен, турмалин, гранаты — наиболее устойчивые к выветриванию С.

Природные С. находят широкое применение. а) Силикатные горные породы и С. применяют в технологич. процессах, использующих обжиг, плавку материала, часто с другими компонентами; таковы производство цемента (глины, мергели), шамота (глины, каолины), глазурей, стекол (полевые шпаты, пегматиты, нефелины и другие щелочные, в т. ч. литиевые алюмосиликаты, циркон), каменного литья (диабазы, базальт), электроплавленных огнеупоров (каолины, глинозем, циркон). Вспучивающиеся в обжиге С. (вермикулиты, перлиты, ряд глин) служат для получения легковесных и термоизоляционных порошков и заполнителей; С. и силикатные породы, служащие для получения оформленного полуфабриката, подвергаемого затем высокотемпературной обработке, используются при произ-ве алюмосиликатных и цирконовых огнеупоров, керамич. изделий (глины, каолины, силлиманитные минералы, циркон), форстеритовых огнеупоров (дуниты, оливиниты, тальк, асбестовые отходы, талькомагнезиты), в производстве фарфора, полуфарфора, литиевой керамики (глины, каолины, полевые шпаты, пегматиты и другие щелочные алюмосиликаты, в т. ч. литиевые), стеатитовых изоляторов (тальк) и др.

б) Группа С. используется без обжига или с применением гидротермальной обработки в следующих областях техники: в электроизоляционном производстве (слюды), при изготовлении термоизоляционных и кислотостойких изделий (асбест), строительных материалов и труб (асбоцемент), в качестве поглотителей для очистки масел (бентонитовые глины), для смягчения жестких вод (цеолиты, особенно искусственные), как наполнители при производстве бумаги, резины (каолины, белая сажа, тонкомолотый тальк), в производстве парфюмерии, красок, мягких карандашей, для беления хлопка (тальковый порошок), при изготовлении огнеупорных плит и кирпичей (тальковый камень), абразивов (твердые С. алюминия — гранаты и др.) и в качестве драгоценных камней (изумруд, топаз, цветные турмалины, голубые аквамарины и др.).

в) Силикатные горные породы применяют непосредственно как естественные строительные материалы (граниты, гнейсы и др.).

г) Силикатные руды и минералы используют для добычи металлов, их окислов и солей: лепидолит, сподумен (для извлечения Li), поллуцит (для извлечения Cs), берилл (источник получения Be), ревдинскит, гарниерит и иные гидросиликаты, содержащие никель (для получения Ni), циркон (для получения Zr) и др.

Наряду с природными большое значение приобрели искусственные С., получаемые как с научными целями, и особенно для технич. целей. Искусственно получены почти все находящиеся в природе С., а также большое число не встречающихся или встречающихся весьма редко. Синтетич. С. более однородны по составу и строению и поэтому наиболее удобны для

изучения их свойств. Особенно велико значение таких С. и различных силикатных материалов, как, напр., *стекло*, *цемент*, *керамика*, *глазури*, *эмали*, *огнеупорные материалы* и др.

Лит.: Вернадский В. И., Курбатов С. М., Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 4 изд., Л.—М., 1937; Работы по структуре силикатов Ф. Махачки, В. Л. Брэгга [и др.], Л., 1937 (Основные идеи геохимии, вып. 3); Августиник А. И., Физическая химия силикатов, Л.—М., 1947; Соболев В., Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949; Куколев Г. В., Химия кремния и физическая химия силикатов, М., 1951; Велянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В., Петрография технического камня, М., 1952; Велянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А., Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1954; Вотвинкин О. К., Физическая химия силикатов, 2 изд., М., 1955; Евстропьев К. С. и Торопов Н. А., Химия кремния и физическая химия силикатов, 2 изд., М., 1956; Торопов Н. А., Химия цемента, М., 1956; Вережной А. С., Кремний и его бинарные системы, Киев, 1958; Вудников П. П., Избранные труды, Киев, 1960; Стеклообразное состояние. Труды Третьего Всесоюзн. совещания, Ленинград 16—20 ноября, 1959 г., М.—Л., 1960; Будников П. П., Гинстлинг А. М., Реакции в смесях твердых веществ, М., 1961; Белов Н. В., Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., 1961; Технология стекла, под ред. И. И. Китайгородского, 3 изд., М., 1961; Вутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Твердение вяжущих при повышенных температурах, М., 1961; Эйтель В., Физическая химия силикатов, пер. с англ., М., 1962; Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П., Термодинамика силикатов, М., 1962; Стеклообразное состояние, вып. 1, Катализированная кристаллизация стекла, М.—Л., 1963; Силикаты и окислы в химии высоких температур, М., 1963; Торопов Н. А., Варзаковский В. П., Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем, М.—Л., 1963; Вудников П. П., Химия и технология силикатов, Киев, 1964; Черепанов А. М., Тресвятский С. Г., Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов, М., 1964.

Г. В. Куколев.

СИЛИКОНЫ (полиорганосилоксаны) — кислородсодержащие высокомолекулярные кремнийорганич. соединения (см. *Кремнийорганические полимеры*, *Кремнийорганические каучуки*).

СИЛИЦИДЫ — соединения кремния с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами. С. могут быть по типу химич. связи подразделены на три основные группы: ионно-ковалентные, ковалентные и металлоподобные. К первой группе относятся С. сильно электроположительных металлов, атомы к-рых имеют внешние *s*-электроны; ковалентные С. образуются элементами, имеющими внешние *sp*-электроны, а металлоподобные С.— переходными металлами, атомы к-рых в изолированном состоянии имеют недостроенные *d*- и *f*-электронные оболочки.

Ионно-ковалентные С. образуются щелочными и щелочноземельными металлами, а также металлами подгрупп Cu и Zn. Их получают непосредственным синтезом из металлов и тонкоизмельченного кремния в защитной среде инертных газов при 500—700° (С. щелочных металлов), 1000—1200° (С. щелочноземельных металлов); иногда вместо металлов используют их гидриды. С. щелочноземельных металлов получают также взаимодействием их окислов с кремнием в вакууме: $MeO+2Si \rightarrow MeSi+SiO$. Для С. этой группы характерно сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атомами кремния. В кристаллич. структурах С. щелочных металлов, имеющих состав MeSi (Me=Na, K, Rb, Cs), атомы кремния образуют тетраэдрич. изолированные группировки с электронной конфигурацией sp^3, представляющие полианионы $(Si_4)^{4-}$, окруженные 16 атомами щелочного металла. Прочность этих структурных группировок возрастает с понижением первого ионизационного потенциала атома щелочного металла, т. е. от Na (5,09 *в*) до Cs (3,86 *в*). При нагревании до 500—600° моносилициды MeSi щелочных металлов (кроме NaSi) теряют часть металла, переходя в полисилициды KSi_6, $RbSi_6$ и $CsSi_8$ с образованием еще более сложных структурных группировок из атомов кремния и одновременным увеличением доли ионной связи между этими группировками и атомами металла. Склонность к образованию полисилицидов возрастает от Na, к-рый вообще их не образует, к калию и рубидию (KSi_6, $RbSi_6$) и далее к цезию ($CsSi_8$), параллельно снижению первого ионизационного потенциала щелочного металла. Несколько особое положение занимают С. лития, имеющие составы $Li_{15}Si_4$ и Li_2Si (возможно также Li_4Si); это объясняется наиболее высоким среди щелочных металлов ионизационным потенциалом атома лития и его малым размером, благодаря чему в С. лития наряду с группировками из атомов кремния образуются также структурные группировки из атомов лития.

С. щелочноземельных металлов имеют составы: Me_2Si, MeSi и $MeSi_2$, для них также характерно образование структурных элементов из атомов кремния, усложняющихся с увеличением отношения числа атомов Si/Me. Так, напр., в кристаллич. решетке Ca_2Si атомы кремния изолированы друг от друга, в решетке CaSi образуются цепи, в решетке $CaSi_2$ — гофрированные слои. Физич. свойства некоторых ионно-ковалентных С. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Силицид	Кристаллич. структура	Плотн., *г/см*³	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Теплота образования $-\Delta H^\circ_{298}$, *ккал/моль*
$Li_{15}Si_4$	кубич.	1,12	—	600[а]	—
NaSi	монокл.	1,76	—	>450[а]	—
KSi	кубич.	1,78	—	400—540[б]	—
KSi_6	—	—	—	>580[а]	—
RbSi	кубич.	2,72	—	420—500[б]	—
$RbSi_6$	—	—	—	>520[а]	—
CsSi	кубич.	3,48	—	420—480[б]	—
$CsSi_8$	—	—	—	>500[а]	—
Mg_2Si	кубич.	2,0	1070	—	18,5
Ca_2Si	ромбич.	2,12	~1000	—	116
CaSi	ромбич.	3,21	1245	—	36
$CaSi_2$	ромбоэдр.	2,41	1020	—	36
SrSi	ромбич.	3,39	—	—	112,8
$SrSi_2$	—	—	—	—	147,4
BaSi	ромбич.	—	—	—	181,5
$BaSi_2$	гексаг.	3,98	1850	—	—

[а] На Me и Si. [б] На Me и $MeSi_x$ (где $1 < x < 6-8$).

Электрич. свойства ионно-ковалентных С. изучены мало; известно, что силициды Mg_2Si и $BaSi_2$ являются полупроводниками; можно предполагать, что полупроводниковыми свойствами обладают также С. щелочных металлов.

В химич. отношении С. щелочных металлов неустойчивы. Они крайне чувствительны к действию влаги: С. лития бурно реагируют с водой, выделяя смесь водорода, моно- и дисилана, KSi самопроизвольно взрывает во влажном воздухе с образованием KOH и кремневой к-ты, NaSi в порошкообразном состоянии воспламеняется в присутствии влаги с образованием аналогичных продуктов. Эти С. активно реагируют с разб. к-тами, медленнее — с разб. щелочами, воспламеняются при нагревании на воздухе и в парах галогенов (особенно хлора и фтора), реагируют с парами или расплавленными серой, фосфором, селеном, теллуром с образованием сульфидов, полисульфидов и других аналогичных соединений щелочных металлов; в токе HCl при слабом нагревании образуют хлориды соответствующих металлов, $SiCl_4$ и H_2. Все С. щелочных металлов — активные восстановители. Реакционная способность С. щелочных металлов возрастает с понижением ионизационного потенциала металла, т. е. с увеличением

прочности группировок из атомов кремния и соответственным ростом доли ионной связи между этими группировками и атомами щелочного металла.

С. щелочноземельных металлов несколько более устойчивы в химическом отношении, однако также довольно легко разлагаются разб. кислотами, значительно медленнее — концентрированными. Водой разлагаются с выделением водорода, но, в отличие от С. щелочных металлов,— без воспламенения и взрывов.

Ковалентные С., образуемые элементами, имеющими внешние *sp*-электроны, характеризуются преим. ковалентными связями между атомами этих элементов и кремния. Название С. является здесь чисто условным, т. к. в состав ковалентных С. входят элементы более электроотрицательные, чем Si (имеющий электроотрицательность по Полингу 1,8), такие, как бор (2,0), углерод (2,5), азот (3,0), кислород (3,5), фосфор (2,1), сера (2,5) и др. Поэтому правильнее наз. их производными более электроотрицательных элементов — *боридами*, *карбидами*, *нитридами* кремния соответственно и т. д.

Металлоподобные С. образуются переходными металлами. Для их получения используют следующие основные методы: непосредственное соединение металлов с кремнием при 800—1200°; восстановление окислов металлов кремнием с удалением образующейся летучей моноокиси кремния ($MeO+2Si \rightarrow MeSi+SiO$); либо восстановление окислов карбидом кремния ($MeO+SiC \rightarrow MeSi+CO$); алюмино- и магниетермич. восстановление двуокиси кремния в присутствии соответствующего металла; вытеснение металлом меди из расплавленных ее сплавов с кремнием (медносилицидный метод Лебо); восстановление галогенидов кремния (обычно $SiCl_4$) водородом в присутствии металла при 1000—1800° (газофазный метод); электролиз расплавов, содержащих силикаты или фторосиликаты калия и натрия и окислы или соли соответствующих переходных металлов.

Металлоподобные С. характеризуются сочетанием металлич. связи между атомами металлов и кремния с ковалентной связью между атомами кремния. Доли этих типов связи могут изменяться в широких пределах в зависимости от степени недостроенности *d*- и *f*-электронных оболочек переходных металлов и от относительного содержания атомов металлов и кремния в С. При увеличении степени недостроенности *d*-электронных оболочек, т. е. их акцепторной способности, усиливается доля металлич. связи между атомами металлов и кремния, а при уменьшении акцепторной способности — доли ковалентных связей между атомами кремния. При росте содержания кремния в С. соответственно усложняются их структуры. Низшие С. имеют типичные металлич. структуры с изолированными атомами кремния (напр., структуру фазы β-W состава Me_3Si), образуемые при замещении атомами кремния атомов металла, при условии, что $R_{Si}/R_{Me} \geqslant 0{,}84-0{,}85$, а с повышением относительного содержания кремния появляются структуры с изолированными парами из атомов кремния (тип U_3Si_2, $FeSi_2$), с цепями из атомов кремния (тип Mn_5Si_3), со слоями из атомов кремния (тип $MoSi_2$, $CrSi_2$, $TiSi_2$) и с пространственными каркасами из атомов кремния (тип $ThSi_2$). Физич. свойства нек-рых С. переходных металлов приведены в табл. 2.

Темп-ры плавления металлоподобных С. обычно меньше, чем у исходных металлов (0,7—0,9 от темп-ры плавления металла), что существенно отличает их от боридов, карбидов и нитридов; твердость их также относительно невысока и не превышает по шкале микротвердости 1500 *кГ/мм²*. Нек-рые С. этой группы

Таблица 2

Силицид	Кристаллич. структура	Плотн., *г/см³*	Т. пл., °С	Теплота образования $-\Delta H^{\circ}_{298}$, *ккал/моль*	Термич. коэфф. расширения $\times 10^6$	Микротвердость, *кГ/мм²*	Уд. электросопротивление, *мком·см*
Ti_5Si_3	гексаг.	4,32	2120	147,0	11,0	996	55
TiSi	ромбич.	4,21	1920	39,2	8,8	1040	63
$TiSi_2$	ромбич.	4,13	1540	42,9	10,5	890	16,9
ZrSi	ромбич.	5,94	2150	35,4	—	—	49,4
$ZrSi_2$	ромбич.	4,86	1700	38,0	8,6	1060	75,8
$HfSi_2$	ромбич.	8,03	1750	—	—	930	—
V_3Si	кубич.	5,74	1730	27,9	8,0	1500	203,5
V_5Si_3	тетраг.	5,13	2150	96	9,5	1400	114,5
VSi_2	гексаг.	4,66	1660	75	11,2	960	66,5
Nb_4Si	гексаг.	8,01	2580	—	—	820	—
α-Nb_5Si_3	тетраг.	7,13	2480	87,0	7,3	700	—
$NbSi_2$	гексаг.	5,66	1950	71,6	8,4	1050	50,4
$TaSi_2$	гексаг.	9,1	2200	66,0	8,9	1400	46,1
$CrSi_2$	гексаг.	5,0	1550	28,6	—	1130	920
$MoSi_2$	тетраг.	6,24	2050	26,0	8,25	1200	21,6
WSi_2	тетраг.	9,25	2165	22,4	6,25	1070	12,5
MnSi	кубич.	5,85	1275	11,6	16,3	—	259
$ReSi_2$	тетраг.	10,71	1930	16,6	6,6	1500	7000
FeSi	кубич.	6,16	1410	19,2	12,7	—	270
α-$FeSi_2$	тетраг.	5,06	1210	—	6,7	—	1000
CoSi	кубич.	6,60	1415	24,0	11,1	1000	86
$CoSi_2$	кубич.	4,96	1277	24,6	—	550	68
$NiSi_2$	кубич.	4,84	1280	—	—	1020	118

($LaSi_2$, $CrSi_2$, $MnSi_2$, $ReSi_2$, $FeSi_2$) являются полупроводниками. Все металлоподобные С. имеют очень низкие темп-ры перехода к сверхпроводимости $T_к$ (за исключением С. со структурой β-W, напр., для V_3Si $T_к=17°$ К) и парамагнитны, причем парамагнетизм для них выражен гораздо слабее, чем для соответствующих металлов, вследствие частичного статистич. заполнения *d*-оболочек и образования спиновых пар. Близки по свойствам к С. металлов с недостроенной *d*-оболочкой также С. металлов с недостроенной *f*-оболочкой — С. лантанидов и актинидов; по физич. свойствам с металлоподобными С. сходны С. нек-рых щелочноземельных металлов.

В химич. отношении С. переходных металлов довольно устойчивы, они не растворяются или слабо растворяются в холодных и нагретых конц. и разб. к-тах, более быстро разлагаются р-рами щелочей. Стойки против окисления вследствие образования на их поверхности силикатных пленок или пленки SiO_2. Последняя образуется при окислении С. металлов, имеющих летучие окислы (напр., $MoSi_2$, WSi_2, $ReSi_2$), к-рые удаляются при окислении, и поверхность защищается тонкой пленкой SiO_2, надежно предохраняющей С. от окисления до темп-ры плавления кварца (~1700°); при более высоких темп-рах пленка плавится, собирается в капли под действием собственного поверхностного натяжения, при этом обнажается свежая поверхность С. и продолжается его непрерывное окисление и разрушение.

Применение. Многообразие С. и их свойств обусловливает широкие перспективы их использования в современной технике, особенно связанной с применением высоких темп-р. Известны нагреватели электропечей из $MoSi_2$, к-рые можно эксплуатировать на воздухе или в иных окислительных средах до темп-ры порядка 1600—1700°; многие С. обладают высокой стойкостью против расплавленных металлов (цинка, алюминия) и особенно солевых расплавов (NaCl, KCl, $BaCl_2$, Na_3AlF_6), что обеспечивает их использование в качестве огнеупорных материалов. Высокая химич. стойкость С., особенно ковалентных (карбида кремния), используется в химич. аппаратуростроении, где из них могут изготовляться коррозионностойкие облицовки реакторов, различные детали мешалок, фильтров, теплообменников, скруб-

беров. Большое значение имеет введение С. в различные жаростойкие сплавы, где они существенно повышают стойкость против окисления. Ковалентные С. кремния и азота (карбид и нитрид кремния) известны своими полупроводниковыми и диэлектрич. свойствами и широко используются: первый — в технике полупроводников и электротехнике, а второй — в качестве высокотемпературного электроизоляционного материала. Перспективно использование нек-рых С. хрома, марганца, кобальта и особенно дисилицида рения как полупроводниковых материалов, способных эксплуатироваться при высоких темп-рах, а также служить для изготовления электродных материалов термоэлектрич. генераторов с повышенными значениями кпд (до 10—13%). В атомной технике перспективно использование С. редкоземельных металлов, имеющих высокое поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, как поглотителей, способных работать при высоких темп-рах. Многие С. являются хорошими высокотемпературными припоями (напр., $MoSi_2$). Образование силицидных слоев на поверхности металлов широко используется для повышения жаростойкости последних, такими покрытиями особенно часто защищают тугоплавкие металлы — молибден, ниобий, тантал, вольфрам и их сплавы, эксплуатируемые в окислительных или других корродирующих средах при высоких темп-рах.

Лит.: Самсонов Г. В., Силициды и их использование в технике, Киев, 1959; Бережной А. С., Кремний и его бинарные системы, Киев, 1958; Самсонов Г. В., Портной К. И., Сплавы на основе тугоплавких соединений, М., 1961; Самсонов Г. В., Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению, М., 1963; Kieffer R., Benesovsky F., Hartstoffe, Wien, 1963; Schäfer R., Klemm W., Z. anorg. und allgem. Chem., 1961, 312, H. 3—4, 214; Добролеж С. А. [и др.], Карбид кремния, Киев, 1963; Самсонов Г. В., Усп. химии, 1962, 31, вып. 12, 1478; Нешпор В. С., Самсонов Г. В., ДАН СССР, 1960, 133, № 4, 817; их же, там же, 1960, 134, № 6, 1337; Самсонов Г. В., Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами, М., 1964; Лашкарев Г. В., Самсонов Г. В., Атомная энергия, 1962, 13, вып. 2, 187; Самсонов Г. В., Эпик А. П., Покрытия из тугоплавких соединений, М., 1964; Борисенко А. И., Защита молибдена от высокотемпературной газовой коррозии, М.—Л., 1960; его же, Защита ниобия от высокотемпературной газовой коррозии, М.—Л., 1961.

Г. В. Самсонов.

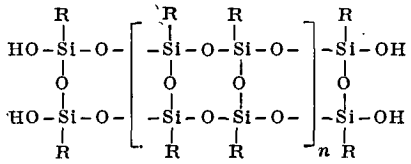
СИЛОКСАНЫ — соединения, содержащие чередующиеся атомы кремния и кислорода; кремний в С. связан также с органич. радикалами, водородом или галогенами и т. п. Наиболее распространенный способ получения С. — гидролиз соединений, содержащих гидролизуемые группы у атома кремния (напр., органохлорсиланы), с последующей конденсацией образующихся при этом силанолов по реакции:

$$2 \equiv Si-OH \longrightarrow \equiv Si-O-Si \equiv + H_2O$$

Состав и строение С. определяются составом исходных продуктов и условиями получения. Если исходная смесь содержит лишь дифункциональные соединения, в результате конденсации образуются линейные С. (1) с концевыми ОН-группами или циклич. С(2):

$$R_2Si(OH)_2 \longrightarrow HO(R_2SiO)_nH \quad (1)$$
$$R_2Si(OH)_2 \longrightarrow (R_2SiO)_n \quad (2)$$

Образованию циклич. С. способствует разбавление и гомогенность реакционной смеси, наличие катализаторов конденсации (кислоты, основания), избыток воды и наличие объемистых радикалов у атома кремния. Если в исходной смеси наряду с дифункциональными соединениями присутствуют монофункциональные, последние обрывают рост цепей, в результате чего образуются стабильные линейные С. с концевыми триорганосилильными группами типа $R_3SiO(R_2SiO)_nR_2SiOSiR_3$. Введение в реакционную смесь три- и тетрафункциональных продуктов приводит к образованию разветвленных или сшитых (трехмерных) структур. Однако в условиях, способствующих образованию циклич. С., даже из чистых трифункциональных продуктов могут получаться низкомолекулярные соединения с конденсированными циклами типа $(RSiO_{1,5})_{2n}$, а также высокомолекулярные С. «лестничной» структуры:



Низшие линейные алкилсилоксаны — бесцветные прозрачные жидкости различной вязкости, растворимые в низших алифатич. и ароматич. углеводородах, эфирах, кетонах и др. органич. растворителях; нерастворимы в воде и низших спиртах. Высокомолекулярные диметилполисилоксаны — очень вязкие жидкости, к-рые могут быть вулканизованы органич. перекисями в резиноподобные эластомеры. Циклич. диалкилсилоксаны — кристаллич. твердые продукты с низкими темп-рами плавления или жидкости. Линейные и циклич. диарилсилоксаны — кристаллич. или воскоподобные вещества. С., состоящие в основном из трифункциональных звеньев $(RSiO_{1,5})$, — термореактивные полимеры, растворимые в ароматич. углеводородах, эфирах и кетонах; при нагревании и под действием катализаторов они отверждаются. Органосилсесквиоксаны $(RSiO_{1,5})_{2n}$ — кристаллич. вещества, очень мало растворимые в органич. растворителях, к-рые обычно возгоняются при высоких темп-рах без плавления. Высокомолекулярный «лестничный» фенилсилсесквиоксан $(C_6H_5SiO_{1,5})_{2n}$ не плавится вплоть до темп-ры разложения (выше 450°), но растворим в бензоле и нек-рых других растворителях и может быть отлит в пленки. Константы нек-рых низших органосилоксанов приведены в таблице.

От углеводородов приблизительно такого же мол. веса С. отличаются более низкими темп-рами плавления и кипения, более низкой вязкостью и значительно меньшей температурной зависимостью вязкости,

Физические свойства некоторых силоксанов

Силоксан	Плотность	n_D^{20}	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Вязкость при 25°, *сст*
$H_3SiOSiH_3$	0,881/—80	—	—144	—15	—
$[CH_3SiHO]_3$	0,9677	1,3770	—	94	—
$[CH_3SiHO]_4$	0,9912	1,3870	—69	135	—
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	0,7638	1,3772	—68	100	0,65
$(CH_3)_3SiO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$	0,8182	1,3822	—86	153	1,04
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$	0,8200	1,3848	—76	194	1,53
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_3$	0,8536	1,3895	—84	229	2,07
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_3$	0,8755	1,3925	—59	142/20	2,63
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_3$	0,8910	1,3948	—78	165/20	3,24
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_6Si(CH_3)_3$	0,913	1,3970	—63	186/20	3,88
$[(CH_3)_2SiO]_3$	1,12	—	64,5	134	—
$[(CH_3)_2SiO]_4$	0,9558	1,3968	17,56	175	2,3
$[(CH_3)_2SiO]_5$	0,9593	1,3982	—38	210	3,87
$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	0,8402/25	1,4340	—	231	—
$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	0,9549	1,4308	9,9	157/50	3,8
$[(C_2H_5)_2SiO]_4$	0,964	1,4336	—64	127/1	11,7
$[(C_6H_5)_2SiO]_3$	—	—	190	295/1	—
$[(C_6H_5)_2SiO]_4$	—	—	201	335/1	—
$[CH_3SiO_{1,5}]_8$	—	—	—	>365 (возг.)	—
$[C_6H_5SiO_{1,5}]_8$	1,58	—	—	>400 (возг.)	—

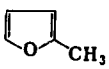
а также высокой сжимаемостью. Эти отличия обусловлены в первую очередь наличием силоксановых связей, так как аналогичные соединения, содержащие вместо силоксановых силметиленовые связи $Si—CH_2—Si$, по своим свойствам ближе стоят к углеводородам, чем к С. Органосилоксаны относительно инертны химически, устойчивы к термич. и термоокислительной деструкции. Наиболее устойчивы фенил- и метилсилоксаны, меньше — С. с высшими алкильными радикалами и особенно содержащие связи Si—H. С. нестойки к действию концевтрированных едких щелочей, серной, плавиковой и азотной кислот, которые взаимодействуют с силоксановой связью или окисляют (азотная кислота) органич. радикалы.

Низшие алкилсилоксаны используют в качестве гидравлич. и демпфирующих жидкостей, смазок, жидких диэлектриков и теплоносителей, а также как жидкости для диффузионных насосов. С., содержащие связи Si—H, нашли применение в качестве гидрофобизирующих жидкостей. Однако наиболее важное значение имеет использование низших органосилоксанов как полупродуктов для получения высокомолекулярных С.— каучуков, масел и др. (см. *Кремнийорганические полимеры*, *Высокомолекулярные соединения элементоорганические*).

Лит.: Андрианов К. А., Кремнийорганические соединения, М., 1955; Бажант В., Хваловский В., Ратоуски И., Силиконы, М., 1960; Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., 1962; Милс Р., Льюис Ф., Силиконы, пер. с англ., М., 1964.

В. И. Пахомов.

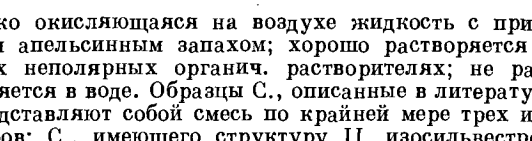
СИЛЬВАН (2-метилфуран) C_5H_6O, мол. в. 82,10— легкоподвижная жидкость с эфирным запахом;



т. кип. 63—63,5°; d_4^{20} 0,9132; n_D^{20} 1,4342; частично растворим в воде, смешивается со спиртом и эфиром. При получении С. возникает иногда нестабильная форма С., т. кип. 78,5—79°; d_4^{18} 0,9406; n_D^{18} 1,4570. При действии сильных кислот и щелочей С. осмоляется, на воздухе желтеет, перманганатом калия окисляется в уксусную к-ту; при каталитич. гидрировании с одновременной гидратацией превращается в *γ-ацетопропиловый спирт*; при нагревании с водной HCl образуется *левулиновый альдегид*. В присутствии С. сосновая лучина, смоченная HCl, окрашивается в зеленый цвет. Содержится С. в головных фракциях метанола-сырца, получаемого при *сухой перегонке древесины*. Получают С. гидрированием фурфурола на Cu-хромите при 250° (выход 92%).

Л. С. Поваров.

СИЛЬВЕСТРЕН (1-метил-5-изопропенилциклогексен) $C_{10}H_{16}$, мол. в. 136,24 — бесцветная летучая



I II III

легко окисляющаяся на воздухе жидкость с приятным апельсинным запахом; хорошо растворяется во всех неполярных органич. растворителях; не растворяется в воде. Образцы С., описанные в литературе, представляют собой смесь по крайней мере трех изомеров: С., имеющего структуру II, изосильвестрена I и сильветерпинолена III; *dl*-сильвестрен наз. карвестреном.

Как считали ранее, при действии на С. реактива Валлаха [слабый р-р конц. H_2SO_4 в CH_3COOH или $(CH_3CO)_2O$] раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет. Затем было установлено, что эта реакция характерна только для сильветерпинолена.

Соединение	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Сильвестрен	173—174/741	0,8447	1,4740	+116,0
	70—71/20	—	—	—68,2
Изосильвестрен . . .	64/20	0,8381	1,4733	—0,4
Сильветерпинолен	79—80/20	0,8619	1,5076	+8,2

С., подобно *лимонену*, весьма реакционноспособное соединение. При гидрировании С. образуется *м*-ментан, при дегидрировании — *м*-цимол. Дигидрохлориды *d*- и *l*-сильвестрена и изосильвестрена имеют т. пл. 72°, сильветерпинолен образует тот же дигидрохлорид в небольшом количестве (возможно вследствие примеси в сильветерпинолене С.); карвестрендигидрохлорид С. имеет т. пл. 52°. Т. пл. тетрабромида С. 137—138°; нитрозохлорида 106—107°. Изосильвестрен и сильветерпинолен не образуют кристаллич. тетрабромидов.

С. в составе эфирных масел пока не найден. Схема получения: 3-карен насыщают хлористым водородом; кристаллизацией выделяют чистый дигидрохлорид С., дегидрохлорированием к-рого получают смесь I, II, III; методами ректификации и хроматографии из этой смеси выделяют С., изосильвестрен и сильветерпинолен.

Лит.: Бардышев И. И., ДАН СССР, 1953, 90, № 6; 1035. См. также *Лимонен*, *Терпены*. *И. И. Бардышев.*

СИМАЗИН — см. *Триазины*.

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ — правильность формы молекул, определяемая расположением составляющих их атомов (точнее ядер атомов). Под С. м. принято понимать симметрию равновесной конфигурации, соответствующей минимуму потенциальной (электронной) энергии молекулы как функции расстояний между атомами (см. *Молекула*). Молекула может обладать определенными элементами симметрии — осями симметрии различных порядков, плоскостями симметрии и центром симметрии (центром инверсии). В частности, осью симметрии бесконечного порядка обладают линейные молекулы (H_2, HCl, HCN, CO_2 и др., см. рис. 1), все атомы к-рых лежат на одной прямой, и являющейся этой осью; поворот на любой угол вокруг оси симметрии оставляет атомы линейных молекул на своих местах. У плоских же молекул (H_2O, C_6H_6 и т. д., см. рис. 2) все атомы лежат в одной плоскости, являющейся плоскостью симметрии. Центром симметрии обладают, напр., молекулы H_2, CO_2 и C_6H_6; при отражении в нем атомы меняются попарно местами (атом С в CO_2 остается на месте); молекула C_6H_6 имеет, кроме того, ось симметрии шестого порядка — при повороте на 60° она переходит сама в себя.

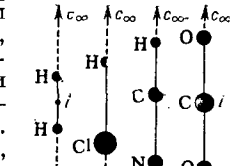


Рис. 1. Симметрия линейных молекул: *а* — H_2, *б* — HCl, *в* — HCN, *г* — CO_2 (C_∞ — ось симметрии бесконечного порядка, *i* — центр симметрии).

Т. обр., молекула может обладать различным числом элементов симметрии, к-рые встречаются в определенных сочетаниях. Это сочетание определяет группу симметрии (точечную группу) молекулы. Напр., молекула H_2O имеет две взаимноперпендикулярные плоскости симметрии и ось симметрии второго порядка (рис. 2, *а*) и относится к группе симметрии, обозначаемой C_{2v}. Молекула NH_3, имеющая форму трехгранной пирамиды, обладает осью симметрии третьего порядка и тремя проходящими через нее плоскостями симметрии (рис. 3) и относится к группе симметрии C_{3v}. Молекула CH_4,

имеющая форму тетраэдра, обладает четырьмя осями симметрии третьего порядка, проходящими через связи С—Н, и шестью проходящими через них плоскостями симметрии (рис. 3, *б*); она относится к группе,

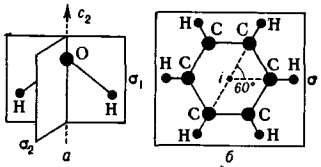


Рис. 2. Симметрия плоских молекул: *а* — H_2O, *б* — C_6H_6 (для H_2O σ_1— плоскость молекулы, σ_2— перпендикулярная плоскость симметрии, c_2— ось симметрии второго порядка; для C_6H_6 σ— плоскость молекулы, ось симметрии шестого порядка проходит через центр симметрии *i* и перпендикулярна плоскости чертежа).

обозначаемой T_d. Для указания группы С. м. применяются обозначения по Шенфлису, заимствованные из кристаллографии (см. *Кристаллы*, табл. «Обозначения и названия 32 видов симметрии»); в отличие от кристаллов, для к-рых возможны лишь оси симметрии 2-, 3-, 4- и 6-го порядка, для молекул возможны оси симметрии любого порядка.

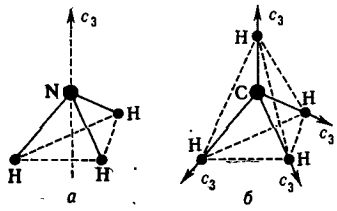


Рис. 3. Симметрия неплоских молекул: *а* — NH_3, *б* — CH_4 (c_3— оси симметрии третьего порядка, плоскости симметрии проходят через пунктирные прямые, соединяющие атомы Н, и центральный атом N для NH_3 и атом С для CH_4).

Принадлежность молекулы к определенной группе симметрии является очень важной ее характеристикой, от к-рой зависят многие свойства молекулы, в частности электрические (наличие постоянного *дипольного момента*, вид поляризуемости) и механические (свойства молекулы как волчка с тремя моментами инерции). Весьма существенным образом от С. м. зависят свойства уровней энергии молекулы (электронных, колебательных, вращательных) и квантовых переходов между этими уровнями (см. *Молекулярные спектры*).

Общей характеристикой уровней энергии, связанной с С. м., является степень вырождения (кратность) *r* уровней энергии, т. е. число разных состояний молекулы, соответствующих заданному значению энергии и отличающихся другими характеристиками. Уровни с $r=1$, 2, 3 соответственно наз. невырожденными, дважды вырожденными, трижды вырожденными и т. д. Для каждой группы симметрии электронные и колебательные уровни энергии можно квалифицировать по типам симметрии. В частности, при наличии центра симметрии все уровни энергии разделяются на четные (*g*) и нечетные (*u*). Четным уровням соответствуют волновые функции ψ (см. *Квантовая механика*), не изменяющиеся при отражении в центре симметрии:

$$\psi_g(x, y, z) = \psi_g(-x, -y, -z)$$

а нечетным уровням — меняющие при этом знак на обратный

$$\psi_u(x, y, z) = -\psi_u(-x, -y, -z)$$

Квантовые переходы между уровнями энергии подчиняются правилам отбора, допускающим лишь переходы между уровнями энергии, относящимися к определенным типам симметрии. Напр., для молекул, обладающих центром симметрии, при поглощении и испускании света возможны переходы только между четными и нечетными уровнями, а при комбинационном рассеянии света — либо между четными, либо между нечетными; это объясняет т. наз. альтернативный запрет для переходов между колебательными уровнями — переходы, возможные в поглощении и испускании, запрещены в комбинационном рассеянии, и наоборот.

Математич. аппарат для рассмотрения свойств С. м. дается теорией групп — разделом высшей алгебры, позволяющим получать общими методами все результаты, касающиеся этих свойств. Часть результатов легко получается и из наглядных геометрич. соображений.

Лит.: Ельяшевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, пер. с англ., М., 1949; Багавантам С., Венкатарайуду Т., Теория групп и ее применение к физическим проблемам, пер. с англ., М., 1959.

М. А. Ельяшевич.

СИН — приставка для обозначения конфигурации геометрич. изомеров с пространственно сближенными заместителями у соседних атомов С и N или N и N, связанных между собой двойной связью. Т. о., *син*-соединения вполне соответствуют *цис*-изомерам соединений с двойной связью между атомами углерода (см. *Изомерия*). Примером *син*-соединений может служить *син*-бензальдоксим (I), способный к отщеплению воды при действии уксусного ангидрида, что не наблюдается в случае *анти*-бензальдоксима (см. *Анти*). Аналогично из *син*-диазоцианида (II) легче отщепляется N_2 с образованием C_6H_5CN, чем из *анти*формы.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C-H & & C_6H_5N \\ \| & & \| \\ N-OH & & NC-N \\ \text{I} & & \text{II} \end{array}$$

Я. Ф. Комиссаров.

СИНГУЛЯРНАЯ ТОЧКА (дальтоновская точка) — точка на химич. диаграмме, отвечающая определенному недиссоциированному химич. соединению. Понятие введено Н. С. Курнаковым (1912) для согласования принципа соответствия (см. *Соответствия принцип*) с видом диаграмм вязкости двойных *жидких систем*, в к-рых образуется недиссоциированное соединение. В то время как в системах, в к-рых образуется диссоциированное соединение, ему отвечает один геометрич. образ, напр. одна кривая линия в диаграммах двойных систем, в системах с образованием недиссоциированного соединения ему, как правило, отвечают два геометрич. образа, напр. две кривые на диаграммах двойных систем. На диаграммах плавкости двойных систем А—В с образованием диссоциированного или недиссоциированного соединения A_mB_n (обозначенного буквой *S*, рис. 1—3)

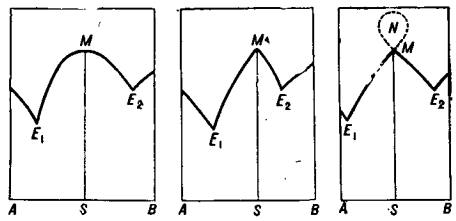


Рис. 1. Рис. 2. Рис. 3.

расплаву, находящемуся в равновесии с кристаллами A_mB_n, в первом случае отвечает, в согласии с принципом соответствия, одна кривая E_1ME_2 (рис. 1, на оси абсцисс отложен состав, на оси ординат — темп-ра), а во втором случае, в противоречии с этим принципом,— две кривые E_1M и E_2M (рис. 2). Для устранения этого противоречия Курнаков предложил считать кривые E_1M и E_2M одной и той же кривой E_1ME_2 (рис. 3), но в виде двух отрезков, переходящих друг в друга с помощью пунктирной петли *MN*. Но в таком случае точка *M* будет особой — двойной узловой точкой данной кривой. Если при изменении давления точка *M* будет подниматься или

опускаться, но не будет смещаться ни вправо, ни влево, т. е. состав недиссоциированного соединения не изменяется с изменением давления, то точка M вполне отвечает тем условиям, к-рые были указаны для С. т. выше. Пунктирная петля на рис. 3 показана для наглядности, чтобы подчеркнуть принадлежность отрезков E_1M и E_2M к одной и той же кривой. В действительности она не осуществляется, да и не является даже геометрически необходимой, т. к. геометрия позволяет считать совокупность двух кривых за одну кривую более высокого порядка. Развитием учения о С. т. явилась *метрика химической диаграммы*, разработанная Н. И. Степановым, учеником Н. С. Курнакова.

Лит.: Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940; его же, Избранные труды, т. 1, М., 1960, с. 40—60, 367—85; Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф., Внутреннее трение двойных систем. Характеристика определенного соединения, ЖРФХО, 1912, 44, вып. 9, 1985—91; Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947, с. 395, 418—20 и др.

СИНДИОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ — разновидность *полимеров стереорегулярных*; характеризуются наличием в каждом мономерном звене *макромолекулы* по крайней мере одного асимметрич. атома, входящего в основную цепь, причем конфигурации D и L однотипных асимметрич. атомов на достаточно длинных отрезках цепи чередуются. Одним из способов получения С. п. из виниловых мономеров с несимметричными молекулами является *полимеризация* (радикальная или ионная) при низкой темп-ре.

Для несимметричных винильных мономеров свободные энергии активации образования изотактич. (см. *Изотактические полимеры*) и синдиотактич. последовательности звеньев не равны вследствие различного невалентного взаимодействия боковых заместителей молекулы мономера и боковых заместителей мономерных звеньев конца растущей цепи; свободная энергия активации присоединения в *синдио*-положение обычно оказывается ниже. Такое различие в большинстве случаев определяется неравенством теплот активации для обоих типов присоединения; поэтому при понижении темп-ры полимеризации в полимере возрастает доля синдиотактич. звеньев в соответствии с ф-лой:

$$\frac{k_и}{k_с} = \exp\left(\frac{-\Delta F_и^{\neq} + \Delta F_с^{\neq}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-E_и + E_с}{RT}\right)$$

где $k_и$ и $k_с$ — константы скоростей роста, $\Delta F_и^{\neq}$ и $\Delta F_с^{\neq}$ — свободные энергии активации и $E_и$ и $E_с$ — теплоты активации реакций присоединения. Доли изо- и синдиотактич. звеньев в полимере пропорциональны величинам $k_и$ и $k_с$. При разности теплот активации <1 *ккал/моль* (таков порядок этой величины для полярных мономеров, напр. для метилметакрилата и винилхлорида) для получения полимера, содержащего не менее 95% синдиотактич. звеньев, темп-ра полимеризации не должна превышать —100°. В полимерах этого типа, получаемых при комнатных темп-рах, обычно содержится до 80% синдиотактич. звеньев. При увеличении размера и полярности заместителей в молекуле мономера разность энергий активации изо- и синдиотактич. присоединений, как правило, возрастает. Напр., в ряду винилацетат — монохлорвинилацетат — трихлорвинилацетат — трифторвинилацетат содержание синдиотактич. звеньев в полимерах, полученных в аналогичных условиях, увеличивается. Переход от метакриловой кислоты к ее натриевой соли в случае радикальной полимеризации при комнатной темп-ре приводит к возрастанию доли синдиотактич. звеньев от 65 до 90%.

С. п. получают также полимеризацией на *катализаторах Циглера — Натта*, напр. синдиотактич. *полипропилен* — на гомогенном катализаторе, содержащем соединения ванадия (ацетилацетонат, комплекс VCl_4 с анизолом) в сочетании с AlR_2Cl, а синдиотактич. полибутадиен-1,2 — в присутствии катализаторов на основе соединений кобальта и алюминийалкилов.

Если представить цепь синдиотактич. полимера в виде вытянутого плоского зигзага (рис. 1), то заместители X или Y асимметрич. углеродных атомов в мономерных звеньях будут поочередно располагаться над и под плоскостью зигзага. Регулярное строение цепей С. п. позволяет во многих случаях осуществить их кристаллизацию. Способность к кристаллизации является одной из основных причин различия свойств синдиотактич. и *атактических полимеров* в конденсированной фазе. Так, атактич. полипропилен и нерегулярный полибутадиен-1,2 — некристаллизующиеся каучукоподобные полимеры с темп-рами стеклования от —30 до —50°. Синдиотактич. полипропилен и полибутадиен-1,2 — кристаллизующиеся волокнообразующие полимеры с температурами плавления соответственно 181 и 154°. Несколько различаются также свойства кристаллических С. п. и кристаллических изотактич. полимеров. Так, темп-ры плавления кристаллов изотактических полимеров пропилена и бутадиена соответственно равны 176 и 120°.

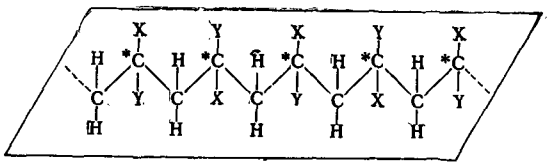


Рис. 1.

При образовании кристаллич. решетки цепи С. п. принимают конформации, отвечающие минимуму потенциальной энергии. Напр., для синдиотактич. полибутадиена-1,2 и поливинилхлорида такой конформацией является плоский зигзаг (рис. 1). В других случаях, напр. при наличии в мономерных звеньях цепей С. п. больших заместителей, условию минимума энергии могут отвечать различные спиральные конформации *макромолекул*, получающиеся при повороте звеньев цепи на нек-рые углы вокруг ординарных связей. Спираль синдиотактич. полипропилена характеризуется тем, что в периоде идентичности укладываются 4 мономерных звена, образующие 2 витка (спираль 4_2); цепи синдиотактич. полиметилметакрилата образуют при кристаллизации спираль 10_4. В аморфном состоянии, а также в р-ре конформации молекул и свойства синдиотактич., изотактич. и нерегулярных полимеров, как правило, мало отличаются друг от друга. Исключение составляют С. п. с большими полярными заместителями, у к-рых темп-ры стеклования, плотности, дипольные моменты, инфракрасные спектры и спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) заметно отличаются от таковых для атактич. и изотактич. полимеров. Для нек-рых полимеров по этим свойствам можно судить о тактичности полимеров (см., напр., таблицу). Наиболее надежным и абсолютным методом количественной оценки микроструктуры макромолекул является метод ЯМР высокого разрешения.

Подобно изотактич. полимерам, С. п., несмотря на наличие в каждом мономерном звене асимметрич. атомов углерода, могут проявлять оптич. активность только в том случае, когда каждый из асимметрич.

Температуры стеклования (°С) производных полиметакриловой кислоты

Полимер	Синдиотактич. полимер	Нерегулярный полимер с преобладанием синдиотактич. звеньев	Изотактич. полимер
Полиметилметакрилат . . .	115—122	90—100	43—50
Полиэтилметакрилат	—	66	8—12
Полиизопропилметакрилат	85	81	27
Полибутилметакрилат . . .	—	19	—24
Полиизобутилметакрилат . .	—	53	8
Полициклогексилметакрилат	—	66	51

атомов в основной цепи окружен четырьмя различными ближайшими соседями.

Разновидностью С. п. являются дисиндиотактические полимеры, получающиеся из мономеров, при полимеризации к-рых в каждом мономерном звене образующейся полимерной цепи возникают сразу два асимметрич. атома. В цепях дисиндиотактич. полимеров каждый из асимметрич. атомов в любой из мономерных звеньев имеет конфигурацию, противоположную конфигурациям таких же асимметрич. атомов в соседних звеньях (рис. 2).

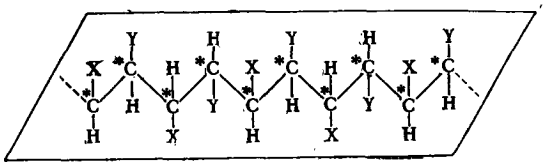


Рис. 2.

Различия в химич. свойствах синдиотактич. и соответствующих изотактич. или атактич. полимеров сводятся к различию в скоростях реакций, в к-рые вступают полимеры, и связаны со взаимным расположением и влиянием функциональных групп соседних мономерных звеньев макромолекулы. Напр., скорость гидролиза эфирных групп синдиотактич. полиметилметакрилата значительно ниже, чем изотактич. или атактич. Однако могут наблюдаться и обратные зависимости, напр. скорость гидролиза синдиотактич. поливинилформиата выше, чем изотактич. и атактич. Различия в реакционных способностях полимеров также могут быть использованы для определения микроструктуры полимера.

Часто С. п. превосходят атактич. и изотактич. полимеры по своим свойствам. Так, поливинилхлорид с повышенным содержанием синдиотактич. звеньев обладает более высокой, чем атактич. полимер, темп-рой размягчения (выше 150°). Растворимость в воде пленок из синдиотактич. поливинилового спирта, подвергнутых термообработке при 100° (30 мин.) и 180° (5 мин.), составляет соответственно 22,85 и 0,30%, тогда как атактич. полимер, обработанный в таких же условиях, растворяется полностью. Волокна из синдиотактич. поливинилового спирта обладают повышенными механич. свойствами, однако прядильные растворы С. п. винилового спирта недостаточно стабильны.

Лит.: Гейлорд Н., Марк Г. Ф., Линейные и стереорегулярные полимеры, М., 1962; Коротков А. А. [и др.], Высокомолек. соединения, 1959, 1, 1319; Браун, Хергер, Джонсен, Керн, Химия и технология полимеров, 1962, № 12, 31; Замбелли, Натта, Паскуон, там же, 1964, № 3, 103; Фудзи Р. [и др.], там же, 1963, № 1, 78.

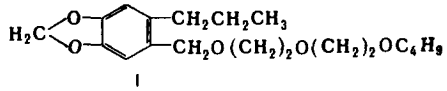
В. П. Зубов.

СИНЕРГИСТЫ (в сельском хозяйстве) — вещества, обладающие синергизмом, т. е. способностью повышать эффективность действия *пестицидов*. Синергизмом наз. повышение биологич. активности химич. соединений при их смешении; обычно биологич. активность смеси превышает сумму эффектов действия отдельных компонентов. В ряде случаев активность повышается даже при смешении с веществами практически неактивными. В частности, С., применяемые в большинстве случаев на практике, инсектицидными свойствами не обладают. Противоположностью синергизму является антагонизм, когда биологич. активность смеси меньше активности наиболее активного компонента; антагонизм широко используется в медицине. Механизм как синергизма, так и антагонизма пока не выяснен.

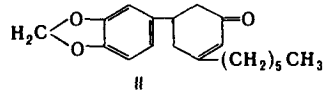
С., применяемые в с. х-ве и медицине,— вещества, повышающие эффективность *инсектицидов*. Наиболее широко С. применяют для повышения эффективности *пиретринов* и их синтетич. аналогов, а также в качестве добавок к *ДДТ* (для преодоления устойчивости к нему насекомых), фосфорорганич. инсектицидам и др. препаратам, употребляемым для уничтожения насекомых (акарицидам, бактерицидам, дезинфекционным средствам). Для получения нужного эффекта С. обычно берут в тех же концентрациях, как и инсектицид; в нек-рых случаях (особенно для пиретроидов) концентрация С. значительно превышает концентрацию инсектицида. Наиболее распространенные для пиретроидов С. приведены в таблице.

Название	Т. кип., °С	Смертельная доза ($ЛД_{50}$, для крыс), *мг/кг*
Пиперонилбутоксид (I)	180/1 *мм рт. ст.*	7500
Пиперонилциклонен (II)	50 (т. пл.)	5000
Пропилизом (III)	170—275*/1 *мм рт.ст.*	15000
Сезамин (IV)	122,5 (т. пл.)	Мало токсичен
Сульфоксид-синергист (V)	183—186/1 *мм рт. ст.*	2500

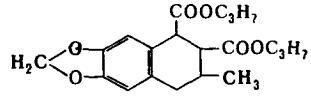
* Темп-ра перегонки технич. продукта.



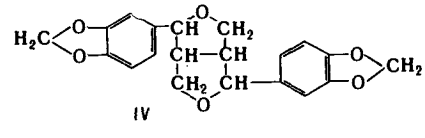
I



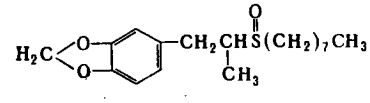
II



III



IV



V

Практич. применение как С. для *ДДТ* получил дибутиламид *п*-хлорбензолсульфокислоты (антирезистент), т. пл. 37—37,5°, $ЛД_{50}$ (для крыс) 1000 *мг/кг*. Активным С. для метафоса и тиофоса

является 0,0-диметил-0,6-нитро-3-метил-фенилтиофосфат (т. пл. 53°, $ЛД_{50}$ — для белых мышей — 510 *мг/кг*, для насекомых практически нетоксичен).

Лит.: Рославцева С. А., Ж. Всес. хим. о-ва, 1964, 9, № 5; Metcalf R. L., Organic Insecticides, N. Y.—L., [1955]; Advances in pest control research, v. 3, N. Y.—L., 1960.

Н. Н. Мельников.

СИНЕРЕЗИС — самопроизвольное уменьшение объема студней и высокомолекулярных дисперсных структур, сопровождающееся отделением жидкой фазы. Охлаждение разб. р-ров высокомолекулярных соединений часто приводит к образованию метастабильных *студней*, т. е. неравновесных молекулярных пространственных сеток, к-рые могут рассматриваться как пересыщенные р-ры низкомолекулярных веществ в высокомолекулярных твердых телах. Если такие сетки удерживаются в неравновесном растянутом состоянии, напр. благодаря прочному сцеплению со стенками сосуда, С. может не наступать длительное время. Но достаточно отделить студень от стенок или разрезать его на куски, как начнется самопроизвольное сокращение объема студня и выделение жидкости (представляющей собой весьма разб. р-р высокомолекулярного вещества). С. продолжается до достижения нек-рого равновесного состояния, к-рое может быть достигнуто и в результате противоположного процесса — ограниченного набухания высокомолекулярного твердого тела в той же жидкости. Кинетика обоих процессов — С. и набухания — может быть описана ур-ниями одного и того же вида $di/d\tau = f(i_\infty - i)$, где i — степень набухания (количество жидкости, связанное единицей веса высокомолекулярного вещества) к моменту времени τ, i_∞ — равновесная степень набухания.

С. может быть ускорен действием дополнительных напряжений, стремящихся сжать молекулярную сетку студня: такие напряжения могут быть приложены, напр., путем центрифугирования. Иногда выделение новой жидкой фазы из метастабильного студня происходит во всем его объеме: внутри студня появляются мелкие капельки жидкости (вакуоли), к-рые постепенно разрастаются и могут слиться в сквозные каналы. С. происходит не только в гомогенных метастабильных студнях, но и в неравновесных микрогетерогенных структурах, образующихся, напр., при коагуляции коллоидных дисперсий высокомолекулярных веществ или в высокомолекулярных конденсационных структурах, т. е. в пространственных сетках, образующихся при срастании и переплетении частиц новой полимерной фазы, выделившихся из метастабильных р-ров полимеров.

В ряде крупных произ-в (изготовление латексных изделий, сыроварение, произ-во творога) С. является одним из важнейших технологич. процессов, к-рый необходимо в максимальной степени интенсифицировать. В ряде других случаев, напр. при «выпотевании» избытка пластификатора из пластифицированных полимеров, при вытекании нитроглицерина из бездымного пороха, при черствении хлеба и т. д. С. рассматривается как безусловно нежелательное явление, к-рое следует устранить.

Лит.: Липатов С. М., Физико-химия коллоидов, М.—Л., 1948; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964.

И. Н. Влодавец.

СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА (цианистоводородная кислота, цианистый водород, формонитрил) HCN — бесцветная жидкость с запахом горького миндаля; т. пл.— 13,1°; т. замерз. —14°; т. кип. 25,7°; критич. темп-ра 183,5°, критич. давление 53,2 *ат*; d_4^{20} 0,688; С. к.— эндотермич. соединение, теплота образования (жидк.) $\Delta H^c_{298} = -25{,}2$ *ккал/моль*; теплота сгорания 159,3 *ккал/моль*; n_D^{10} 1,2675; поверхностное натяжение (жидк.) 18,2 *дин/см*; вязкость при 20,2° 0,2014 *спуаз*. Дипольный момент 2,8 *D* и диэлектрич. проницаемость (120 при 17°, 205 при 13°) указывают на полярный характер связей в С. к.; она очень слабая кислота ($K = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$ при 18°); вытесняется из солей действием фенола, борной к-ты и двуокиси углерода; растворы солей обладают щелочной реакцией и запахом С. к. Степень ассоциации жидкой HCN около 2, даже парообразная С. к. при темп-ре кипения ассоциирована на 3%; смешивается с водой и многими органич. растворителями во всех отношениях. Как растворитель С. к. обладает сильной ионизирующей способностью. Смеси паров С. к. и воздуха, содержащие 6—40% HCN (по объему), могут взрывать; по силе взрыва HCN превосходит тротил; темп-ра самовоспламенения паров С. к. в воздухе 538°.

С. к. открыта Шееле в 1782; впервые получена в жидком безводном состоянии Гей-Люссаком в 1811. С. к. в свободном или связанном виде часто встречается в растениях. В форме глюкозидов, чаще всего *амигдалина*, содержится в семенах горького миндаля (2,5—3,5%), в косточках персиков (2—3%), абрикосов и слив (1—1,8%), вишни (0,8%) и др. В растениях С. к., вероятно, является одним из продуктов ассимиляции азота. Она постоянно встречается в продуктах пирогенного разложения азотистых органич. соединений: в табачном дыме, в газообразных продуктах переработки каменного угля и т. д. С. к. принадлежит к числу немногих органич. соединений, обнаруженных в звездной атмосфере.

Для С. к. возможно строение $HC{\equiv}N$ (нитрил муравьиной кислоты) и $H\overset{\delta+}{N}{\equiv}\overset{\delta-}{C}$: (изонитрильная форма), что соответствует доказанному раздельному существованию изомерных *нитрилов* $RC{\equiv}N$ и *изонитрилов* $RN{=}C$. Химич. свойства С. к. свидетельствуют преимущественно в пользу нитрильной формы; однако при действии диазометана на С. к. образуется ацетонитрил CH_3CN с примесью метилизонитрила CH_3NC. Высокая токсичность С. к. рассматривается как веский аргумент в пользу изонитрильной формы. Как показывают данные спектра комбинационного рассеяния С. к., ее строение соответствует нитрильной форме с незначительной примесью (0,5—1%) изонитрильной.

Известно много способов получения С. к., основанных на различных источниках азота (NH_3, N_2, азотистые органич. соединения) и углерода (древесный уголь, CO, CH_4).

В промышленном масштабе С. к. можно получать по Л. Андрусову окислением смеси NH_3 и CH_4 воздухом над сплавом платины и родия или над Pt на нейтральном носителе: $NH_3 + CH_4 + 1{,}5O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$. С. к. образуется и в отсутствие кислорода при пропускании NH_3 и CH_4 над Pt и Ru при ~1100°: $NH_3 + CH_4 \rightarrow HCN + 3H_2$. Интересен промышленный метод синтеза HCN, состоящий в получении формамида пропусканием CO и NH_3 в метиловый спирт в присутствии BaO как катализатора и в дегидратации формамида пропусканием его паров над Al_2O_3, ThO_2 или $AlPO_4$ при 300—800°: $CO + NH_3 \rightarrow HCONH_2 \xrightarrow{-H_2O} HCN$.

Разработан также вариант без выделения формамида пропусканием смеси CO и NH_3 над нагретым катализатором.

Кроме того, известны многие способы получения HCN из доступных ее солей. Так, при нагревании NaCN, KCN или $K_4Fe(CN)_6$ с разб. H_2SO_4 отгоняется С. к. Один из наиболее доступных способов получения NaCN заключается в нагревании древесного угля с Na в струе NH_3 с постепенным повышением температуры (Кастнер). Сначала при ~300° получается амид натрия: $2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$, далее

$NaNH_2$ с углем (400—600°) образует цианамид натрия: $2NaNH_2 + C \rightarrow Na_2NC{\equiv}N$; наконец, при ~800° происходит дальнейшая реакция с углем: $Na_2NCN + C \rightarrow 2NaCN$.

Многие свойства С. к. соответствуют ее нитрильному строению. Так, при хранении ее водных растворов она превращается в аммониевую соль муравьиной к-ты: $HCN + 2H_2O \rightarrow HCOONH_4$ (одновременно образуются аморфные вещества сложного строения). При гидрировании С. к. превращается в метиламин: $HCN + 2H_2 \rightarrow CH_3NH_2$. Она присоединяет NH_3 и амины, давая производные формамидина: $HCN + RNH_2 \rightarrow HC(=NH)NHR$. Аналогичное присоединение спиртов и хлористого водорода ведет к имидоэфирам муравьиной к-ты: $HCN + ROH + HCl \rightarrow HC(OR){=}NH \cdot HCl$.

По строению С. к. в известной мере сходна с ацетиленом (наличие в обоих HC≡ группы и кислотного атома H, замещаемого металлами). Аналогия с ацетиленом находит отражение в реакциях присоединения ненасыщенных соединений. Так, из эквимолекулярных количеств С. к. и ацетилена в присутствии водного раствора Cu_2Cl_2, содержащего NH_4Cl и HCl (того же катализатора, к-рый применяют для димеризации ацетилена в винилацетилен), получают в пром-сти *акрилонитрил*. Это же вещество может быть получено присоединением С. к. к окиси этилена с последующей дегидратацией нитрила оксипропионовой кислоты: $\overline{CH_2CH_2O} + HCN \rightarrow HOCH_2CH_2CN \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CHCN$. При пропускании С. к. и избытка ацетилена через раскаленные трубки образуется немного пиридина; эта реакция, имеющая лишь теоретич. значение, аналогична образованию бензола из ацетилена. При нагревании 1,5%-ного спиртового р-ра азотистоводородной кислоты с безводной HCN образуется тетразол.

С. к. легко присоединяется к карбонильным соединениям с образованием оксинитрилов (циангидринов): $RR'CO + HCN \rightarrow RR'C(OH)CN$.

Реакция имеет большое значение:

1) она применялась для удлинения цепи альдоз, что сыграло крупную роль в изучении строения сахаров;

2) омыление циангидринов представляет собой один из основных способов получения α-оксикислот:

$$RR'C(OH)CN \rightarrow RR'C(OH)COOH$$

3) при действии аммиака образуются аминонитрилы, к-рые можно омылить в α-аминокислоты:

$$RR'C(OH)CN + NH_3 \rightarrow RR'C(NH_2)CN \rightarrow RR'C(NH_2)COOH$$

4) эфиры метакриловой кислоты получают на производстве, исходя из ацетонциангидрина:

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{HCN} (CH_3)_2C(OH)CN \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = C(CH_3)CN \xrightarrow[H_2SO_4]{ROH} CH_2{=}C(CH_3)COOR$$

С. к. присоединяется также к сопряженным и активированным двойным связям, напр.:

$$CH_2{=}CH - CH{=}CH_2 + HCN \rightarrow NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2;$$
$$CH_2{=}CHOR + HCN \rightarrow CH_3CH(OR)CN$$

Свободные галогены с С. к. образуют *галогеноцианы*; напр.:

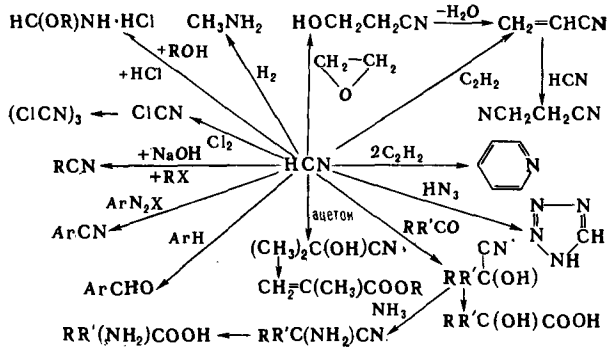
$$HCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + HCl$$

Действием HCN и HCl на ароматич. углеводороды в присутствии $AlCl_3$ можно получить ароматические альдегиды:

$$ArH + HCN + HCl \rightarrow ArCH{=}NH \cdot HCl \rightarrow ArCHO$$

(см. *Гаттермана реакция*).

Химич. превращения С. к. показаны на схеме.



Разработано много способов качественного и количественного определения С. к. Так, при прибавлении к пробе щелочи и $FeSO_4$, с последующим подкислением и добавлением $FeCl_3$, при наличии С. к. выпадает синий осадок берлинской лазури, чувствительность 1 : 50 000. После кипячения с многосернистым аммонием, выпаривания, подкисления и прибавления Fe^{3+} появляется кроваво-красное окрашивание, вследствие образования роданистого железа, чувствительность 1 : 4 000 000. Из методов количественного определения наибольшее значение имеет титрование нитратом серебра по Либиху.

С. к.— очень токсичное, быстродействующее соединение; задерживает окислительные и ферментативные процессы, препятствует переносу кислорода гемоглобином, связывая последний в цангемоглобин, парализует дыхательный центр и вызывает удушье вследствие кислородного голодания. Пары С. к. при концентрации 0,01 *мг/л* в воздухе, даже при продолжительном вдыхании, безвредны для человека. При концентрации же порядка 0,06—0,07 *мг/л* С. к. может вызвать мгновенную смерть. Противоядием служат разб. р-ры перекиси водорода или перманганата, окисляющие С. к. в амид щавелевой к-ты, или же нек-рые сернистые соединения, напр. тиосульфат, превращающий С. к. в роданистые соединения.

При хранении С. к., содержащей воду или следы оснований, в том числе цианидов щелочных металлов, образуются аморфные полимеры переменного состава; зарегистрировано много взрывов при хранении С. к. в железных баллонах; для их предупреждения С. к. должна быть хорошо очищена (в т. ч. и от воды) и введены стабилизаторы (HCl, $CaCl_2$ и др.).

С. к. применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства (полевых мышей, кротов, сусликов), для окуривания железнодорожных вагонов, складов, судов и т. д. В атмосфере, содержащей HCN, наблюдается ускоренное дозревание плодов и овощей. Очень разб. р-ры С. к. (искусственные лавровишневые капли) применяются в медицине. С. к. имеет большое значение как исходный продукт для получения ценных высокомолекулярных соединений (на основе акрилонитрила, метакрилатов, бутадиеннитрильного каучука, триазинов и др.). С. к. используют также в произ-ве синтетич. молочной к-ты. Во время первой мировой войны делались попытки ее использования в качестве ОВ.

Лит.: Williams H. E., Cyanogen compounds, 2 ed., L., 1948; Migrdichian V., The chemistry of organic cyanogen compounds, N. Y., 1947; Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd 8, Stuttgart, 1952; Юкельсон И. И., Технология основного органического синтеза, М., 1958; Руденко Ю. П., Введение в технологию основных продуктов органического синтеза жирного ряда, М.—Л., 1940. *Я. Ф. Комиссаров.*

СИНТАЗЫ — тривиальное наименование нек-рых ферментов, относящихся к классу лиаз (см. *Номенклатура и классификация ферментов*) и катализирующих обратимые реакции присоединения друг к другу

определенных групп по двойным связям. В отличие от *синтетаз* (лигаз), катализирующих присоединение двух молекул, сопряженное с разрывом пирофосфатной связи в молекуле аденозинтрифосфорной к-ты или аналогичного пирофосфата, в реакциях, катализируемых С., нуклеозидтрифосфаты не участвуют. В ряде случаев катализируемые С. реакции могут сопровождаться гидролитич. расщеплением макроэргич. тиоэфирной связи в ацил-коферменте А(ацил-КоА).

К С. относится такой важнейший фермент, как цитрат-синтаза (систематич. название цитрат — оксалоацетат-лиаза, шифр 4.1.3.7), носившая ранее название *конденсирующий фермент*. Другим важным ферментом этой группы является малат-синтаза (систематич. название L-малат — глиоксилат-лиаза, шифр 4.1.3.2), катализирующая образование яблочной к-ты путем конденсации глиоксиловой к-ты и ацетил-КоА. Малат-синтаза является одним из ферментов т. наз. глиоксилатного цикла, служащего источником дикарбоновых к-т (яблочной, фумаровой, янтарной и щавелевоуксусной) для *цикла трикарбоновых кислот*. Очищенная малат-синтаза получена из клеток Escherichia coli фракционированием бесклеточного экстракта $(NH_4)_2SO_4$ с последующей очисткой на геле фосфата кальция. В кристаллич. виде этот фермент не получен.

К С. относятся также нек-рые ферменты, катализирующие различные синтетич. реакции в обмене аминокислот, напр. триптофан-синтаза, осуществляющая образование триптофана из серина и индола, а также цистеин-синтаза, катализирующая синтез цистеина из серина и H_2S. Коферментом обеих этих С. является пиридоксальфосфат.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a.o.], v. 5, 2 ed., N. Y., 1961, p. 305. *В. Б. Спиричев.*

СИНТАНЫ — см. *Дубящие вещества.*

СИНТЕТАЗЫ (лигазы) — класс ферментов, катализирующих соединение двух молекул, сопряженное с разрывом макроэргич. пирофосфатной связи в молекуле аденозинтрифосфорной к-ты (АТФ) или аналогичного нуклеозид-трифосфата:

$$X+Y+АТФ \longrightarrow X-Y+АДФ+фосфат$$

В тривиальных наименованиях ферментов, катализирующих присоединение CO_2, вместо названия «синтетаза» можно пользоваться термином «карбоксилаза» (X-Y-карбоксилаза).

Термин С. (лигазы) применяется лишь для обозначения ферментов, катализирующих реакции присоединения, сопряженные с расщеплением АТФ. Для обозначения ферментов, катализирующих синтетич. реакции, идущие без участия нуклеозидтрифосфатов, используется термин *синтазы*.

Расщепление макроэргич. фосфатной связи АТФ в реакциях, катализируемых С., служит источником энергии, обеспечивающим синтез (см. *Макроэргические связи*). К С., образующим С—О-связи, относятся ферменты, осуществляющие активацию аминокислот и перенос их на «растворимую» рибонуклеиновую к-ту. Катализируемые этими С. реакции являются начальным этапом в процессах биосинтеза белков и играют исключительно важную роль в обмене веществ (см. *Молекулярная биология*, *Нуклеиновые кислоты*). С., катализирующие активацию аминокислот, отличаются высокой субстратной специфичностью. Каждая индивидуальная С. катализирует перенос только одной определенной аминокислоты на соответствующую молекулу «растворимой» РНК. К таким С. относятся L-аланил-sРНК — синтетаза (шифр 6.1.1.7), тирозил-sРНК — синтетаза (шифр 6.1.1.1) и др.

К С., образующим С—S-связи, относятся т. наз. кислототиоловые лигазы, катализирующие синтез различных ацилпроизводных *коферментаА* (ацетил-КоА — карбоксилаза, шифр 6.4.1.2, и сукцинил-КоА — синтетаза, шифр 6.2.1.4.).

Среди С., катализирующих образование С—N-связей, важное значение имеют амидсинтетазы, осуществляющие синтез глутамина и аспарагина из соответствующих аминокислот и аммиака. Механизм реакции, катализируемой глутаминсинтетазой [систематическое название L-глутамат: аммиак — лигаза (АДФ); шифр 6.3.1.2], по-видимому, состоит в том, что молекулы АТФ и глутамина, располагаясь на поверхности активного центра фермента, вступают во взаимодействие друг с другом, в результате чего образуются связанные с ферментом АДФ и глутамилфосфат. Последний подвергается нуклеофильной атаке со стороны аммиака, образуя глутамин. Нек-рые ферменты этой группы, напр. аргининосукцинат-синтетаза (шифр 6.3.4.5), играют важную роль в процессах мочевинообразования, а также в синтезе пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов.

К С., катализирующим образование углерод-углеродных связей, относятся уже упомянутые *карбоксилазы*, в частности пируваткарбоксилаза (шифр 6.4.1.1), катализирующая превращение пирувата в оксалоацетат, а также ацетил-КоА — карбоксилаза, катализирующая синтез малонил-КоА из ацетил-КоА и CO_2. Последний фермент играет важную роль в биосинтезе жирных кислот из ацетил-КоА. Другим важным ферментом этого подкласса является пропионил-КоА — карбоксилаза (шифр 6.4.1.3), катализирующая карбоксилирование пропионил-КоА в метилмалонил-КоА, к-рый изомеризуется далее в сукцинил-КоА с помощью фермента метилмалонил-КоА-мутазы. Эти две реакции обеспечивают в живом организме утилизацию остатка пропионовой к-ты, к-рый, превращаясь в сукцинат, включается в *цикл трикарбоновых кислот*, где сгорает до CO_2 и H_2O. В состав простетич. группы карбоксилаз входит витамин биотин, связанный ациламидной связью с ε-NH_2-группой остатка лизина полипептидной цепи апофермента и принимающий непосредственное участие в механизме каталитич. действия карбоксилаз, осуществляя активирование и перенос CO_2 на соответствующий акцептор. Активирование CO_2 достигается в результате образования промежуточного соединения, т. наз. CO_2-биотинфермента, в к-ром CO_2 связана с 1-N-атомом биотина макроэргич. связью. См. также *Биотины*, *Декарбоксилирование*, *Декарбоксилазы*, *Карбоксилирование*.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Линен Ф., Кнаппе И., Лорх Э., Органические коферменты и их антиметаболиты. Биотин — кофермент транскарбоксилирования, в кн.: Труды V Международного биохимического конгресса. Москва 10—16 авг. 1961 г. Симпозиум IV, М., 1962; The enzymes, ed. P. D. Boyer, v. 6, 2 ed., N. Y.—L., 1962, p. 373, 387, 401, 493; Wood H. G. [a. o.], Biochem. Z., 1963, 337, № 3, 247. *В. Б. Спиричев.*

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ — см. *Высшие жирные кислоты.*

СИНТЕТИЧЕСКОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО (искусственное жидкое топливо) — горючие жидкости, состоящие из смеси углеводородов, применяемых как топливо для различных двигателей. Произ-во С.ж. т. — сравнительно новая отрасль техники, базировавшаяся гл. обр. на переработке твердых горючих ископаемых (бурых и каменных углей, сланцев и др.); ее развитие и экономич. значение в разных странах определяются в основном степенью обеспеченности нефтью, к-рая является основным источником получения различных видов жидкого топлива и сырья для органич. синтеза. Проблема произ-ва С. ж. т. возникла в годы первой мировой войны в Германии в связи с отсутствием собственной нефти. Большое развитие эта отрасль пром-сти получила в период подготовки ко второй мировой войне. В 1942—44 гг. общая выработка С. ж. т. на базе твердых горючих ископаемых (бурых и каменных углей) в Германии составила ок.

5,0 млн. *т* в год. Исследования по разработке процессов получения С. ж. т. и сырья для пром-сти органич. синтеза на базе твердых горючих ископаемых проводятся и в странах, богатых нефтью. Современные процессы производства С. ж. т. позволяют получать продукты, по качеству близкие продуктам, получаемым из нефти, хотя в экономическом отношении переработка твердых горючих ископаемых на соответствующие продукты менее выгодна, чем переработка нефти.

С. ж. т. из твердых горючих ископаемых можно получать: *полукоксованием*, деструктивной гидрогенизацией (см. *Гидрогенизация деструктивная*), а также *газификацией твердых топлив* с последующим синтезом из получаемой при этом смеси CO и H_2 различных углеводородов.

При полукоксовании получаются *полукокс*, *деготь первичный* (смола), *подсмольная вода* и газы. Сырьем для произ-ва С. ж. т. является первичный деготь, выход к-рого из бурых и каменных углей составляет 8—10%. Получение С. ж. т. методом полукоксования может представлять промышленный интерес лишь для переработки твердых горючих ископаемых, к-рые дают достаточно высокий выход первичного дегтя с невысоким содержанием кислых веществ (фенолов) и оснований (напр., сапропелиты, сланцы). Поскольку при полукоксовании органич. вещество твердых горючих ископаемых лишь в небольшой части может быть превращено в С. ж. т. (большая часть углерода остается в полукоксе, нек-рая часть переходит в газ), этот метод не имеет существенного значения для произ-ва С. ж. т.

При получении С. ж. т. методом деструктивной гидрогенизации высокомолекулярных соединений переработку органич. вещества твердого горючего в С. ж. т. проводят в присутствии катализаторов при 400—500° и давлении водорода 200—700 *атм*. В зависимости от условий проведения процесса, конечными продуктами могут быть: бензин; бензин и дизельное топливо; бензин, дизельное топливо и мазут. В получаемых конечных продуктах почти нет серы. Сырьем для деструктивной гидрогенизации могут служить бурые и каменные угли, первичный деготь и нефтяные остатки; при переработке бурых и каменных углей выход бензина составляет ок. 50—55% от органич. массы угля, с октановым числом ок. 70, а при гидрогенизации первичного дегтя или нефтяных остатков 70—80% с октановым числом 60—65. Расход водорода при гидрогенизации углей составляет ок. 12%.

Получение С. ж. т. из окиси углерода и водорода. Для синтеза применяют очищенную от сернистых и азотистых соединений и ароматич. углеводородов смесь окиси углерода и водорода в различных соотношениях (но не выше 1 : 2); содержание $CO+H_2$ в газовой смеси ок. 85%. Синтез ведут в присутствии след. катализаторов: кобальт-торий-магниевого, осажденного на кизельгуре; железо-медного с различными добавками промоторов; сплавных железных. Теоретич. выход углеводородов при 100%-ном превращении CO 208,4 *г/нм*^{3} газа. Практич. выход составляет до 85% от теоретического. Синтез над кобальт-торий-магниевым катализатором проводится при атмосферном давлении и под давлением 10 *атм* при 170—200°; над железо-медным и сплавным железным катализаторами при 20—25 *атм* и 200—320°. Глубина превращения окиси углерода ок. 92%. В результате синтеза при атмосферном давлении получают смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов; при синтезе под давлением, кроме того,— побочные продукты (кислородсодержащие соединения). С. ж. т., состоящие в основном из насыщенных углеводородов, наз. синтином.

В странах с большими запасами нефти и природного газа получение С. ж. т. на базе твердых горючих ископаемых не имеет перспектив.

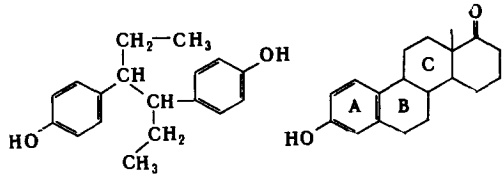
Лит.: Рапопорт И. Б., Искусственное жидкое топливо (Химия и технология), 2 изд., М., 1955; Гойхрах И. М., Пинягин Н. Б., Химия и технология искусственного жидкого топлива, 2 изд., М., 1954; Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 238 и № 6, 308. *И. Б. Рапопорт.*

СИНТИН — см. *Синтетическое жидкое топливо.*

СИНТОМИЦИН — см. *Левомицетин.*

СИНЭСТРОЛ [гексэстрол, *мезо*-3,4-ди-(*п*-оксифенил)-гексан] $C_{18}H_{22}O_2$, мол. вес 270,37 — кристаллы (иглы из бензола), т. пл. 184—186°; диметиловый эфир — пластинки (из ацетона с метанолом), т. пл. 146°; диацетат, т. пл. 149°.

С. — синтетич. аналог природных стероидных эстрогенных гормонов (напр., эстрона), может рассматриваться как стероид с разомкнутыми кольцами В и С.



синэстрол эстрон

С. — белый (или желтоватый) порошок, легко растворим в спирте, хлороформе, р-рах щелочей, растворим в маслах, нерастворим в воде.

Из многочисленных схем синтеза С. практич. значение приобрел метод Караша из анетола:

$$n\text{-}CH_3OC_6H_4CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{HBr}$$

$$\rightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4CHBrCH_2CH_3 \xrightarrow[COCl_2]{C_2H_5MgBr}$$

$$\rightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4\overset{H_5C_2}{\overset{|}{C}}H-\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}H-C_6H_4OCH_3\text{-}n \xrightarrow{KOH} C.$$

При нагревании раствора с серной к-той наблюдается бурое окрашивание и зеленая флуоресценция, пропадающая после добавления воды. При добавлении к нагретому раствору С. в хлороформе серной к-ты и формалина наблюдается вишнево-красная окраска хлороформного слоя. Для количественного определения С. используют его способность бромироваться.

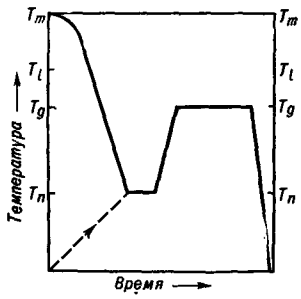
По физиологич. активности С. равноценен эстрону, но в отличие от последнего может вводиться per os, т. к. не дезактивируется в желудочно-кишечном тракте. С. применяют для лечения заболеваний женской половой сферы, вызванных недостатком эстрогенных гормонов в организме, а также для лечения гипертрофии и рака предстательной железы у мужчин и рака молочной железы у женщин в постклимактерич. периоде.

Лит.: Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Щукина М. Н., Фармация, 1942, № 4, 33; Государственная фармакопея СССР, 9 изд., М., 1961; Kharasch M. S., Kleiman M., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, № 4, 491. *Г. В. Кадатский.*

СИТАЛЛЫ (закристаллизованные стекла)* — стеклокристаллич. материалы, получаемые при введении в расплавленное стекло катализаторов, в результате чего в объеме стекла возникают центры кристаллизации, на к-рых происходит рост кристаллов

* Термин «Ситаллы» предложен И. И. Китайгородским и происходит от слов «стекло» и «кристалл». В зарубежной литературе подобные материалы известны под названиями «пирокерам», «витрокерам», «стеклофарфор», «силиталь», «стеклокерамика» и др. Изобретателем стеклокристаллич. материала — пирокерама, является S. D. Stookey (США), получивший закристаллизованное стекло с размерами кристаллов порядка 1 *мк* и механич. прочностью, в несколько раз превышающей прочность исходного стекла.

основной фазы. Стеклообразное состояние вещества является метастабильным и вызывается быстрым ростом вязкости вещества по мере роста степени переохлаждения. Чтобы снизить небходимую для процесса кристаллизации степень переохлаждения, следует перейти от самопроизвольной кристаллизации к вынужденной — путем резкого снижения энергии образования кристаллич. зародыша критич. размеров (см. *Кристаллизация*), что достигается введением затравки (катализаторов), т. е. готовых поверхностей раздела. В зависимости от состава стекла, типа катализатора и режима термич. обработки из одного и того же состава стекла можно получить С. с различными кристаллич. фазами, а следовательно, и с различными заранее заданными свойствами. Такой управляемый процесс получения С. называют катализированной кристаллизацией стекла. Процесс получения С. в основном является общим для самых разнообразных стекол и вводимых катализаторов. Первая стадия — плавление шихты соответствующего состава (с катализатором), затем формование расплавленного стекла в прозрачные изделия; после этого изделие может быть отожжено и охлаждено до комнатной темп-ры или перенесено при темп-ре красного каления в печь для термич. обработки с целью превращения в С. Схема режима тепловой обработки стекла для его превращения в С. показана на рисунке.



Схематический цикл процесса превращения стекла в ситалл: T_m—темп-ра плавления (варки) стекла; T_l — темп-ра ликвидуса; T_n— темп-ра максимальной скорости роста зародышей кристаллов; T_g — темп-ра максимальной скорости роста кристаллов.

Сначала стекло плавится при темп-ре T_m (более высокой, чем темп-ра ликвидуса наиболее высоко плавящейся кристаллич. фазы T_l). Затем расплавленное стекло формуется в изделие и охлаждается до темп-ры образования центров кристаллизации T_n. В нек-рых случаях стекло охлаждается до темп-ры отжига или даже до комнатной темп-ры и затем нагревается до темп-ры T_n по пунктирной кривой (см. рисунок). В этой стадии стекло все еще прозрачно. При темп-ре T_n стекло выдерживается ок. 1 часа или до тех пор, пока число центров кристаллизации не достигнет максимума. На первой стадии термообработки в исходном стекле образуется жесткий кристаллич. каркас, допускающий последующее его нагревание до более высоких темп-р без деформации изделия. Затем изделие нагревается со скоростью несколько градусов в минуту до темп-ры роста кристаллов T_g и выдерживается при этой темп-ре до тех пор, пока кристаллизация в объеме стекла не будет достаточно полной. Скорость нагревания между темп-рами первой и второй стадий тепловой обработки не должна превышать 5° в минуту — во избежание деформации изделия. Выдержка при темп-ре кристаллизации практически находится в интервале 2—6 часов. Величина T_n обычно примерно на 50° выше темп-ры отжига стекла, а T_g примерно на 100° ниже темп-ры ликвидуса T_l.

Важнейшей стадией в процессе получения С. является образование центров кристаллизации в объеме стекла, вызываемое в ряде случаев введением незначительных количеств (сотые доли процента) Au, Ag, Pt или Cu. В результате последующего облучения и термообработки в объеме стекла возникают коллоидные частицы указанных металлов, на к-рых затем выпадают силикатные кристаллич. фазы. Образование центров кристаллизации также может быть вызвано введением в отдельные составы стекол нескольких процентов TiO_2, ZrO_2, P_2O_5, фторидов, ZnO, Cr_2O_3, V_2O_5, Ni_2O и др.

Методы получения С. в основном классифицируются след. образом:

1. С катализатором Au^+, Ag^+ или Cu^+ (метод Стуки, особенно характерен для получения светочувствительных стекол в системе $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$); при этом компоненты стекол колеблются в пределах (вес. ч.): 73—81 SiO_2; 6—13 Li_2O; 0—4 Na_2O; 0—3 K_2O; 4—10 Al_2O_3; 0,03—0,04 CeO_2; 0,018—0,03 Au (или 0,006—0,02 Ag, или 0,003—0,1 Cu). После воздействия на эти стекла коротковолновой радиации в них образуются зародыши кристаллизации, концентрацией к-рых можно управлять, заменяя ионы церия ионами Sn^{2+}, Sb^{3+} и др. После образования зародышей кристаллизации при 600—750° происходит первичная кристаллизация, а при 850—900°— вторичная.

2. С катализатором TiO_2. Метод характерен для кристаллизации стекол в системах: $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ и $MgO—Al_2O_3—SiO_2$, к к-рым добавляют 2—24% TiO_2; одной из кристаллич. фаз С. в этом случае является кордиерит.

3. С катализатором, состоящим из соединений Pt, вводимой в количестве до 0,04% (вес.). Метод характерен для систем $Li_2O—SiO_2$ и $Li_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2$.

4. С катализатором, состоящим из соединений фтора (по Лунгу и Попеску). При введении фтора в системы: $SiO_2—MgO—R_2O$, $SiO_2—Al_2O_3—MgO—R_2O$ и $SiO_2—Al_2O_3—MgO—CaO$ был получен «румынский стеклофарфор» с одной кристаллич. фазой; размер кристаллов 1—5 *мк*.

5. С катализатором ZrO_2. Для этого, напр., применяют стекло состава (вес. ч.):

$$14\ Li_2O—14MgO—6Al_2O_3—69SiO_2—10ZrO_2—17P_2O_5$$

Первая кристаллизация происходит при 650—850°, вторая — при 950—1100°. В данной системе получены С. с $\sigma_{изг.} \cong 5000$ *кг/см*² и коэфф. линейного расширения не более $10 \cdot 10^{-7}$.

Известны также методы кристаллизации стекол, содержащих в качестве катализаторов P_2O_5, ZnO, а также Cr_2O_3, V_2O_5 и Ni_2O. При этом с V_2O_5 на основе метафосфатных стекол получены С. с полупроводниковыми свойствами.

6. Без введения катализатора, напр. в стеклах состава (вес. ч.): $4Li_2O$; 15—$23MgO$; 15—$27Al_2O_3$; 54—62 SiO_2; первичная кристаллизация происходит при 750—850°, вторичная — при 900—1100°. Механизм действия катализаторов и кинетика кристаллизации изучены еще мало.

Практически для получения С. пользуются окисными катализаторами, гл. обр. TiO_2; в области светочувствительных стекол сохранили свое значение и металлич. катализаторы. Критич. размер центров кристаллизации в зависимости от кристаллизуемой системы и катализатора равен 10—500 Å. В ряде случаев С. получают из стеклянного порошка методами, принятыми в керамич. технологии, с последующей термич. обработкой изделий для их кристаллизации. С. могут быть получены также из расплавов стекол на основе нерудных ископаемых горных пород как огненно-жидких, так и отвальных металлургич. шлаков (шлакоситаллы). К последним прибавляют ок. 35 вес. % кварцевого песка, 2,5—4,5% катализаторов кристаллизации (сульфиды железа и марганца) и окислы, регулирующие окислительно-восстановительные процессы. Возможно получение шлакоситаллов (черного, белого, голубого и др.), у к-рых $\sigma_{изг.}$ достигает 2500 *кг/см*². Такие С. обладают исключительно высокой износоустойчивостью, а также химич. и термич. стойкостью.

С. обладают высокой прочностью, твердостью, химич. и термич. устойчивостью и темп-рой размягчения (достигающей 1350—1450°), малым тепловым расширением и др. свойствами. Напр., С., известный под названием «широкерам», в 9 раз прочнее прокатанного стекла, тверже высокоуглеродистой стали, легче алюминия, а по коэфф. расширения и термостойкости не отличается от кварца. По диэлектрич. свойствам С.— изоляторы (ε=5—10); они имеют высокую диэлектрич. прочность, а по диэлектрич. потерям, особенно при высоких частотах, сравнимы с лучшими образцами электрокерамики.

Одной из важных характеристик С., отличающих их от др. материалов, является их микроструктура, в к-рой отсутствуют пористость и пустоты, что обусловливает газо- и влагонепроницаемость С.; размер отдельных кристаллов не превышает 1 *мк*; в нек-рых случаях полная кристаллизация заканчивается при размере кристаллов в 200—300 Å. Содержание стекловидной фазы в лучших образцах С. не превышает 5%. Высокая механич. прочность С.— следствие микрокристаллич. неориентированной переплетающейся структуры кристаллов, распределяющей напряжения

равномерно по всему объему материала; наличие в их структуре множества переплетающихся кристаллов затрудняет распространение трещин, что и является одной из причин их повышенной прочности.

С., благодаря нек-рым весьма важным свойствам (небольшая плотность, высокая термич. стойкость, большое отношение прочности к плотности и др.), являются весьма перспективными материалами для использования их в различных областях, в частности в авиации.

Наиболее широкое распространение получили С. в системах $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ и $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ с катализатором TiO_2. В системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2$, особенно в области кристаллизации кордиерита ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), получены высокопрочные ($\sigma_{изг.}$ в 2,5 раза более, чем у спеченной керамики из того же состава) и твердые С. с низким тепловым расширением и хорошими диэлектрич. характеристиками при высоких частотах. Одной из важнейших областей применения кордиеритовых С. (пирокерама) в США является произ-во обтекателей радиолокационных антенн, ракет и сверхзвуковых управляемых снарядов. Из С. могут быть изготовлены дешевые и прочные электроизоляторы и детали радиоаппаратуры, реакторы и химически стойкая аппаратура, подшипники и др. Одним из основных преимуществ С. является возможность удешевления их изготовления примерно в четыре раза (по сравнению с обычной технологией керамич. производства). Из шлакоситаллов могут быть получены ценные строительные, в том числе цветные материалы, детали и элементы сборных домостроительных конструкций и др. Весьма перспективным является применение метода объемной кристаллизации в технологии каменного литья или камнелитейном деле.

Закономерности кинетики и механизма образования центров кристаллизации и роста кристаллов основной фазы, а также режимы тепловой обработки всех типов С. изучены еще очень мало, однако, благодаря экономичности процесса производства С., особенно шлакоситаллов, и их замечательным свойствам С. в ближайшее время найдут широкое применение в технике и строительстве.

Лит.: Бережной А. И., Светочувствительные стекла и стеклокристаллические материалы типа «пирокерам», М., 1960; Стеклообразное состояние. Сб. статей, вып. 1 — Катализированная кристаллизация стекла, М., 1963; Progress in ceramic science, ed. J. E. Burke, v. 2, L.—[a. o.], 1962, p. 77—102; Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Proceedings, Columbus (Ohio), 1962, p. 120 (Amer. ceramic Soc.); Китайгородский И. И., Ж. Всес. хим. об-ва, 1963, 8, № 2, 192; Торопов Н. А., Вестн. АН СССР, 1963, № 10, 43.

А. М. Черепанов.

СИТОВЫЙ АНАЛИЗ — определение гранулометрич. (зернового) состава сыпучих материалов просеиванием (см. *Просеивание и классификация*). С. а. применим для материалов крупностью 10—0,04 *мм* (для измерения фракционного состава более грубых продуктов используют грохочение). Гранулометрич. состав более тонких порошков и суспензий определяется седиментометрич., микроскопич. или ультрацентрифугальным анализом. С. а. производят с помощью набора сит, отличающихся различной величиной отверстий; просеиваемый материал разделяется на классы или фракции, в каждом из к-рых частицы незначительно отличаются друг от друга по размеру. При просеивании сыпучего материала часть его проходит через сито (проход), а остальная часть остается на сите (остаток). Число фракций, получаемых при просеивании через набор из n последовательных сит, составляет $n+1$.

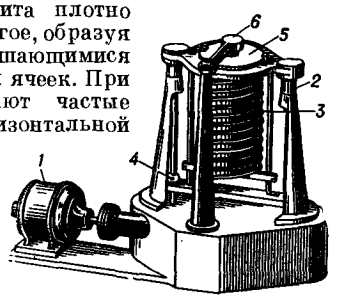
Днища сит, применяемых для С. а., представляют собой проволочные сетки (реже металлич. листы с перфорированными отверстиями). В химич. пром-сти применяют сита с проволокой из углеродистой стали, меди, латуни, фосфористой бронзы, никеля и др. сплавов. Наиболее часто сита классифицируют согласно линейным размерам их отверстий. Как правило, сетки изготовляют с квадратными отверстиями с размерами стороны ячейки в свету по ГОСТ 3584—53 и 6613—53; номер сетки соответствует номинальному размеру стороны ячейки в свету в *мм* или корню квадратному из числа отверстий, приходящихся на 1 *см*^{2} поверхности сита (см. табл. 1).

Таблица 1

	№ сетки							
	2,5	2	1,25	0,7	0,4	0,25	0,1	0,04
Номинальный размер стороны ячейки в свету, *мм*	2,5	2,0	1,25	0,70	0,40	0,25	0,10	0.04
Номинальный диаметр проволоки, *мм*	0,5	0,5	0,4	0,3	0,15	0,13	0,07	0,03

Наряду с приведенной шкалой, принятой преим. в СССР, за рубежом пользуются также др. шкалами, из к-рых наиболее распространена шкала Тейлора (США) для сит с отверстиями от 1 *мм* и меньше. По этой шкале, характеризующейся числом «меш» — количеством отверстий на линейный дюйм (25,4 *мм*), — номер сита равен числу меш; основным является сито № 200 (200 меш; размер отверстий 0,074 *мм*). Эти сита характеризуются постоянным для всех сит переходным модулем, равным $\sqrt{2}$ (т. е. величины отверстий ближайших по данной шкале сит отличаются в $\sqrt{2}$ раз).

С. а. можно производить ручным и механич. способами; в зависимости от свойств исследуемого материала применяются сухой или мокрый методы анализа. Общая величина потерь при С. а. не должна превышать 1%. На рисунке приведен прибор для сухого просеивания с эксцентриковым приводом. Прибор содержит сита с размерами ячеек от нескольких *мм* до 63 *мк*; сита плотно вставляются одно в другое, образуя набор сеток, с уменьшающимися сверху вниз размерами ячеек. При рассеве сита совершают частые круговые качания в горизонтальной плоскости; одновременно специальным устройством производится постукивание по крышке набора. В нек-рых случаях для С. а. применяют также приборы с инерционным, электромагнитным и др. типами приводов. Отобранная для рассева проба тщательно перемешивается, просушивается при 105—110° до воздушно-сухого состояния, после чего из нее отбирается навеска, величина к-рой зависит от размера зерен анализируемого материала (табл. 2).



Механический прибор для просеивания: *1* — электропривод; *2* — рама; *3* — набор сит; *4* — эксцентрик; *5* — крышка набора; *6* — ударник.

Таблица 2

Размер зерен, *мм*	11—8	8—6	6—4	4—2	2—1	1—0,5	0,5—0,25	Меньше 0,25
Навеска, *г*	12 500	5000	2000	1000	500	250	100	50

Погрешность при взвешивании не должна превышать 2% для крупных проб и 1% для мелких (250—50 *г*). Навеску помещают в верхнее сито набора и просеивают через весь комплект сит. По окончании рассева остатки на каждом из сит взвешивают с точностью до 0,01 *г* и вычисляют содержание фракций в исходной пробе в вес. %. При просеивании тонкодисперсных материалов, склонных к агрегированию, в нижние сита помещают резиновые шайбы или пробки для растирания образующихся комков. Отклонение суммарного веса остатков на всех ситах и прохода через последнее сито не должно превышать 2% от исходной навески.

Для особо точного определения гранулометрич. состава материалов, растрескивающихся при темп-ре ниже 105°, а также склонных к агрегированию при встряхивании или содержащих большое количество мелкой фракции, применяется мокрый С. а. Для этого используют жидкость, хорошо смачивающую частицы просеиваемого материала и не образующую с ним р-ров или химич. соединений (дистиллированная вода, керосин и др.). В анализируемую пробу вводят минимальное количество жидкости и тщательно перетирают до образования густой кашицы, после чего добавляют жидкость (до концентрации ок. 20 *г/л*) и разделяют на фракции промыванием слабой струей жидкости до тех пор, пока слив не станет прозрачным.

Результаты анализа записывают в виде таблицы с указанием классов и их веса в процентах к исходному весу пробы; применяется также графич. изображение результатов анализа в виде суммарных или дифференциальных кривых, а также столбиковых диаграмм.

Лит.: Аринушкина Е. В., Руководство по химическому анализу почв, М., 1962; Арашкевич В. М., Основы обогащения руд, Свердловск, 1959; Ромадин В. П., Пылеприготовление, М.—Л., 1953; Рухин Л. Б., Гранулометрический метод изучения песков, Л., 1947; Таггарт А. Ф., Справочник по обогащению полезных ископаемых, пер. с англ., т. 4, М., 1950; Фигуровский Н. А., Седиментометрический анализ, М.—Л., 1948. *М. П. Моргулис.*

СКАНДИЙ (Scandium) Sc — химический элемент III гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 21, ат. в. 44,956. В природе известен только один стабильный изотоп Sc^{45}. Из искусственных радиоактивных изотопов практич. интерес представляет Sc^{46} ($T_{1/2}$=83,9 дня), применяемый как радиоактивный индикатор. С.— первый *переходный элемент* с одним 3*d*-электроном; конфигурация внешних электронов атома $3d4s^2$. Энергии ионизации (в *эв*): $Sc^0 \to Sc^+ \to Sc^{2+} \to Sc^{3+}$ равны соответственно 6,54; 12,80; 24,75. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом С. 24±1,0 *барн*.

Существование С. было предсказано Д. И. Менделеевым в 1870 на основании открытого им периодического закона. Менделеев подробно описал свойства С., условно назвав его экабором. Сравнительно скоро (1879) С. был открыт Нильсоном в процессе разделения редкоземельных элементов эрбиевой группы, полученных из минерала гадолинита, впервые найденяого в Скандинавии (отсюда и название элемента).

Содержание С. в земной коре $6 \cdot 10^{-4}$ вес. %. С.—типично литофильный элемент, характеризующийся геохимич. близостью с редкоземельными элементами иттриевой группы, магнием и 2-валентным железом. Будучи *рассеянным элементом*, С. содержится в виде незначительной примеси (от 0,03 до 0,0001% Sc_2O_3) во многих, обычно темноцветных, минералах интрузивных пород. Повышенные содержания С. (>0,01—0,03%) отмечаются в минералах постмагматич. образований, гл. обр. пегматитов и грейзенов (танталониобаты редкоземельных элементов, вольфрамиты, касситериты, бериллы, цирконы). Из собственных минералов С. известны тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$ и стереттит $Sc(PO_4) \cdot 2H_2O$, к-рые встречаются очень редко и не образуют промышленных месторождений. Возможными природными источниками для промышленного получения С. могут быть касситериты, вольфрамиты (0,2 вес. % Sc_2O_3), минералы редкоземельных элементов (эвксенит, хлопинит, ксенотим и др., до 0,01—0,2% Sc_2O_3), бериллы (0,2%), мусковиты и ферримусковиты (0,6 %), цирконы (0,08%), золы каменных углей (0,009%), бокситы (0,01%), пироксениты и габбро (0,02%).

Физические и химические свойства. С.— серебристый металл с характерным желтым отливом. С. существует в двух кристаллич. модификациях. При обычной темп-ре он кристаллизуется в гексагональной решетке с периодами a=3,3080Å и c=5,2653Å; плотн. 3,02 (25°). Выше 1350° устойчива объемноцентрированная кубич. решетка. Ат. радиус 1,64Å, ионный радиус Sc^{3+} 0,83Å. Т. пл. 1539±5°, т. кип. ~2700°. Выше 1600° С. летуч; давление пара P (*мм рт. ст.*) можно вычислить по ур-нию: $\lg P = \frac{-1,7177 \cdot 10^4}{T} + 8,2979$ (где T в °К). *Теплота плавления* 4,2 *ккал/г-атом*, теплота испарения 78,6±0,7 *ккал/г-атом* (1630°), теплота сублимации 80,79 *ккал/г-атом* (25°). Уд. теплоемкость 6,01 *ккал/г-атом·град* (25°). Термич. коэфф. линейного расширения $11,4 \cdot 10^{-6}$ (400°). Уд. электросопротивление 54—$70,7 \cdot 10^{-6}$ *ом·см* (25°); его температурный коэфф. 2,463 (25—100°). Работа выхода электрона 3,3 *эв*. С.— слабый парамагнетик, атомная магнитная восприимчивость $236 \cdot 10^{-6}$ (20°). С.—мягкий металл, легко обрабатывается в чистом состоянии (при отсутствии примесей кислорода и других неметаллов). Его можно прокатывать, штамповать, ковать и сваривать в инертной атмосфере. Твердость по Бринеллю поликристалла 75—100 *кГ/мм²* (99% Sc), микротвердость 75±5 *кГ/мм²* (99,8% Sc). Для С. чистотой 96—98% предел прочности, *кГ/мм²*: на разрыв 25—30, при сжатии 100; пластичность при сжатии 25—30 *кГ/мм²*.

С. характеризуется достаточно высокой химич. активностью. В соединениях он проявляет валентность +3, но в особых условиях могут быть получены соединения 2-валентного С., напр. $ScSO_4$, $ScCl_2$. Окислительно-восстановительные потенциалы: Sc^{3+}/Sc^{2+} 1,498 *в*, Sc^{2+}/Sc 1,724 *в*. С. очень легко поглощает газы, взаимодействуя с ними. На воздухе при 20° он покрывается защитной пленкой Sc_2O_3 толщиной 150—600 Å. Заметное окисление С. на воздухе начинается при 250°, в атмосфере кислорода — при 200°. Реакция окисления протекает значительно быстрее в присутствии H_2O. Взаимодействие С. с водородом при 450° дает гидрид ScH_2, кристаллизующийся в кубич. системе с a=4, 78309 Å. В области темп-р 400—600° С. взаимодействует с галогенами с образованием соединений типа $ScГ_3$. Реакция с азотом начинается практически только выше 600°, протекает со значительной скоростью при 800° и завершается образованием ScN. В процессе окисления массивных образцов С. в интервале 600—900° наружному окисному слою предшествует внутренний темный слой ScN. Нитрид С.— тугоплавкое соединение (т. пл. 2550 ±50°) с металлическими свойствами. Выше 1000° образуются тугоплавкие соединения С. с бором, бориды — ScB_2 (т. пл. 2250°), ScB_4, ScB_{12}; углеродом — карбид ScC (температура плавления 1900±50°, уд. электросопротивление 274 *мком·см*, микротвердость 2720 *кГ/мм²*) и кремнием — силициды Sc_5Si_3, Sc_3Si_5, $ScSi_2$. Взаимодействие С. с серой, селеном и теллуром также протекает при повышенных темп-рах и полностью завер-

шается при нагревании до 1000° с образованием соединений типа Sc_2X_3.

Металлич. С. не реагирует с H_2O даже при кипячении. Однако он легко взаимодействует с р-рами HCl, H_2SO_4, HNO_3. С понижением концентрации кислоты скорость растворения С. резко падает и в 0,001 н. р-ре она чрезвычайно мала. Растворение С. в разб. HNO_3 протекает с образованием NH_4NO_3, скорость процесса значительно меньше, чем в случае HCl и H_2SO_4. На металлич. С. практически не действуют разб. р-ры NaOH (~10%) и смесь конц. HNO_3 и HF (1 : 1). В водных р-рах соединения С. заметно гидролизуются, наблюдается ярко выраженная склонность к образованию основных солей, ионы Sc^{3+} проявляют тенденцию к полимеризации и образованию весьма прочных комплексных соединений. Комплексообразующая способность у С. выражена сильнее, чем у редкоземельных элементов и алюминия, в этом отношении по свойствам он близок к цирконию, гафнию и особенно торию.

Окись Sc_2O_3 — химически достаточно прочное, тугоплавкое соединение белого цвета. Ее получают прокаливанием гидроокиси, нитрата, оксалата, сульфата и т. п. При невысоких темп-рах прокаливания может быть получена аморфная форма Sc_2O_3. Кристаллич. окись имеет кубич. объемноцентрированную решетку, $a=9{,}854\pm0{,}005$ Å, плотн. 3,75; т. пл. 2300°; теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298}=-410$ *ккал/моль*. Sc_2O_3 обладает значительной эмиссионной способностью. По термоэлектронным свойствам Sc_2O_3 близка к ThO_2. Кристаллич. Sc_2O_3 плохо растворяется в холодных разб. к-тах, значительно лучше — при нагревании и хорошо — в конц. к-тах. При этом образуются растворимые соли С. В результате взаимодействия Sc_2O_3 с окислами ряда одно-, 2- и 3-валентных металлов при повышенных темп-рах получаются соединения — скандиаты. Их синтез протекает легче при прокаливании соосажденных гидроокисей соответствующих элементов, смесей их карбонатов, нитратов или оксалатов. Были получены скандиаты лития и натрия $MeScO_2$, щелочно-земельных $Me(ScO_2)_2$ и редкоземельных элементов ($LaScO_3$, $NdScO_3$, $CeScO_3$, $PrScO_3$). Со многими окислами Sc_2O_3 образует твердые р-ры (с ZnO, CdO, CoO, NiO, MnO, FeO, Y_2O_3 и др.). Кроме того, синтезированы тугоплавкие кристаллич. соединения с высшими окислами элементов подгрупп титана, ванадия и хрома: $Sc_2(TiO_3)_3$, $ScNbO_4$, $ScTaO_4$, $Sc_2(MoO_4)_3$, $Sc_2(WO_4)_3$.

Гидроокись $Sc(OH)_3$ в зависимости от способа получения может иметь аморфную или кристаллич. форму. При взаимодействии р-ров соли С. и щелочи или аммиака образуется белый объемистый желатинообразный осадок. Осаждение $Sc(OH)_3$ из р-ров солей начинается при pH 4,8—4,9 и достигает оптимального значения при pH 8,5. В интервале pH 5,45—6,5 образуются основные соли. Полному осаждению препятствует избыток щелочей и присутствие $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4F. Под действием конц. р-ра NaOH, нагретого до 160°, $Sc(OH)_3$ кристаллизуется в объемно-центрированной кубич. решетке, $a=7{,}8$Å. При нагревании $Sc(OH)_3$ постепенно обезвоживается, в области 250—280° образуется ScO(OH), к-рая кристаллизуется при 350° и разлагается до Sc_2O_3 выше 460°. Гидроокись С. амфотерна с преобладанием основных свойств. Константа диссоциации по кислотному типу: $[Sc(H_2O)_6]^{3+}+H_2O \rightleftarrows [Sc(H_2O)_5OH]^{2+}+H_3O^+$ при 20° равна $1{,}17\cdot10^{-5}$. Растворимость $Sc(OH)_3$ в воде при 25° равна $5\cdot10^{-7}$ *моль/л*. Галогениды С. $ScГ_3$, полученные для всех галогенов, — кристаллич. соединения; за исключением желтого ScJ_3 они бесцветны. Основные сведения по свойствам $ScГ_3$ представлены ниже.

	ScF_3	$ScCl_3$	$ScBr_3$	ScJ_3
Периоды гексагональной решетки:				
a, Å	5,667	6,384	6,656	7,149
c, Å	7,017	17,78	18,802	20,40
Плотн., *г/см³*	2,52	2,39	3,91	4,63
Т. пл., °C	1530±20	940*	960*	945*
Т. субл., °C	—	965	929	909
Теплота субл., *ккал/моль*	—	65	63	61

* Под давлением.

Давление пара галогенидов С. может быть вычислено по формулам (*P* в *мм рт. ст.*):

$$ScCl_3 \quad \lg P=-\frac{65000}{4{,}57T}+14{,}37$$

$$ScBr_3 \quad \lg P=-\frac{63000}{4{,}57T}+14{,}35$$

$$ScJ_3 \quad \lg P=-\frac{61000}{4{,}57T}+14{,}17$$

Наибольшей химич. и термич. устойчивостью обладает ScF_3; он не гигроскопичен, выше 500° постепенно переходит в Sc_2O_3. Фторид С. плохо растворим в воде и минеральных к-тах, легко растворяется в плавиковой к-те и р-рах фторидов калия, натрия, аммония. Хлорид, бромид и иодид С. чрезвычайно гигроскопичны, легко растворяются в воде и образуют гидраты с различным содержанием H_2O. Наиболее устойчивы $ScГ_3\cdot6H_2O$. Галогениды С. легко образуют комплексные соединения. Для ScF_3 и $ScCl_3$ получены комплексные соли типа $Me_3ScГ_6$ с соответствующими галогенидами аммония, натрия, калия. Для $ScCl_3$ и $ScBr_3$ известны продукты присоединения со спиртами и аминами. Синтезированы аммиакаты хлорида, бромида и иодида С. $ScГ_3\cdot nNH_3$ ($n=2$, 4, 5, 6, 8). ScF_3 получают нагреванием Sc_2O_3 в плавиковой к-те, $ScCl_3$ и $ScBr_3$ — взаимодействием Sc_2O_3 с соответствующими галогенами в присутствии угля выше 800°; ScJ_3 — непосредственным иодированием металла.

Халькогениды С. состава Sc_2X_3 получены с серой, селеном и теллуром взаимодействием соответствующих элементов при нагревании их стехиометрич. смесей до 1000°. Кроме того, синтезирован ScTe. Все халькогениды — кристаллич. тугоплавкие соединения, устойчивые при нагревании в вакууме. На воздухе Sc_2S_3 и Sc_2Se_3 выше 100° постепенно переходят в окислы, а теллуриды образуют оксителлуриды. Краткая характеристика халькогенидов С. представлена ниже.

Соединение	Цвет	Т. пл., °C	Плотн., *г/см³*	Кристаллич. решетка	Параметры решетки, Å
Sc_2S_3	желтый	1700±50	2,80	тетраг. г. ц.*	$a=10{,}39$ $c=31{,}17$
Sc_2Se_3	коричнево-фиолетовый	1500±50	4,51	кубич. г. ц.*	$a=5{,}416$
Sc_2Te_3	черный	диссоциирует >1000	5,26	то же	$a=5{,}817$
ScTe	черный	то же	5,65	гексагональная	$a=4{,}120$ $c=6{,}748$

* г. ц. — гранецентрированная.

Нитраты С. в зависимости от условий получения имеют различный состав. $Sc(NO_3)_3$ получен взаимодействием безводного $ScCl_3$ и N_2O_5. Гидраты $Sc(NO_3)_3\cdot4H_2O$ и $ScOH(NO_3)_2\cdot3H_2O$ кристаллизуются из водных р-ров при определенных концентрациях N_2O_5 (в растворе, отвечающем эвтонич. точке, содержится 43,95 вес. % N_2O_5). Дигидрат $Sc(NO_3)_3\cdot2H_2O$

получается в процессе обезвоживания тетрагидрата; при термич. разложении водных нитратов образуются $Sc_4O_3(NO_3)_6 \cdot 6{,}5H_2O$ (60°) и $Sc_4O_5(NO_3)_2$ (140°—200°). Нормальные нитраты С. чрезвычайно гидроскопичны и термически неустойчивы. Тетрагидрат плавится при 50° в кристаллизационной воде. Все нитраты С. бесцветные или белые соединения, кристаллизующиеся в низкой сингонии (моноклинная и триклинная). За исключением $Sc_4O_5(NO_3)_2$ они хорошо растворяются в воде, но при этом в значительной степени подвергаются гидролизу. Растворимость нитратов С., выделенных из водных р-ров, несколько увеличивается с повышением темп-ры. Растворимость $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (вес. %) : 73,90 (0°) и 81,76 (25°); $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ хорошо растворяется в полярных растворителях (кетонах и спиртах).

Сульфат С. $Sc_2(SO_4)_3$ — достаточно устойчивые кристаллы белого цвета, выделяется из конц. р-ров H_2SO_4 (14,73—31,68 н.), в к-рых его растворимость незначительна. Сульфат С. хорошо растворим в воде; образует гидраты с 2, 4, 5, 6 и 7 молекулами H_2O; медленно разлагается выше 600° с образованием Sc_2O_3, полное удаление SO_3 происходит при 760—980°. $Sc_2(SO_4)_3$ получают прокаливанием его гидратов и взаимодействием Sc_2O_3 с р-рами H_2SO_4 при последующем удалении избытка кислоты выше 400°. Устойчивым водным сульфатом С. является пентагидрат $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ — бесцветные двухосные кристаллы, плотн. 2,15 (25°). Пентагидрат негигроскопичен; частично обезвоживается при 110° с образованием дигидрата. Его растворимость в воде при 25° составляет 40,28 вес. % и понижается с увеличением концентрации H_2SO_4 — он кристаллизуется из водных р-ров $H_2SO_4 < 14{,}06$ н. Для сульфата С. характерно образование двойных солей с сульфатами аммония и щелочных металлов состава $Me_3Sc(SO_4)_3$ и $2\,Me_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$.

Вследствие гидролиза нормальный карбонат С. не образуется. Основная соль состава $ScOHCO_3 \cdot nH_2O$ выделяется в особых условиях. При действии карбонатов аммония, натрия и калия на р-ры солей С. образуются устойчивые на воздухе кристаллич. двойные карбонаты: $NH_4Sc(CO_3)_2 \cdot xH_2O$, где $x=1{,}5—2{,}0$; $Na_5Sc(CO_3)_4 \cdot xH_2O$ ($x=2$; 11 и 18); $KSc(CO_3)_2 \cdot H_2O$ и $K_5Sc(CO_3)_4 \cdot 5H_2O$. За исключением гидратов с высоким содержанием воды (11 и 18), все они слабо растворимы в воде, значительно гидролизуются. Растворимость $NH_4Sc(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ в воде возрастает с увеличением концентрации $(NH_4)_2CO_3$ и понижением темп-ры: при 25° в р-рах $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ с концентрацией 1,0; 10,0 и 20,0 вес. % растворяется соответственно 0,02; 0,34 и 1,23 вес. % Sc_2O_3. Кристаллич. $NH_4Sc(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ устойчив при нагревании на воздухе до 120°, затем он разлагается с образованием $ScO(OH)$.

Оксалат $Sc_2(C_2O_4)_3$ — неустойчивые сильно гигроскопичные, бесцветные кристаллы; легко образует гидраты с 1,2, 3, 4, 5, 6 и 18 молекулами H_2O. По сравнению с редкоземельными элементами оксалаты С. обладают повышенной растворимостью в воде: при 25° их растворимость составляет 61 *мг/л* в расчете на Sc_2O_3. Осаждение оксалата С. из водных р-ров при небольшом избытке щавелевой к-ты протекает достаточно полно (>97%) только при концентрации $Sc_2O_3 \geqslant 5$ *г/л*. В присутствии минеральных к-т $(NH_4)_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$ и NH_3 его растворимость значительно возрастает. $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ легко образует комплексные соединения с аммиаком, оксалатами аммония, натрия и калия, к-рые по составу соответствуют кислотам $HSc(C_2O_4)_2$, $H_4Sc_2(C_2O_4)_5$ и $H_3Sc(C_2O_4)_3$. Все они растворяются в воде, весьма неустойчивы и легко гидролизуются. Известны фосфорсодержащие соединения С. Он образует очень устойчивые кристаллич. соединения с пирофосфорной к-той: $ScHP_2O_7 \cdot 3H_2O$, $Sc_4(P_2O_7)_3$ и ее производными (фитатом, кокарбоксилатом, аденилтрифосфатом), к-рые нерастворимы в воде и минеральных к-тах.

Аналитическое определение. С. относится к аналитич. группе Al (осаждается сульфидом аммония в виде гидроокиси). Анализируемые продукты разлагают конц. соляной и серной к-тами, иногда используют щелочной метод вскрытия. Степень предварительной очистки С. определяется избирательными свойствами применяемого реагента. В большинстве случаев при определении С. химич. методами необходима высокая степень очистки. Для качественного определения может служить большинство реакций с органич. веществами: соединение С. с морином флуоресцирует зеленым цветом как в дневном, так и в УФ-свете (аналогично Al, Ga, Th и р. з. э.); ализаринсульфонат С. фиолетового цвета осаждается в слабокислом р-ре (подобно р. з. э.; Al и Be не мешают); алюминон образует с С. красный лак; хинализаринат С. экстрагируется из водного р-ра этилацетоном и изоамиловым спиртом; для таких органич. р-ров характерен васильковый цвет; мурексид окрашивает р-ры солей С. в различные цвета — от пурпурного до желтого.

Для количественного определения С. в чистых соединениях или в присутствии ограниченного числа примесей рекомендуют использовать весовые методы: С. осаждают в виде гидроокиси аммиаком или пиридином, а также в виде двойного тартрата NH_4—Sc, фитата и оксихинолята. Весьма удобен, прост в использовании и достаточно точен метод комплексометрич. титрования С. (трилон Б) в присутствии мурексида. Для определения малых количеств С. используют физич. методы: эмиссионный спектральный и спектрофотометрич. анализ.

Получение. Основными сырьевыми источниками С. служат отходы вольфрамового, оловянного, уранового и чугунного произ-в. Извлечение С. и получение чистых соединений осложняются наличием в сырье большого количества спутников С. при малой концентрации самого элемента (0,01—0,5%). По свойствам ряда соединений С. сходен с Be, Al, редкоземельными элементами (р. з. э.), Ti, Zr, Th, U. В сырье наряду со С. обычно присутствуют значительные количества Mg, Fe и Mn вследствие близости их ионных радиусов. Кроме того, С. часто сопутствуют Ni, Sn, Nb, Ta и W.

При гидро- и пирометаллургич. переработке вольфрамитов С. концентрируется в отвалах и шлаках. В большинстве случаев вольфрамитовые остатки и шлаки вскрывают 18—36%-ной HCl при нагревании. Однако в этом случае извлечение С. не превышает 85%. Полное растворение С. достигается сульфатизацией вольфрамитовых отходов при 220°. Из солянокислых р-ров осаждают оксалат С., содержащий 40—70% примесей. Для отделения С. от 2-валентных металлов — Mn, Fe и р. з. э. — осаждают основной тиосульфат С. из солянокислых р-ров и вторично выделяют оксалат. Полученная из него окись С. содержит 10% примесей, в основном Zr и Th, к-рые отделяют в виде труднорастворимых иодатов из азотнокислых р-ров. Вновь получают оксалат С. и прокаливают его до готовой продукции, 99,9%-ной Sc_2O_3 (выход 50%). По другой технологич. схеме из солянокислого р-ра осаждают кремнефторид С., к-рый хлорируют с активированным углем и отгоняют чистый $ScCl_3$, содержащий менее 0,01% примесей (выход 65—75%). При переработке бедных шлаков (~0,04% Sc) осаждение кремнефторида и оксалата С. из солянокислых р-ров проводится в присутствии носителей, к-рыми служат соединения кальция. Бедное сырье (<0,1% Sc_2O_3), содержащее большие количества Fe, Mn и

Al (отходы вольфрамового, оловянного, чугунного и ферритового произ-ва) вскрывают серной к-той. Сернокислый раствор нейтрализуют аммиаком и при комнатной температуре добавляют избыток карбонатов аммония или натрия. Основные примеси Fe и Mn переходят в осадок, а С. концентрируется в растворе, из которого его выделяют подкислением в виде гидроокиси. Полученная окись содержит 40—70% Sc_2O_3. Окончательная очистка С. от примесей достигается роданидной экстракцией с последующим осаждением оксалатов (выход 99,9%-ной Sc_2O_3 80—85%).

Попутное извлечение С. из уранового сырья производится экстракционным методом (растворы содержат 0,001—0,04 *г/л* Sc_2O_3), причем разработано несколько вариантов технологич. схемы. В одном из них после сорбционного извлечения урана С. экстрагируют из сульфатных р-ров 0,1М р-ром ди-2-этилгексилфосфорной к-ты в керосине. Примеси р. з. э. и тория реэкстрагируют 9н. H_2SO_4, после чего С. вымывают 10н. HF и 3н.NaOH. В другом варианте С. и уран экстрагируют из сернокислого р-ра додецилфосфорной к-той. Уран извлекают из органич. фазы *10 н. HCl, после чего С. вымывают р-ром фторида* аммония (pH4). В третьем случае уран извлекают эфиром из нитратного р-ра. Водный р-р дважды обрабатывают неразбавленным трибутилфосфатом. Из органич. фазы вначале вымывают железо р-ром $Mg(NO_3)_2$, после чего С. и р. з. э. реэкстрагируют водой. Окончательная очистка С. проводится роданидной экстракцией. Чистый продукт содержит 0,01% примесей, выход 70%.

Металлич. С. впервые получили в 1937 электролизом расплава хлоридов лития, калия и С. при 700—800°. С. выделяется на цинковом катоде в виде губчатой массы чистотой <98%. Компактный металл высокой чистоты (>99,5%) получают кальцийтермическим восстановлением хлорида или фторида с последующей дистилляцией металла в высоком вакууме (10^{-5}—10^{-6} *мм рт. ст.*) при 1600—1700°.

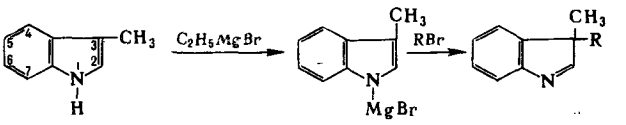
Применение. Области применения С. весьма ограничены, поскольку до последнего времени он был мало доступен и его свойства изучены плохо. Однако интенсивные поисковые работы в этой области позволили наметить пути его применения. Уже сейчас Sc_2O_3 идет на изготовление нового типа ферритов Mn—Mg-системы (марки HS-1, HS-2, HS-5, HS-8, HS-9) с малой индукцией для быстродействующих вычислительных машин. Благодаря уникальному сочетанию небольшой плотности с высокой темп-рой плавления металлич. С. может быть конструкционным материалом в ракето- и самолетостроении. С.— хороший геттер. Его бинарные соединения с кислородом, селеном, теллуром и нек-рыми металлами найдут применение в радиотехнике и радиоэлектронике для изготовления термисторов, термоэлектрич. генераторов, оксидных катодов и т. д. С. и его соединения могут применяться в ядерной технике (Sc, ScH_2, ScC, ScN, бориды), металлургии, стекольном и керамическом произ-ве, химич. пром-сти (катализаторы), медицине и т. п.

Лит.: Коган Б. И., Названова В.А., Скандий, М., 1963; Борисенко Л. Ф., Скандий, М., 1961; Скандий. Сб. переводов, М., 1958; Сонгина О. А., Редкие металлы, 3 изд., М., 1964; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 660—68; Mellor, v. 5, L.—N. Y.—Toronto, 1946, p. 480—93. См. также лит. при ст. *Лантаниды*.

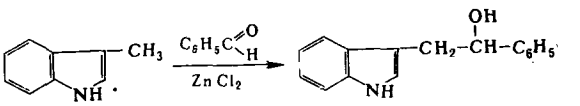
Л. Н. Комиссарова.

СКАТОЛ (β-метилиндол) C_9H_9N, мол. в. 131,17— бесцветные кристаллы, обладающие фекальным запахом (в большом разбавлении приобретает запах жасмина), растворимые в спирте, хлороформе, эфире, бензоле; температура плавления 95°, температура кипения 265°. Производные: хлоргидрат, температура плавления 167—168°; пикрат, температура плавления 170—171°.

С. обладает как слабоосновными, так и слабокислотными свойствами. При взаимодействии С. (I) с магнийорганич. соединениями превращается в N-скатилмагнийгалогенид, к-рый реагирует с галогеналкилами с образованием производных индоленниновой структуры:

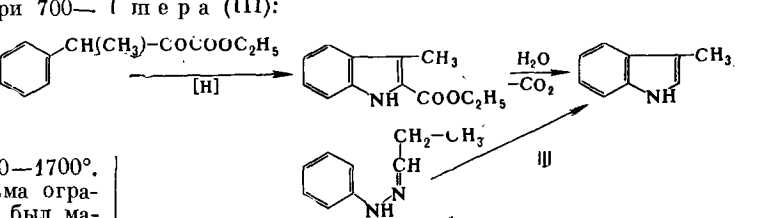


Атомы водорода метильной группы С. обладают повышенной реакционной способностью, что определяет взаимодействие С. с альдегидами:



С. восстанавливается цинком в соляной к-те до 2,3-дигидроскатола. Качественной реакцией на С. является фиолетовое окрашивание с реактивом Эрлиха (спиртово-солянокислый раствор *n*-диметиламинобензальдегида), а также реакция на сосновую лучину (см. *Пиррол*).

С. содержится в кам.-уг. смоле, образуется при гниении белковых веществ. Для получения С. чаще всего используют реакции Рейссерта (II) или Фишера (III):



С. используют в парфюмерии и в синтетической практике.

Э. Е. Нифантьев.

СКВАЛЕН (спинацен; 2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметил-тетракозагексаен- 2, 6, 10, 14, 18, 22) $C_{30}H_{50}$, мол. в. 410,73 — углеводород из класса ациклич. *терпенов*; по строению гексамер *изопрена*; бесцветное, слабо и приятно пахнущее масло; т. кип. 242°/4 *мм*; d_4^{20} 0,8562; n_D^{20} 1,4961. С. легко растворим в эфире, петролейном эфире, четыреххлористом углероде, ацетоне, плохо растворим в холодном спирте и уксусной к-те. С галогеноводородами С. образует хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения общей ф-лы $C_{30}H_{50}\cdot 6HX$; с $SbCl_3$ в $CHCl_3$ С. окрашивается в фиолетово-розовый цвет, с фосфорномолибденовольфрамовой к-той дает синее окрашивание. Природный С. является изомером с трансконфигурацией всех двойных связей. При синтезе С. получается смесь изомеров, из к-рой *транс*-изомер выделяется в виде аддукта с тиомочевиной.

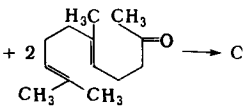
С. впервые обнаружен в печени акулы; содержится в оливковом, хлопковом, льняном масле, масле из зародышей пшеницы, а также во всех животных и растительных тканях и у микроорганизмов; может быть выделен из неомыляемой фракции жиров осаж-

дением в виде гексахлоргидрата в ацетоне или эфире при —5°.

Синтетически С. получают из 1,4-дибромбутана и трифенилфосфина:

$$2(C_6H_5)_3P + Br(CH_2)_4Br \longrightarrow [(C_6H_5)_3\overset{+}{P}(CH_2)_4\overset{+}{P}(C_6H_5)_3]\cdot 2Br^- \xrightarrow{+\,2C_6H_5Li} (C_6H_5)_3P{=}CH(CH_2)_2CH{=}P(C_6H_5)_3.$$

Полученный диилид взаимодействует с двумя молекулами *транс*-геранилацетона:



С., являясь промежуточным соединением в биосинтезе углеводородного скелета стероидных соединений (*холестерина*, *желчных кислот*, стероидных гормонов), играет важную роль в *обмене веществ*. С. синтезируется в организме из ацетилкофермента А, т. наз. «активного ацетата», через мевалоновую к-ту и изопентилпирофосфат. При гидрировании С. образуется насыщенный углеводород — сквалан $C_{30}H_{62}$ — бесцветная жидкость, т. кип. 370° (760 *мм*); d_4^{20} 0,8078; n_D^{20} 1,4516; растворим в бензоле, CCl_4, горячем абс. спирте. Сквалан применяют в газо-жидкостной хроматографии (в качестве жидкой фазы), для калибровки приборов при определении показателя преломления света, мол. веса, вязкости и др.

Лит.: Майо П., Терпеноиды, пер. с англ., М., 1963, с. 290,460; Неницеску К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 2, М., 1963, с. 870, 933; Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум VII — Биосинтез липидов, М., 1962; Deuel H. I., The lipids, v. 1, N. Y., 1951; Karrer P., Helfenstein A., Helv. chim. acta, 1931, 14, № 1, 78. *В. Б. Спиричев.*

СКИПИДАР — сложная смесь, состоящая в основном из терпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$; прозрачная бесцветная летучая жидкость с характерным сосновым запахом. С. хорошо растворяется в неполярных органич. растворителях, абс. этаноле, ацетоне, не растворяется в воде.

Различают след. виды С.: живичный (сосновый, еловый, кедровый и т. д.); осмольный, или экстракционный, получаемый из сосновых пней или просмоленной стволовой древесины отгонкой или экстракцией; сухоперегонный (ретортный, печной, котельный), получаемый из тех же видов сырья при сухой перегонке; сульфатный, сульфитный и гидролизный — побочные продукты целлюлозного и гидролизного произ-ва. Свойства наиболее распространенных сосновых С. приведены в таблице.

Вид скипидара	Пределы кипения, °С/760 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Кислотное число, не более
Живичный	153—180	0,855—0,863	1,467—1,472	0,7
Экстракционный	150—220	0,850—0,864	1,465—1,472	0,8
Сухоперегонный ретортный, очищенный	150—225	0,855—0,870	1,470—1,475	1,0
Сульфатный очищенный	153—180	0,855—0,865	1,460—1,478	1,0

В состав отечественного соснового живичного С. входят: α-пинен (60—70%), β-пинен (6—8%), 3-карен (10—18%), камфен (2—3%), мирцен (1—2%), дипентен и лимонен (4—6%), терпинолен (2—3%) и цимол (2—4%). Осмольные С., кроме этих углеводородов, содержат также α-, β- и γ-терпинеолы, сильветерпинеолы, собрерол, терпингидрат, борнеол, камфару, фенхиловый спирт, сесквитерпены (например, кадинен), дитерпены, *п*-цимол и другие соединения.

С., как и входящие в его состав терпеновые углеводороды (см. *Терпены*), весьма реакционноспособен, легко окисляется на воздухе, особенно на свету; химич. окислителями (конц. HNO_3, хромовым ангидридом и др.) С. окисляется с самовоспламенением. С. вступает во взаимодействие с озоном, галогенами, галогеноводородами, хлорноватистой к-той, окислами азота и др. Под действием кислот и тепла С. легко изомеризуется и полимеризуется.

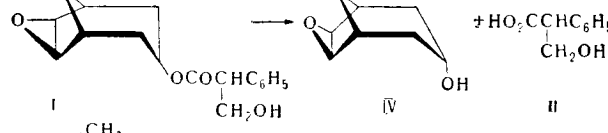
С. широко применяют в пром-сти как растворитель лаков, красок и эмалей, а также как сырье для получения синтетич. камфары, терпинеола, терпингидрата, флотационного масла, смазочных масел, ядохимикатов, инсектицидов, душистых веществ, окситерпеновых и политерпеновых смол и других веществ. С. находит также широкое применение в медицине и быту.

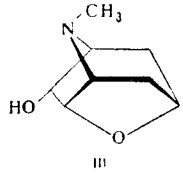
Лит.: Васечкин В. С., Технология экстрактивных веществ дерева, М.—Л., 1953; Гордон Л. В. [и др.], Технология лесохимических производств, М.—Л., 1960; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962; Gildemeister E., Hoffmann F., Die ätherischen Öle, 4 Aufl., Bd 4, B., 1956. См. также лит. при ст. *Терпены*. *И. И. Бардышев.*

СКЛЕРОПРОТЕИНЫ — большая группа фибриллярных белков, широко распространенных в тканях животных и выполняющих опорные функции. В соответствии с классификацией белков С. определяются как простые белки, нерастворимые в разб. к-тах и щелочах и устойчивые к действию протеолитич. ферментов. К С. относят *коллаген* и *эластин*, входящие в состав волокон соединительной ткани животных, *кератины* волос, перьев и др. роговидных образований, *фиброин* нитей шелка. К С. также принадлежат нерастворимые малоизученные белки морских губок и кораллов (спонгин, горгонин и антипатин).

В. О. Шпикитер.

СКОПОЛАМИН (гиосцин) $C_{17}H_{21}O_4N$, мол. вес 303,36 алкалоид, содержащийся вместе с гиосциамином (см. *Атропин*) в качестве побочного алкалоида в красавке, белене, дурмане, скополии и др. растениях. В разных видах дубоизии (Duboisia) сем. пасленовых он — главный алкалоид. С. (I) — кристаллы, т. пл. 59° (моногидрат), $[\alpha]_D = -18°$ (спирт), — 28° (вода); легко растворим в органич. растворителях, труднее в воде. При высушивании моногидрат С. образует оптически неактивный С., т. пл. 82—83°. С. образует с кислотами соли: бромгидрат, т. пл. 194°, растворимый в воде (1 : 3) и спирте (1 : 17); хлоргидрат, т. пл. 197°; хлораурат, т. пл. 205°; би- (+)-камфорат, т. пл.





157—158°, и др. С. легко рацемизуется, особенно в присутствии щелочей. При гидролизе р-рами кислот или щелочей С. распадается на тропновую к-ту (II) и аминоспирт скополин (III). Последний образуется в результате перегруппировки скопина (IV). Скопин может быть получен при мягком гидролизе С., напр. водным аммиаком и хлористым аммонием или с помощью фермента липазы. Строение С. подтверждено

синтезом из хлорангидрида о-ацетилтроповой к-ты и скопина; последний синтезирован эпоксидированием 3-ацетокситропена-6.

По физиологич. активности С. близок к атропину, однако на нервную систему он действует успокаивающе. В медицине используют бромгидрат С., причем активен только (—) С.; рацемический С. обладает вдвое меньшей активностью. Бикамфорат С. входит в состав противорвотного препарата аэрон.

Лит. см. при статье *Алкалоиды*. *А. Васильев.*

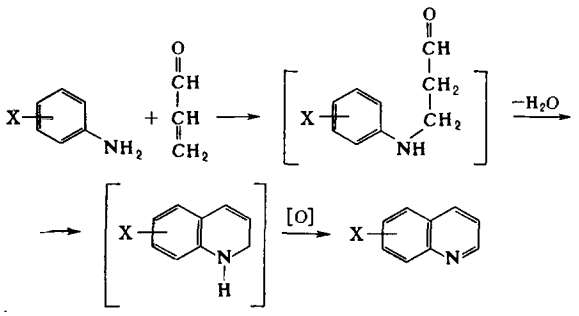
СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ — см. *Кинетика химическая.*

СКОРЧИНГ (преждевременная вулканизация, подвулканизация, подгорание резиновых смесей) — изменение пластичности, мягкости и эластич. восстановления резиновых смесей при их предварительной обработке на вальцах, шприц-машинах и др. оборудовании. В результате С. затрудняются дальнейшая переработка смесей и получение из них высококачественных изделий. С. ускоряется при повышении темп-ры обработки смеси, увеличении концентрации вулканизующего агента и ускорителей вулканизации. Скорость процесса зависит от типа каучука, активности ускорителя, типа и количества наполнителя и др. ингредиентов резиновых смесей; большое влияние оказывают также примеси (влага и др.). Склонность резиновых смесей к С. определяют, измеряя изменение пластич. свойств смеси при нагревании. Наиболее удобным и универсальным прибором служит ротационный вискозиметр (типа Муни).

Основными причинами структурных изменений резиновых смесей при С. является взаимодействие каучука с вулканизующими агентами с образованием поперечных связей в полимере, а также образование нерастворимых комплексов каучук — наполнитель. Для предупреждения С. в резиновые смеси вводят специальные замедлители вулканизации (антискорчинги), напр. нитрозодифениламин, фталевый ангидрид, а сами ускорители вулканизации применяют в адсорбированном состоянии на цеолитах или синтетич. *молекулярных ситах*. Не подвержены С. резиновые смеси с замедленной в начальном периоде кинетикой вулканизации, что достигается применением ускорителей, относящихся к классу сульфенамидов (напр., N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид).

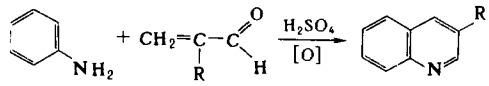
О. Н. Беляцкая.

СКРАУПА РЕАКЦИЯ — синтез хинолина, его гомологов и производных взаимодействием первичного ароматич. амина с глицерином в присутствии дегидратирующего агента и окислителя. Глицерин при действии дегидратирующего агента превращается в акролеин, к-рый затем присоединяет ароматический амин. Образующийся β-ариламиноальдегид циклизуется в 1,2-дигидрохинолин, легко окисляющийся в хинолин:

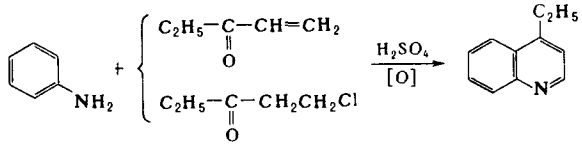


В качестве дегидратирующего агента обычно применяют конц. или 60—70%-ную H_2SO_4 или H_3PO_4, иногда в присутствии уксусной или борной к-т. Для окисления промежуточно образующегося 1,2-дигидрохинолина наиболее пригодным является ароматич. нитросоединение, соответствующее амину, применяемому в синтезе; используют также мышьяковую к-ту, иод, $FeCl_3$, $SnCl_4$, *м*-нитробензолсульфокислоту, хлорпикрин и др. Добавление в реакционную смесь $FeSO_4$ позволяет регулировать процесс, вероятно вследствие того, что двухвалентное железо служит переносчиком кислорода.

Замена глицерина акролеином в реакции с анилином в обычных условиях приводит к осмолению, однако нитроанилины гладко реагируют с акролеином с образованием нитрохинолинов. α-Замещенные акролеина и их ацетали легко образуют гомологи хинолина:



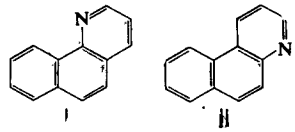
По схеме С. р. анилин или его гомологи конденсируются с винилкетонами или с соединениями, образующими винилкетоны в условиях реакции:



Широко исследовано влияние заместителей в ароматич. ядре на легкость образования хинолинового кольца. Циклизацию в соответствующие производные хинолина легко претерпевают галогено-, нитро-, окси-, алкокси-, диалкиламино- и др. замещенные в ядре первичные ароматич. амины.

Введение заместителей в оба орто-положения в анилине естественно исключает возможность С. р. Наличие в мета-положении к аминогруппе сильных ориентантов 1-го рода определяет циклизацию в 7-замещенные производные хинолина; в случае слабых ориентантов 1-го рода (Br, Cl и др.) образуется смесь 5- и 7-замещенных хинолина с преобладанием последних. Состав реакционной смеси в случае *м*-галогеноанилинов в значительной мере зависит от концентрации кислоты. Так, под действием 60%-ной H_2SO_4 *м*-хлоранилин в условиях С. р. образует смесь 5- и 7-хлорхинолинов в соотношении 1 : 1,4, а с 80%-ной H_2SO_4 это отношение изменяется до 1 : 3,9. Из 3,4-дизамещенных анилина образуются два изомерных производных хинолина, причем наличие ориентантов 1-го рода благоприятствует образованию 6,7-производных.

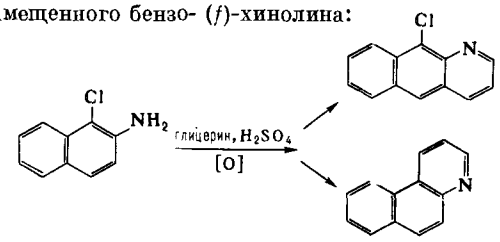
Аминопроизводные нафталина, антрацена, фенантрена и др. конденсированных ароматич. систем



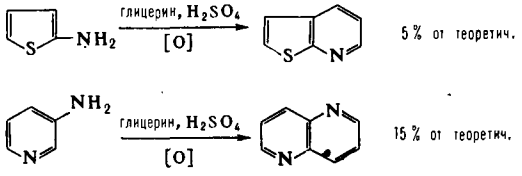
легко вступают в С. р. с образованием т. н. арохинолинов. 1-Нафтиламин с глицерином образует единственно возможный в данном случае изомер — бензо-*h*-хинолин (I) (выход — 25% от теоретич.), а 2-нафтиламин — бензо-*f*-хинолин (II) (выход — 81% от теоретич.).

Циклизация 2-нафтиламинов, имеющих в положении 1 заместитель, как правило, приводит к производным бензо- (*g*)-хинолина, однако в случае 1-галоген- или 1-нитро-2-нафтиламина возможно также элиминирование заместителя из положения 1 с образованием

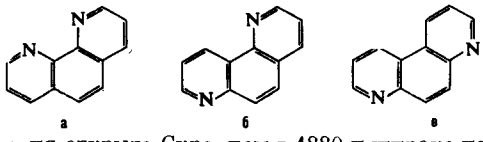
незамещенного бензо- (*f*)-хинолина:



Аминопроизводные ряда тиофена, фурана и пиридина, как правило, не выдерживают жестких условий С. р., и соответствующие конденсированные гетероциклические системы образуются с незначительным выходом:



Ароматич. диамины реагируют с двумя молекулами глицерина с образованием фенантролинов. Так, из *о*-, *м*- и *п*-фенилендиаминов в условиях С. р. легко получают соответственно 1,10 (а)-, 1,7(б)- и 4,7(в)-фенантролины с выходом 45,50 и 60% от теоретич.



Реакция открыта Скраупом в 1880 и широко используется в синтезе фармацевтич. препаратов и фотосенсибилизаторов.

Лит.: Манске Р. Х., Кулка М., в кн.: Органические реакции, сб. 7, пер. с англ., М., 1956; Эльдерфилд Р., в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 4, М., 1955; Ардашев Б. Н., Усп. химии, 1954, 23, вып. 1, 45.

Л. С. Герман.

СКРЫТОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ — см. *Фотографические светочувствительные материалы.*

СЛАНЦЕВЫЙ ДЕГОТЬ — см. *Деготь первичный.*

СЛАНЦЫ ГОРЮЧИЕ — осадочная горная порода, содержащая органич. горючий материал: используются как местное топливо, сырье для получения жидких топлив, органич. сырье для химич. пром-сти. Минеральная часть С. г. используется для произ-ва вяжущих строительных материалов. С. г. распространены по всей территории земного шара. Общие запасы органич. вещества С. г. составляют значительную долю запасов органич. вещества в полезных горючих ископаемых. Во многих случаях, однако, содержание органич. горючего материала в сланцах незначительно, и они тогда не имеют практич. значения. По имеющимся данным, наибольшие запасы горючих сланцев находятся в США (250 млрд. *т*) и в СССР (150 млрд. *т*). С. г. встречаются в отложениях почти всех геологич. эпох. В СССР горючие сланцы встречаются в более чем 100 месторождениях. Крупнейшим месторождением С. г. является Прибалтийское (Эстонская ССР, Ленинградская обл.). Многие месторождения сланцев объединяет Приволжский бассейн. Большие, но мало исследованные месторождения находятся в северо-восточной части Сибирской платформы.

Органич. вещество сланцев (наз. керогеном) представляет собой остатки вымерших организмов, постепенно оседавших на дне водоемов, загрязнявшихся осадочным минеральным материалом. В них содержится 55—80% углерода, 5,8—10,0% водорода, 7,0—35,0% кислорода, 1,2—11% серы, 0,2—4,5% азота. Минеральная часть сланцев состоит обычно из глины, кварцевого песка и известняка (иногда с примесями колчедана). Содержание керогена в сланце достигает 75% (в расчете на сухой сланец), влаги в промышленном горючем сланце содержится 10—15%. Примеры состава С. г. основных эксплуатируемых месторождений СССР приведены в таблице (см. ниже).

Кероген сланца-кукерсита — смесь высокомолекулярных соединений — почти нерастворим в органич. растворителях (менее 0,5%); в углеродном скелете керогена, кроме ароматич. и алициклич. ядер, содержатся длинные, алифатич. звенья (C_4—C_8). Кислород в кукерсите представлен гл. обр. в виде эфиров фенольных группировок (40%), гидроксильной группы (30%), сложноэфирной группы (16%). Неорганич. часть С.г.содержит переменное количество известняка; силикатная часть представлена кварцем, ортоклазом и гидрослюдой. При нагревании до 300—350° органич. вещество С. г. разлагается с выделением H_2O, CO_2, CO и H_2 и переходит в плавкое вещество — термобитум, к-рый при дальнейшем нагревании разлагается с образованием смолы, газа и полукокса. Состав смолы зависит от условий *полукоксования*. Низшие фракции смолы состоят из парафиновых, олефиновых, нафтеновых и ароматич. углеводородов. С повышением темп-ры начала кипения фракции доля циклич. соединений увеличивается; высшие фракции смолы состоят из кислородсодержащих циклич. соединений (до 90%). Смола кукерсита содержит 20—25% фенолов; основная часть фенолов сланцевой смолы (больше 85%) выкипает выше 260° и состоит из нафтолов, оксидифенилов, двухатомных фенолов, гетероциклич. фенолов (типа оксикумарона).

Промышленное *полукоксование* С. г. производится в шахтных генераторах, туннельных печах, вращающихся ретортах типа Дэвидсона при 450—550°, выход смолы 50—66% на органич. вещество. Для произ-ва из кукерсита бытового газа, что достигается глубоким термич. разложением его органич. веществ, применяют камерные печи. Выход газа 330—400 *нм*³ и 30—50 *кг* смолы на 1 *т* сланца. Теплотворная способность газа 3800—4200 *ккал/нм*³. Сланцевая смола

Месторождение сланца	Содержание органич. вещества (на сухую массу сланца), %	Лабораторный выход смолы при перегонке на органич. массу, %	Состав органич. массы сланца (керогена), %					
			C	H	N	S	Cl	O
Прибалтийское[а] (кукерсит)	35	до 65—66	77,0	9,7	0,4	1,7	0,7	10,5
Приволжское[б] (Каширский)	35—36	до 30—35	59—66	7,6—8,8	1,1—4,2	8,0—11	—	11—20

[а] Состав однороден, данные средние. [б] Состав неоднороден; $Q_н^р$=2500 *ккал/кг*.

используется как жидкое топливо (бензин, топочное масло), в виде шпалопропиточного масла и для получения дорожного битума. Бензин камерных печей перерабатывается на бензол, толуол, ксилолы и растворители. Фенолы подсмольных вод, к-рые выделяют экстракцией бутилацетатом, состоят в основном из двухатомных фенолов, производных резорцина и используются при синтезе дубителей, клеевых смол и др. продуктов. С. г. Прибалтийского месторождения (кукерсит) используют на крупных электростанциях как топливо. Сланцевая зола электростанций применяется как вяжущее в произ-ве строительных материалов.

С. г. Кашпирского месторождения Приволжского бассейна используют как топливо; при их полукоксовании в генераторах получают 26—28% смолы (на кероген); в смоле содержится большое количество сернистых соединений, 5—6% фенолов; она перерабатывается на сульфосоли (деэмульгаторы) и ихтиол. Минеральная часть этих С. г. содержит 50—55% силикатов, 35—40% карбонатов, ок. 5% сульфатов и фосфатов и ок. 5% колчедана.

Лит.: Добрянский А. Ф., Горючие сланцы СССР, Л.—М., 1947; Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Шапиро Р. Н., Справочник по переработке горючих сланцев, Л., 1963.

Х. Т. Раудсепп.

СЛИВОВОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

СЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА (муциновая кислота) — одна из шестиуглеродных сахарных к-т, образующаяся при окислении галактозы по альдегидной и первичной спиртовой группам; см. *Сахарные кислоты.*

Л. И. Линевич.

СЛИЗИ — см. *Камеди.*

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ. Химическая реакция, отдельные акты к-рой имеют различную химич. природу, называется сложной. В противоположность этому реакция, все акты к-рой или идентичны в химич. отношении, или отличаются друг от друга только направлением превращения, называется простой. К С. р. относятся важнейшие классы реакций — каталитич. процессы как гомогенные, так и гетерогенные (см. *Катализ*) и *цепные реакции* (а также *параллельные реакции*, *последовательные реакции* и др.). Простая реакция, входящая в сложную как ее составная часть, наз. стадией последней. Если стадия обратима, в ней совмещаются две элементарные реакции — прямая и обратная.

Наряду с исходными веществами и продуктами, в стадиях С. р. участвуют промежуточные вещества, не обнаруживаемые при использовании обычных способов наблюдения за протеканием реакции, т. е. химич. анализа или другого метода сходной чувствительности. Концентрации промежуточных веществ иногда доступны измерению с помощью специальных методов — спектроскопического, метода электронного парамагнитного резонанса и др.

Химич. реакции осуществляются в открытых или замкнутых системах. В открытую систему входят и из нее выходят различные вещества, в случае замкнутой системы такого перемещения веществ нет. В открытых системах С. р. может протекать стационарно, т. е. так, что в каждом элементе объема концентрации всех веществ, включая и промежуточные вещества, не зависят от времени. При этом постоянство концентраций исходных веществ и продуктов достигается путем их непрерывного введения в систему или удаления из системы, соответственно, а постоянство концентраций промежуточных веществ — только за счет равенства скоростей образования и расходования каждого промежуточного вещества.

В замкнутых системах реакции часто протекают квазистационарно (после нек-рого начального периода). Это означает, что хотя концентрации исходных веществ и продуктов изменяются со временем, концентрации промежуточных веществ практически не отличаются от стационарных значений. Под последними понимаются те значения, к-рые установились бы при стационарном течении реакции (в открытой системе) с постоянными концентрациями исходных веществ и продуктов, равными их концентрациям в данный момент. Основным условием квазистационарного протекания реакции является выполнение требования, чтобы среднее время жизни каждого промежуточного вещества (среднее время от момента образования молекулы промежуточного вещества до момента ее разрушения) было мало по сравнению с характеристич. временем реакции, т. е. временем, за к-рое концентрация исходных веществ изменяется существенно, напр. наполовину. Приближенное рассмотрение реакций в замкнутых системах как квази-стационарных наз. методом Боденштейна.

Иногда реакции по своей природе не могут протекать стационарно, напр. реакции с разветвляющимися цепями в определенных условиях. Здесь мы ограничимся рассмотрением только стационарных или квазистационарных реакций. Явления, характерные для нестационарного течения реакций — индукционный период, воспламенение, распространение пламени и др., рассматриваются в цепной теории.

Непосредственно наблюдаемые в ходе С. р. химич. превращения описываются одним или несколькими химич. уравнениями, к-рые получаются суммированием уравнений стадий. Суммирование должно быть проведено так, чтобы промежуточные вещества не вошли в конечные уравнения. Для достижения такого результата, вообще говоря, требуется умножить уравнения стадий перед их суммированием на *стехиометрические числа.* Например, распад газообразного азотного ангидрида описывается схемой, предложенной Оггом:

$$\begin{array}{lll} 1)\ N_2O_5 \rightleftarrows NO_2+NO_3 & & 1 \\ 2)\ NO_2+NO_3 \longrightarrow NO_2+O_2+NO & & 1/2 \\ 3)\ NO+NO_3 \longrightarrow 2NO_2 & & 1/2 \\ \hline & N_2O_5=2NO_2+{}^1/_2O_2 & \end{array} \qquad (1)$$

(Для отличия в уравнениях стадий пишем стрелки, в уравнениях сложных реакций — знак равенства). Стехиометрические числа, написанные в столбце справа от уравнений стадий 1)—3), приводят к исключению промежуточных веществ NO_3 и NO. Разумеется можно бы также использовать стехиометрич. числа 2, 1, 1 и вообще C, $\frac{1}{2}C$, $\frac{1}{2}C$, где C произвольно.

Пример другого рода представляет пиролиз этана, механизм к-рого по Райсу и Герцфельду, передается следующей цепной схемой (несколько упрощено):

$$\begin{array}{lccc} & \mathrm{I} & \mathrm{II} & \mathrm{III} \\ 1)\ C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3 & 0 & 1 & 1 \\ 2)\ CH_3+C_2H_6 \longrightarrow CH_4+C_2H_5 & 0 & 2 & 2 \\ 3)\ C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4+H & 1 & 0 & -1 \\ 4)\ H+C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_5+H_2 & 1 & 0 & -1 \\ 5)\ 2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4+C_2H_6 & 0 & 1 & 1 \\ \hline \end{array} \qquad (2)$$

$$\mathrm{I.}\ C_2H_6=C_2H_4+H_2;\ \mathrm{II.}\ 2C_2H_6=2CH_4+C_2H_4;\ \mathrm{III.}\ C_2H_6+H_2=2CH_4$$

Промежуточными веществами здесь являются CH_3, C_2H_5 и H. Исключение этих веществ при суммировании уравнений стадий может быть достигнуто с помощью существенно различных наборов стехиометрич. чисел. Нек-рые из них написаны справа от уравнений стадий; им отвечают химич. уравнения I, II и III. Каждый такой набор стехиометрич. чисел определяет маршрут реакции. Кроме приведенных наборов, можно найти сколько угодно других. Легко заметить, однако, что, обозначая стехиометрич.

число стадии s по маршруту p через ν_s^p, имеем в схеме (2) соотношение

$$\nu_s^{III}=\nu_s^{II}-\nu_s^{I} \quad (3)$$

для всех стадий. Поэтому и уравнение III является разностью уравнений II и I. Соотношение (3) показывает, что маршруты I—III не независимы друг от друга: маршрут III является линейной комбинацией маршрутов II и I. Подобным образом, все другие наборы стехиометрич. чисел для данной реакции оказываются линейной комбинацией приведенных. В качестве линейно независимых могут быть выбраны маршруты I и II или, с равным правом, маршруты I и III. Не имеет смысла вопрос — образуется ли CH_4 «по реакции II или по реакции III». Механизм процесса описывается совокупностью уравнений стадий 1)—5); вопрос о механизме образования CH_4 исчерпывается указанием, что CH_4 образуется в стадии 2).

В примере (2) каждому независимому маршруту соответствует свое независимое химич. уравнение. Это, однако, не обязательно. Различные маршруты могут иметь одно и то же химич. уравнение. Возможны также пустые маршруты, к-рым соответствует «химическое уравнение» 0=0.

Чтобы описать кинетику С. р., должен быть выбран базис маршрутов, т. е. такая совокупность маршрутов, к-рые, будучи линейно независимыми друг от друга, позволяют выразить любой другой возможный маршрут в виде их линейной комбинации. Число базисных маршрутов P определяется правилом Хориути

$$P=S-I \quad (4)$$

где S — число стадий, I — число независимых промежуточных веществ. Последнее понятие поясним на примере схемы ферментативной реакции:

$$\begin{array}{lll} 1)\ A+F \rightleftarrows AF & & 1 \\ 2)\ AF \rightleftarrows F+B & & 1 \\ \hline & A=B & \end{array} \quad (5)$$

Здесь A — исходное вещество, называемое субстратом, B — продукт, F — фермент. Промежуточными веществами являются свободный фермент F и его соединение с субстратом AF. Каждый раз, когда образуется молекула AF, расходуется молекула F, и наоборот; поэтому если стехиометрич. числа выбраны так, чтобы исключалось какое-либо одно из промежуточных веществ, то неизбежно исключается и другое. Хотя промежуточных веществ два, $I=1$. В согласии с формулой (4) имеем 1 базисный маршрут.

В реакции (2) все промежуточные вещества независимы, след. $I=3$ и т. к. $S=5$, то $P=5-3=2$. Правило (4) выводится из теорем алгебры.

Будем называть скоростью элементарной реакции, т. е. одного из направлений стадии, число соответствующих актов химич. превращения за единицу времени в единичном объеме (для гомогенной реакции) или на единичной поверхности (для гетерогенной реакции). Эту величину обозначим r_s или r_{-s}, в зависимости от того, соответствует ли она протеканию стадии номер s в прямом или в обратном направлении. Разность числа актов прямой элементарной реакции и числа актов соответствующей обратной элементарной реакции назовем числом пробегов стадии; тогда скорость стадии — это число ее пробегов за единичное время в единичном объеме или на единичной поверхности. Очевидно, что скорость стадии номер s равна r_s-r_{-s}.

Пусть произошло столько пробегов каждой стадии, каковы соответствующие стехиометрич. числа для нек-рого маршрута номер p. Тогда будем говорить, что произошел один пробег реакции по маршруту p. Результатом пробега по маршруту является расходование молекул исходных веществ и образование молекул продуктов в числе, равном соответствующему коэффициенту в химич. уравнении маршрута. Напр., пробегом по маршруту II реакции (2) является осуществление одного пробега стадии 1), двух пробегов стадии 2) и одного пробега стадии 5); при этом в системе исчезают две молекулы C_2H_6, взамен появляются две молекулы CH_4 и одна молекула C_2H_4. Скоростью реакции по маршруту p будем называть число пробегов по этому маршруту за единицу времени в единичном объеме или на единичной поверхности; обозначим эту величину $r^{(p)}$. В отличие от скоростей элементарных реакций, к-рые всегда положительны, скорость по маршруту может быть и отрицательной. Отрицательная величина $r^{(p)}$ означает, что расходуются вещества, находящиеся в правой части химич. уравнения маршрута, а образуются вещества, находящиеся в левой части этого уравнения. Скорости реакции по всем базисным маршрутам, взятые в совокупности, определяют скорость С. р.

Если $P=1$, скорость по маршруту будем называть просто скоростью реакции и обозначать через r. Стехиометрич. число стадии номер s для реакции с одним независимым маршрутом будем обозначать ν_s. Так как одному пробегу реакции соответствует ν_s пробегов стадии s, то

$$\nu_s r=r_s-r_{-s} \quad (6)$$

При $P>1$ пробеги стадии номер s распределяются между всеми базисными маршрутами. Обозначая стехиометрич. число стадии номер s для первого маршрута через ν_s^I, для второго — через ν_s^{II} и т. д., имеем

$$\nu_s^I r^I+\nu_s^{II} r^{II}+\ldots=r_s-r_{-s} \quad (7)$$

Это уравнение, как и (6), являющееся его частным случаем, определяет условия стационарности стадий. Суммирование в (7) производится по всем базисным маршрутам. Входящие в него скорости элементарных реакций r_s и r_{-s} выражаются, согласно закону действующих масс химич. кинетики, через концентрации веществ (объемные или поверхностные), константы скорости и кинетич. факторы активности (см. *Кинетика химическая*). Вид этих выражений определяется химич. уравнением стадии. Если для какой-либо стадии, номер к-рой обозначим e, $\nu_e^{(p)}=0$ по всем маршрутам, то, согласно уравнению (7), $r_e=r_{-e}$, т. е. стадия является равновесной. К такой стадии может быть непосредственно применен закон действующих масс для химич. равновесия.

Наряду с условиями стационарности стадий (7) может оказаться удобным использование эквивалентных им условий стационарности промежуточных веществ. Эти условия выражают требование, чтобы скорость образования каждого промежуточного вещества равнялась скорости его расходования.

Если не все промежуточные вещества независимы, появляются дополнительные уравнения. Напр., в случае реакции (5) концентрации [F] и [AF] связаны равенством

$$[F]+[AF]=[F]_0 \quad (8)$$

где $[F]_0$ — общая стехиометрич. концентрация фермента. Подобным образом, в случае реакции на поверхности твердого тела сумма числа свободных мест поверхности и числа мест, покрытых адсорбированными веществами, должна равняться общему числу мест.

Уравнения (7), в случае надобности дополненные уравнениями баланса, подобными (8), в принципе решают задачу вывода кинетич. уравнений С. р., протекающей стационарно. Если все или часть стадий обратимы, в ряде случаев быстрее приводит к цели уравнение стационарных реакций. Для реакций с одним независимым маршрутом оно имеет следующий вид:

$$r\left(\frac{\nu_{s_1}}{r_{s_1}}+\frac{r_{-s_1}\nu_{s_2}}{r_{s_1}r_{s_2}}+\frac{r_{-s_1}r_{-s_2}\nu_{s_3}}{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}}+\ldots\right)=$$
$$=1-\frac{r_{-s_1}r_{-s_2}r_{-s_3}\ldots}{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots} \qquad (9)$$

Номера стадий в (9) обозначены s_1, s_2, s_3, ..., а не 1, 2, 3, ..., чтобы подчеркнуть, что уравнение справедливо при любом выборе последовательности стадий. Уравнение (9) получается из тождества

$$(r_{s_1}-r_{-s_1})\,r_{s_2}r_{s_3}\ldots+r_{s_1}(r_{s_2}-r_{-s_2})\,r_{s_3}\ldots+r_{-s_1}r_{-s_2}\cdot$$
$$\cdot(r_{s_3}-r_{-s_3})\ldots+\ldots=r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots-r_{-s_1}r_{-s_2}r_{-s_3}\ldots \qquad (10)$$

если выразить в нем $(r_{s_1}-r_{-s_1})$, $(r_{s_2}-r_{-s_2})$ и т. д. по уравнению (6) и разделить обе части равенства на r_{s_1}, r_{s_2}, $r_{s_3}\ldots$

В частных случаях уравнение (9) допускает упрощения. Для равновесной стадии $\nu_e=0$ и $r_e=r_{-e}$, следовательно, отвечающие ей члены в (9) могут быть опущены. Стадия с $\nu_s\neq0$ может быть квазиравновесной, т. е. для нее может соблюдаться приближенное равенство $r_s\approx r_{-s}$. Согласно (6), это означает, что $r_s\gg|r|$ и $r_{-s}\gg|r|$, т. е. скорости элементарных реакций, составляющих стадию, много больше скорости реакции. Такие стадии называют быстрыми. Они, так же как и равновесные, могут не учитываться при использовании (9). Стадии, у к-рых r_s существенно отличается от r_{-s}, называют медленными. Если у обратимой реакции с одним маршрутом лишь одна стадия медленна, такая стадия называется лимитирующей.

В качестве примера применения уравнения (9) рассмотрим кинетику реакции (1). Подстановка в (9) выражений для скоростей элементарных реакций $r_1=k_1[N_2O_5]$; $r_{-1}=k_{-1}[NO_2][NO_3]$; $r_2=k_2[NO_2][NO_3]$; $r_{-2}=0$, где k_1 k_{-1}, k_2 — соответствующие константы скорости, дает

$$r\left(\frac{1}{k_1[N_2O_5]}+\frac{k_{-1}[NO_2][NO_3]\cdot\frac{1}{2}}{k_1[N_2O_5]\,k_2[NO_2][NO_3]}\right)=1$$

(считаем $s_1=1$, $s_2=2$). Выполняя сокращение, получаем

$$r=\frac{2k_1k_2}{2k_1+k_{-1}}[N_2O_5] \qquad (11)$$

Таким образом реакция подчиняется уравнению первого порядка и наблюдаемая константа скорости равна $2\,k_1k_2/(2k_1+k_{-1})$.

Не производя при выводе уравнения (9) деления на $r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots$, получаем уравнение стационарных реакций в следующей форме:

$$r=\frac{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots-r_{-s_1}r_{-s_2}r_{-s_3}\ldots}{D} \qquad (12)$$

где

$$D=\nu_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots+r_{-s_1}\nu_{s_2}r_{s_3}\ldots+r_{-s_1}r_{-s_2}\nu_{s_3}\ldots+\ldots \qquad (13)$$

Если С. р. обратима, то обратимы все ее стадии и след. r_{-s_1}, r_{-s_2}, $r_{-s_3}\ldots$ не равны нулю.

Естественно считать величину

$$r_+=r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots/D \qquad (14)$$

скоростью реакции в прямом направлении, а величину

$$r_-=r_{-s_1}r_{-s_2}r_{-s_3}\ldots/D \qquad (15)$$

скоростью реакции в обратном направлении. При этом

$$r=r_+-r_- \qquad (16)$$

$$\frac{r_-}{r_+}=\frac{r_{-s_1}r_{-s_2}r_{-s_3}\ldots}{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots} \qquad (17)$$

Из (17) нетрудно получить выражение для отношения r_+/r_- приведенное в статье *стехиометрическое число*.

В случае реакций с несколькими независимыми маршрутами уравнение стационарных реакций имеет следующий вид:

$$r^{I}\left(\frac{\nu^{I}_{s_1}}{r_{s_1}}+\frac{r_{-s_1}\nu^{I}_{s_2}}{r_{s_1}r_{s_2}}+\frac{r_{-s_1}r_{-s_2}\nu^{I}_{s_3}}{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}}+\ldots\right)+$$
$$+r^{II}\left(\frac{\nu^{II}_{s_1}}{r_{s_1}}+\frac{r_{-s_1}\nu^{II}_{s_2}}{r_{s_1}r_{s_2}}+\frac{r_{-s_1}r_{-s_2}\nu^{II}_{s_3}}{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}}+\ldots\right)+$$
$$+\ldots=1-\frac{r_{-s_1}r_{-s_2}r_{-s_3}\ldots}{r_{s_1}r_{s_2}r_{s_3}\ldots} \qquad (18)$$

Суммирование в левой части производится по всем базисным маршрутам. Уравнение (18) может быть получено из тождества (10) с помощью уравнения (7).

Лит.: Франк-Каменецкий Д. А., Кинетика сложных реакций, ч. 1— Гомогенные реакции, Усп. химии, 1941, 10, вып. 4, 373; ч. 2 — Гетерогенные реакции, там же, 10, вып. 5, 544; Темкин М. И., Теория стационарных реакций, в сб.: Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 46; Бенсон С., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1964. *М. И. Темкин.*

СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ — *минеральные удобрения*, содержащие два или более питательных для растений элемента и получаемые химич. взаимодействием исходных компонентов, а в нек-рых случаях сплавлением солей или их совместной кристаллизацией. Различают азотно-фосфорные (аммофос, диаммофос, нитрофос, нитроаммофос, аммонизированный суперфосфат и др.), азотно-калийные (калийная селитра, калийно-аммиачная селитра и др.), фосфорно-калийные (метафосфат калия) и азотно-фосфорно-калийные (аммофоска, диаммофоска, нитрофоска, нитроаммофоска и др.) С. у. В состав С. у. могут быть введены и микроэлементы, необходимые растениям в небольших количествах. Большая часть С. у. выпускается пром-стью в виде гранулированного (1—4 *мм*) продукта. О содержании питательных веществ в наиболее распространенных С. у. см. *Минеральные удобрения.*

Лит.: Петербургский А. В., Сложные удобрения, М., 1959; его же, Производство и применение сложных удобрений во Франции, М., 1960; Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З., Технология азотных удобрений, 2 изд., М., 1963; Вольфкович С. И., Марголис Ф. Г., Поляков Н. Н., Хим. пром-сть, 1960, № 1, 34; Марголис Ф. Г., Глазова Т. В., Свердлова А. И., Ж. Всес. хим. об-ва, 1962, 7, № 5, 507; Набиев М. Н., Вишнякова А. А., Аммонизированный суперфосфат из фосфоритов Каратау, Ташкент, 1960; Набиев М. Н., Азотнокислотная переработка фосфатов, Ташкент, 1957. *А. И. Шерешевский.*

СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ — полимерные материалы, армированные параллельно расположенными слоями наполнителя. С. п. выпускают в виде листов и плит различной толщины, стержней, прутков, трубок, крупногабаритных изделий сложной формы и различных размеров. Применяют следующие наполнители: органические — бумага, хлопчатобумажные ткани, древесный шпон, ткани из синтетич. полиамидных, полиэфирных и нек-рых других волокон; неорганические — асбестовая бумага (или картон), асбестовая ткань, стеклянная ткань, ткань из кварцевых или кварцоидных волокон, базальтовых волокон и т. д. Наполнитель определяет в основном механич. свойства С. п. (предел прочности при статич. изгибе, растяжении, уд. ударную вязкость, модуль упругости при растяжении и др.). Благодаря слоистому распо-

ложению наполнителя С. п. обладают анизотропией механич., физич. и диэлектрич. свойств.

Связующим в произ-ве С. п. служат феноло-формальдегидные (резольные и модифицированные), эпоксидные, меламино-формальдегидные и кремнийорганич. смолы, ненасыщенные полиэфиры и нек-рые термопластичные полимеры. Свойства С. п. зависят от соотношения наполнителя и связующего, характера подготовки наполнителя, методов пропитки и прессования, уд. давления прессования, характера термообработки и других технологич. факторов. Типом связующего в значительной мере определяются физич. и диэлектрич. свойства С. п.

Произ-во С. п. складывается из следующих операций: пропитки или «лакировки» наполнителя, сборки пакета наполнителя или его намотки, прессования или формования изделия и последующей термообработки. Для равномерной пропитки наполнителя связующим используют р-ры, водные эмульсии или расплавы полимеров, а также жидкие полимеры. В ряде случаев связующие или их нек-рые компоненты вводят в наполнитель в процессе его произ-ва. Вследствие высокой вязкости феноло-формальдегидные и эпоксидно-фенольные связующие наиболее широко применяют в виде водной эмульсии, р-ров в спирте и в смеси спирт-ацетон; кремнийорганич. полимеры растворяют в толуоле и спирте.

Полиэфирные и нек-рые эпоксидные смолы обладают сравнительно невысокой вязкостью и хорошо пропитывают наполнитель без растворителя.

Бумагу, хлопчатобумажные, стеклянные и асбестовые ткани пропитывают на специальных машинах. Наполнитель, разматываясь с рулона, проходит через ванну пропиточной машины, заполненную связующим, и после отжимных валиков попадает в сушильную шахту машины, где удаляется растворитель и частично отверждается связующее. Качество пропитки характеризуется содержанием связующего и летучих в наполнителе. Количество связующего в наполнителе зависит от скорости его движения и от величины зазора между отжимными валиками; содержание летучих продуктов — от темп-ры в шахте и от скорости движения наполнителя по шахте. На маловпитывающие наполнители (намоточная бумага, асбокартон) связующее наносят на лакировальных машинах горизонтального типа.

Для изготовления листовых С. п. пропитанный наполнитель раскраивают, собирают в пакет, к-рый помещают в специальные прокладки и загружают в пресс. При прессовании происходит более глубокая пропитка наполнителя и отверждение связующего. С. п. прессуют в многоэтажных гидравлич. прессах с нижним давлением. Плиты пресса имеют систему обогрева и охлаждения. Уд. давление, темп-ра и время выдержки при прессовании зависят от типа связующего. Для С. п. на основе феноло-формальдегидных, эпоксидно-фенольных, кремнийорганич., меламино-формальдегидных связующих уд. давление составляет 10—150 *кг/см²*. Темп-ра прессования для С. п. на основе феноло-формальдегидных и меламино-формальдегидных смол равняется 140—160°, для кремнийорганических — 180—200°.

При использовании связующих, содержащих «активные» растворители, способные вступать в реакцию с основным компонентом, пропитку совмещают со сборкой пакета наполнителя, не подвергая его сушке. В этом случае прессуют при уд. давлении, не превышающем, как правило, 5 *кг/см²*, или же при так наз. «контактном» давлении, т. е. при минимальном давлении, обеспечивающем контакт между слоями наполнителя. С. п. на основе ненасыщенных полиэфирных и эпоксидных связующих можно прессовать, в зависимости от типа отвердителя, при различных темп-рах — от комнатной до 200°. Для сокращения длительности прессования и получения материала с оптимальными свойствами С. п. после прессования подвергают дополнительной термообработке.

Намоткой можно изготовлять цилиндрич. изделия. По одному из способов, пропитанный наполнитель проходит по нагретому валу намоточного станка, наматываясь на оправку под давлением нажимного вала. При этом полимер нагревается, плавится и склеивает слои наполнителя. По другому способу, наполнитель наматывают на оправку, укатывают на холодных и затем горячих валках. Часто после холодной укатки заготовки прессуют при сравнительно высоком давлении (~50—150 *кг/см²*). Так как при намотке связующее часто не отверждается полностью, намотанные изделия подвергают дополнительной термообработке. Применение в качестве связующих ненасыщенных полиэфирных и эпоксидных смол позволяет совмещать пропитку ткани с ее намоткой на оправку.

Крупногабаритные изделия из С. п. изготовляют прессованием при давлениях 20—200 *кг/см²*, методом вакуумного формования (0,6—0,8 *кг/см²*), способом пресс-камеры (1,5—5 *кг/см²*) и автоклавным методом (5—25 *кг/см²*). Выбор способа формования определяется типом связующего, габаритами изделия и тиражом выпускаемых изделий. См. *Пластических масс переработка.*

В пром-сти находят применение следующие С. п.: гетинакс, текстолит, асботекстолит, асболит (асбогетинакс), стеклотекстолит и древесно-слоистые пластики.

Гетинакс — слоистый материал, полученный прессованием параллельно уложенных слоев бумаги, пропитанных синтетич. связующимя. Модификацией этого материала является фольгированный гетинакс, облицованный с одной или двух сторон слоем красно-медной фольги толщиной 0,05 *мм*. Из фольгированного гетинакса изготовляют печатные схемы для различных радиотехнич. устройств. Для повышения механич. прочности гетинакса последний изготовляется с облицовкой из хлопчатобумажных тканей. Подробнее см. *Гетинакс.*

Текстолит — слоистый пластик из хлопчатобумажной ткани (шифон, миткаль, бязь и др.), пропитанной синтетич. связующим (феноло-формальдегидные или крезоло-формальдегидные смолы резольного типа и др.). Содержание связующего в материале составляет 40—55%. Прессуют текстолит при уд. давлении 50—100 *кг/см²*. Текстолит вырабатывают в виде листов, стержней, трубок. Листовой текстолит выпускают двух типов: конструкционный и электротехнический. Текстолит отличается от гетинакса несколько более высокой водостойкостью, высокой прочностью при сжатии и повышенной ударной вязкостью. Свойства текстолита на основе феноло-формальдегидной смолы приведены ниже:

Плотность, *кг/см³*	1,3—1,4
Предел прочности, *кг/см²*:	
при статическом изгибе	1200—1450*
при растяжении	850—1000
Модуль упругости при растяжении, *кг/см²*	40 000—75 000
Водопоглощение за 24 часа, %	0,8—1,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120—125
Коэфф. термич. линейного расширения на 1°	$3,3—4,1 \cdot 10^{-5}$
Уд. ударная вязкость, *кгсм/см²*	25—30
Твердость по Бринеллю, *кг/мм²*	34
Диэлектрич. проницаемость при 50 *гц*	8
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 *гц*	0,2—0,4
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, *ом*	$10^{10}—10^{12}$
Электрич. прочность, *кв/мм*	5

* Вдоль основы.

Коэфф. трения текстолита при нагрузке 100 *кг* лежит в пределах 0,015—0,02, теплопроводность 0,12 *ккал/м·час·град*. Для снижения коэфф. трения, уменьшения истираемости и увеличения теплопроводности текстолита в состав связующего вводят графит. При 100—120° механич. характеристики текстолита снижаются; более высокие темп-ры вызывают деструкцию наполнителя. До 90—100° материал может работать длительно.

Наиболее широкое применение находит текстолит в произ-ве шестерен различного типа, вкладышей подшипников, работающих при сравнительно небольших скоростях на станах, используемых в черной и цветной металлургии. Из текстолита делают шкивы, втулки, прокладки, кольца. В электротехнике из него изготовляют распределительные щиты, монтажные панели и др. Применение текстолита уменьшается вследствие более широкого использования гетинакса и стеклопластиков.

Слоистый асбопластик — материал, состоящий из слоев листового асбестового наполнителя на основе хризотилового асбеста, пропитанного р-ром связующего. В зависимости от типа наполнителя слоистые асбопласты делят на асботекстолиты (ткань) и асболит (картон, бумага). В качестве связующих применяют в основном феноло-формальдегидные смолы, меньше — фурфурольные, меламино-формальдегидные и кремнийорганич. смолы, суспензии политетрафторэтилена. Содержание связующего в пропитанных асбестовых наполнителях составляет 38—43%. Асботекстолитовые и асболитовые листы и плиты на основе феноло-формальдегидных смол прессуют при уд. давлении 90—110 *кг/см²*, а крупногабаритные изделия сложного профиля — при 0,8—5 *кг/см²*. Темп-ра прессования 150—160°. Свойства слоистых асбопластиков на основе различных связующих приведены в таблице.

Изготовление изделий из листов и плит производится в основном путем механич. обработки. Используя пропитанную асбестовую ткань, методом вакуумного или автоклавного формования изготовляют крупногабаритные асботекстолитовые изделия. Последний метод обеспечивает получение изделий с более высокой механической прочностью и монолитностью.

Слоистые асбопластики находят широкое применение в машиностроении как фрикционные материалы, для изготовления деталей, к-рые наряду с высокой механич. прочностью должны обладать высокой теплостойкостью; их используют в электротехнике для изготовления деталей роторов турбогенераторов и т. д. Крупногабаритные и асботекстолитовые изделия широко используют в ракетной и авиационной технике для теплозащиты и теплоизоляции различных элементов конструкции.

Стеклотекстолиты — слоистые пластики на основе стеклянной ткани и синтетич. смол. Подробнее см. *Стеклопластики*.

Древесно-слоистые пластики (дельта-древесина, лигнофоль, монолит и т. д.) — слоистые материалы из древесного шпона, пропитанного синтетич. смолами. Подробнее см. *Древесные пластики*.

Слоистые пластики на основе тканей из синтетических волокон не имеют специального наименования. Для их изготовления применяют полиамидные и полиэфирные волокна и ткани. Связующим в основном служат феноло-формальдегидные смолы. Текстолиты на основе тканей из синтетич. волокон обладают высокой водостойкостью, малыми диэлектрич. потерями, высокой химстойкостью. Теплостойкость таких пластиков невысока из-за сравнительно низкой теплостойкости синтетич. волокон.

Показатели	Феноло-формальдегидная смола		Меламино-формальдегидная смола		Кремнийорганич. смола	
	ткань	бумага	ткань	бумага	ткань	бумага
Плотность, *г/см³*	1,5—1,8	1,5—1,83	1,75—1,85	1,75—1,85	1,75	1,65
Предел прочности при растяжении, *кг/см²*:						
вдоль основы	400—900	350—1050	455—840	1050	410	800
поперек основы	400—850	560—900	—	455—910	—	
Предел прочности при сжатии, *кг/см²*:						
перпендикулярно слоям	1260—3150	800—2800	1890—3500	2450—2660	2310	1000
вдоль слоев	1400—1500	1200	—	—	—	—
Предел прочности при статич. изгибе, *кг/см²*:						
вдоль основы	700—2450	700—2450	1190—1680	1190—2100	840	1400
поперек основы	800—1000	770—1400	—	2450	—	—
Модуль упругости при растяжении вдоль основы, *кг/см²*	240000—120000	25000—175000	—	—	—	—
Водопоглощение за 24 часа, %	0,4—3,0	0,3—5,0	0,4—5,0	0,4—5,0	0,2—2,0	1,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	250	160—200	100—205	100—205	—	250
Электрич. прочность, *кв/мм*	2,5	4,0	2,5—5,0	2,5—5,0	—	6,7

Асбопластики обладают высоким коэфф. трения. Для асботекстолита этот коэфф. при уд. давлении 10 *кг/см²* и скорости 0,4 *м/сек* составляет 0,3—0,33. Износ асботекстолита за 1 *км* пути при этих параметрах в условиях сухого трения (по стали) равен 2—5 *мг*. Твердость по Бринеллю 30—45 *кг/мм²*. Слоистые асбопластики обладают достаточной стабильностью механич. свойств в условиях действия влажного воздуха и воды. При ограниченном содержании примесей органич. наполнителей асбопластики хорошо работают в тропич. условиях. Слоистые асбопластики на кремнийорганич. и феноло-формальдегидных связующих могут длительно эксплуатироваться при 200—250°, кратковременно — при 400—500°. В условиях одностороннего нагрева в течение нескольких секунд асбопластики на феноло-формальдегидных смолах работают при 2500—3000°.

Лит.: Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Барановский В. В., Шугал Я. Л., Слоистые пластики электротехнического назначения, М.—Л., 1963; Киселев Б. А., Успехи химии, 1960, 29, вып. 6, 796; Гольдберг М. М. [и др.], Неметаллические материалы и их применение в авиастроении, М., 1958; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, М., 1963.

Б. А. Киселев.

СЛЮДЫ — минералы, относящиеся к алюмосиликатам слоистой структуры; характеризуются способностью расщепляться на очень тонкие листочки с ровной или гладкой поверхностью. С. делятся на природные и синтетические.

Слюды природные — минералы из класса слоистых силикатов, кристаллизующиеся в моноклинной сингонии с формой кристаллов, близкой к гексагональной, с непрерывными слоями из тетраэдров SiO_4. Способность С. к расщеплению в виде тонких пластинок или чешуек объясняется совершенной спай-

ностью в направлении {001}. С. могут быть классифицированы след. образом: I группа — мусковиты, фенгит, лепидолит (OH, F)$_2$ WY$_2$ (Z$_4$O$_{10}$); II группа— биотиты, цинвальдит (OH, F)$_2$ WY$_3$ (Z$_4$O$_{10}$); III группа — парагонит (OH, F)$_2$ XY$_{2-3}$ (Z$_4$O$_{10}$), где X— межпакетные катионы Na^+, Ca^{2+} с ионным радиусом ок. 1 Å; Y— катионы Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Ti^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} и др. в четверной координации с ионным радиусом ок. 0,75Å; Z— катионы Si^{4+}, Al^{3+} в четверной координации с ионным радиусом 0,4 Å; W — межпакетные катионы K^+, Ba^{2+} с ионным радиусом 1,3 Å.

Флогопит KMg_3 [$AlSi_3O_{10}$] $(OH,F)_2$ и мусковит KAl_2 [$AlSi_3O_{10}$]$(OH)_2$, обладающие высокими электроизоляционными свойствами, добываются в виде монокристаллов и после соответствующей обработки используются для изготовления листовой слюды, слюдяного порошка и слюдяных изделий на полимерных и стекловидных связках. Лепидолит KLi_2Al [Si_4O_{10}] $(F,OH)_2$ и цинвальдит $KLiFeAl$ [Si_3AlO_{10}] $(OH,F)_2$ являются исходным сырьем для получения лития и его солей. С., отличающиеся повышенным содержанием воды в межпакетных промежутках, носят название гидрослюд; их представителями являются гидромусковит K_4Al_2 [$AlSi_3O_{10}$] $(OH)_2 \cdot nH_2O$ и вермикулит (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})$_3$ [$(Si,Al)_4O_{10}$] $(OH)_2 \cdot nH_2O$. При нагревании гидрослюды резко увеличиваются в объеме в направлении, нормальном к плоскости спайности, за счет выделения воды между кремнекислородными пакетами. «Вспученный» вермикулит (объемный вес 0,1 *г/см*^{3}) применяют для изготовления теплоизоляционных изделий и засыпок. Мировая добыча С. для электроизоляционных целей по ориентировочным данным составляет 25—35 тыс. *т/год*.

Слюды синтетические — искусственно синтезированные минералы из класса С., в к-рых гидроксил заменен ионом фтора. Исходным материалом для получения синтетич. С. служат MgO, Al_2O_3, SiO_2 или природное сырье, содержащее указанные окислы. Фтор в шихту вводят в виде KF, MgF_2, AlF_3 или в виде кремнефторидов. Шихту плавят при темп-ре, превышающей темп-ру плавления синтетич. С. на 50—100°.

Хорошо обрабатываемая искусственная листовая С. может быть получена из фторсиликатного расплава при его медленном охлаждении (со скоростью 0,5°/*час* и ниже). Мелкозернистую С. применяют для изготовления слюдокерамики и др. материалов подобного рода. По устойчивости при нагреве, газовыделению в вакууме, пробивному напряжению и оптич. свойствам синтетич. С. значительно превосходят природные. Сравнительные свойства природных и синтетич. С. приведены в таблице.

Характеристика	Природная слюда		Синтетич. слюда
	Мусковит	Флогопит	Фторфлогопит
Плотность, *г/см*^{3}	2,6—2,8	2,3—2,8	2,6—2,8
Гигроскопичность, %	0,02—0,65	0,1—0,77	0,01—0,2
Водопоглощение, %	0,3—4,5	1,5—5,2	0,4—2,0
Термостойкость, °*C*	400—700	200—800	1100
Твердость (по маятнику Кузнецова), *сек.*	65—150	40—120	50—110
Усилие расщепления, *кг/см*^{2}	1,4	1,7	1,7—2,0
Коэфф. термич. расширения (α 10^{-6})	19,8	18,3	19,9
Светопоглощение от 300 до 5000, *ммк*	Сильное при 280 и 2800	—	Практически прозрачна
Диэлектрич. проницаемость	7,2—7,5	5,5—6,3	6,7
Тангенс угла диэлектрич. потерь, частота 1 *Мгц* ($\alpha \cdot 10^4$):			
при 20°	2—3	2—700	1—2
при 300°	20	—	7
при 400°	55	—	—
при 500°	—	—	15
Уд. объемное сопротивление, *ом·см*			
при 20°	10^{14}—10^{16}	10^{13}—10^{15}	10^{16}—10^{17}
при 300°	$6 \cdot 10^{12}$	—	$3 \cdot 10^{13}$
при 500°	$8 \cdot 10$	—	$7 \cdot 10^{10}$
Пробивное напряжение, *кв*:			
при толщине 20 *мк*	4,0	5,0	5,5
при толщине 50 *мк*	5,0	4,0	7,5
Газоотделение при 450°, $\frac{л \cdot ммрт.ст.}{см^2}$	243,2 (в отожженном 206,7)	—	12,3 (в отожженном 5,9)

Лит.: Лашев Е. К., Слюда, ч. 1, М., 1948; Лейзерзон М. С., Синтетическая слюда, М.—Л., 1962; Аникин И. Н., Рудич К. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптического минерального сырья, 1960, 4, вып. 2, 111—31. *С.Г. Тресвятский.*

СМАЗКИ ГАЗООБРАЗНЫЕ — газы или пары различных продуктов, применяемые для «смазывания» подшипников или различных узлов трения. Различают след. типы С. г.: инертные по отношению к смазываемой поверхности газы (пары углеводородов), реакционноспособные газы (обычно галоген- и серусодержащие соединения). К газообразным смазкам примыкают аэрозоли жидких масел и твердых смазок.

В качестве инертных С. г. применяют обычно пары керосина, к-рые препятствуют окислению поверхностей трения; лучшие результаты дает применение паров керосина, содержащего небольшие количества (0,1—0,2%) S или P. Более эффективными по сравнению с инертными газами являются реакционноспособные газы — прежде всего галогенопроизводные метана, напр. CCl_2F_2, CBr_2F_2, $CBrF_3$. Такие газы, химически взаимодействуя с поверхностью металла, образуют на ней смазочную пленку; образование пленки ускоряется в присутствии небольших количеств (до 1%) газообразной SF_6. Высокая коррозионная агрессивность галогеносодержащих газов позволяет использовать их только для смазывания подшипников, изготовленных из коррозионноустойчивых сплавов, содержащих Ni и Co. Для смазывания трущихся поверхностей, изготовленных из Mo, применяют смесь газов H_2S и CS_2. Образующаяся при взаимодействии поверхности металла с газами пленка MoS_2 имеет хорошие смазывающие свойства. Для поверхностей трения, изготовленных из Ti, рекомендуется использовать газообразные соединения иода, образующие на поверхности металла иодистый титан. Реакционноспособные газообразные смазки применяют и для смазывания подшипников скольжения. Применение С. г. связано с необходимостью тщательной герметизации смазываемых узлов трения или механизмов, внутри к-рых создается нужная газовая атмосфера. Усложнение конструкции механизмов и условий их эксплуатации ограничивает возможности применения С. г.; их используют в случаях, когда обычные виды смазочных материалов не применимы. Чаще всего С. г. рекомендуются для применения при высоких темп-рах (до 650°); достоинством С. г. являются низкие коэфф. трения; важно также то, что они не загрязняют подшипники и механизмы.

Лит.: Brewer A. F., Lubrication Engineering, 1957, 13, № 4, 189; Buckley D. H., Johnson R. L., там же, 1959, 15, № 12, 500; Gross W. A., Gas film lubrication, L., 1962. *В. В. Синицын.*

СМАЗКИ ТВЕРДЫЕ — порошкообразные или пленочные покрытия, нанесение к-рых на трущиеся детали уменьшает их износ, снижает трение или предотвращает задир трущихся поверхностей. Иногда С. т. вводят в толщу трущейся поверхности, что аналогично приготовлению антифрикционных сплавов. С. т. применяют, как правило, в случаях, когда жидкие масла (см. *Масла минеральные*) и *пластичные смазки* не обеспечивают нормальной работы механизмов из-за особо тяжелых условий их эксплуатации — низкие

или высокие темп-ры (—200—+1000°), большие нагрузки, высокий уровень ядерной радиации и др., а также в случаях, когда недопустима утечка смазочного материала из узлов трения (пищевая пром-сть, химическая и электронная аппаратура и т. п.). С. т., как правило, предназначаются для кратковременной работы, однако в сочетании с обычными смазочными материалами они могут обеспечить длительную работу механизмов.

С. т. можно разделить на след. группы: неорганич. смазки — графит, MoS_2, WS_2, BN, AgJ, тальк, известь, бентонитовые глины и др.; мягкие металлы — In, Pb, Sn, Ga, Zn, Ag, Ba и др.; пластмассы и полимеры — политетрафторэтилен, найлон, полиэтилен и др.; вещества, образующие поверхностные пленки на трущихся поверхностях при их химич. обработке,— сульфидные, хлоридные, фосфатные, оксидные и др.; твердые органич. соединения — мыла, воски, жиры, нек-рые пигменты (фталоцианины).

Наиболее важной характеристикой С. т. является величина их коэфф. трения (μ), значения к-рого при трении стали по стали, покрытой порошкообразными смазками, для 25°, небольших скоростей и нагрузок в сухом воздухе обычно изменяются от 0,06 до 0,1 (у нек-рых С. т. μ в этих условиях достигает 0,5 и более). При изменении темп-ры μ твердых смазок могут сильно колебаться. Соответствующие данные о значении μ приведены ниже.

Твердая смазка	μ	Твердая смазка	μ
MoS_2	0,06	PbJ_2	0,28
Графит	0,06—0,1	AgJ	0,19
Тефлон (фторопласт 4)	0,06	$AgSO_4$	0,14
WS_2	0,08[а]	Na_2SO_4	>0,41
CdJ_2	0,06[б]	BN	>0,41
		PbO	0,23[в]

[а] Окисляется при 370°. [б] Чувствителен к воде. [в] При 540° μ снижается до 0,08.

Приведенные данные получены при трении стали по стали, при 25°, нагрузке 18 *кг/см²* и скорости скольжения 0,031 *см/сек*.

Большое значение имеют дисперсность и метод нанесения твердых смазок (типа MoS_2, графита, AgJ и т. п.) на трущиеся детали, зачастую определяющий их эксплуатационные характеристики и срок службы. Дисперсность частиц С. т. колеблется в пределах от 0,1 до 50 *мк*. Смазки наносят непосредственно в сухом виде натиранием трущихся поверхностей тампонами или обдуванием аэрозолями, однако стойкость таких пленок невысока. Лучшие результаты дает нанесение С. т. в связующих — эпоксидных, феноло- и мочевино-формальдегидных, полисилоксановых и др. смолах. При предварительной термообработке таких пленок или в процессе работы связующие полностью или, чаще, частично выгорают, а на поверхности металла остается слой твердой смазки.

Важнейшими и наиболее распространенными С. т. являются MoS_2, графит и политетрафторэтилен (тефлон). Основные характеристики этих смазок приведены в таблице (см. стр. 918), особенности их применения кратко рассматриваются ниже.

Дисульфид молибдена — мягкий порошок серого цвета, содержащий 99—99,8% MoS_2; применяют природный MoS_2, получаемый из молибденита, а также синтетический. MoS_2 термически стабилен: на воздухе до 300—400°, а в вакууме (инертных газах) до 1000—1500°; устойчив к действию воды, масел, щелочей и к-т, а также к большим дозам ядерной радиации. MoS_2 пригоден для смазки в вакууме; при больших нагрузках μ снижается от 0,06 до 0,03. Помимо применения готового MoS_2, используют также

Основные свойства	Дисульфид молибдена	Графит	Политетрафторэтилен
Цвет	серо-черный	серо-черный	белый
Плотность, *г/см³*	4,85—5,0	1,4—1,73	2,1—2,3
Твердость по Моосу	1—2,5	1—2	—
Угол смачивания на границе с водой	60°	50°	126°
Предел прочности при 20°, *кг/см²*:			
на растяжение	—	120	210
на сжатие	—	270—600	42
Коэфф. термич. расширения при 20° на 1°	—	$4\cdot10^{-6}$	10^{-5}
Электрич. сопротивление, *ом·см*	изолятор	$5{,}03\cdot10^{3}$	10^{19}
Химич. стабильность	хорошая	очень высокая	очень высокая
Стабильность к радиации	очень высокая	разрушается слоистая структура	увеличивается хрупкость
Температура, °С:			
разложения	1100	3290	325
быстрого испарения в вакууме	1480	1870	380
быстрого окисления	425	455	480 (пиролиз)
максимально допустимая эксплуатационная	400	540	480
средне допустимая эксплуатационная	340	425	260
Максимально допустимые значения $P\cdot v$ (P *кг/см²*, v *см/сек*):			
сухое трение	—	535	110
в присутствии смазочного масла	—	5350	—
Трение в вакууме	низкое	высокое	низкое
Трение при криогенных темп-рах (коэфф. трения)	высокое (0,68)	высокое (0,8)	низкое (0,04)
Продукты окисления	MoO_3, SO_2	CO, CO_2	C_2F_4, C_3F_6

растворимые в маслах производные Mo и S, при взаимодействии к-рых на поверхностях трения образуется смазочный слой MoS_2. Возможно введение MoS_2 в антифрикционные сплавы, пластмассы и т.п., что резко уменьшает их коэфф. трения. MoS_2 предотвращает износ узлов трения, работающих в условиях ударных и знакопеременных нагрузок, и используется для борьбы с фретинг-коррозией.

Графит чаще всего используется как наполнитель в пластичных смазках, а также в виде прессованных графитных вкладышей для подшипников. Графит должен обладать слоистой структурой и быть термически стабильным на воздухе (до 400—600°). Графит не применим для смазки в вакууме, так как для обеспечения низкого коэфф. трения необходимо присутствие хотя бы следов воды или кислорода.

Политетрафторэтилен имеет низкий коэфф. трения, весьма стабилен к агрессивным средам, может использоваться в диапазоне темп-р от —200° до +300°. Серьезными недостатками тефлона являются плохая теплопроводность, низкая износостойкость и неспособность выдерживать нагрузки из-за высокой пластичности. Для устранения этих недостатков тефлон наносят на трущиеся детали очень тонким слоем (десятки микрон). Тефлон используется в пористых металлич. подшипниках, а также в покрытиях (в смеси с другими твердыми смазками на основе смол различных типов). Чаще всего тефлоновые пленки наносят на трущиеся детали аппаратов и приборов и используют для изготовления несмазываемых подшипников скольжения.

Лит.: Виноградов Г. В., в кн.: Труды III Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. 3, М., 1960, с. 165; Альшиц И. Я. [и др.], там же, с. 172; Боуден Ф. П., Тейбор Д., Трение и смазка, пер.с англ., М., 1960; Braithwaite E. R., Solid lubricants and surfaces, N. Y.—L., 1964.

В. В. Синицын.

СМАЗОЧНОЕ ДЕЙСТВИЕ — свойство нек-рых веществ уменьшать коэфф. внешнего трения и износ трущихся твердых тел. Различают С. д. при граничном и жидкостном *трении*. При граничном трении С. д. в высокой степени свойственно различным органич. *поверхностно-активным веществам* и прежде всего органич. к-там и спиртам, причем с ростом длины цепи в гомологич. ряду их С. д. возрастает. Резкое понижение коэфф. трения и износа трущихся поверхностей наблюдается уже при образовании мономолекулярного адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ, что связано с ориентацией полярных молекул этих веществ: их полярные концы (карбоксильные группы COOH в случае кислот и гидроксильные группы OH в случае спиртов) прочно удерживаются молекулярными силами на поверхности твердого тела, тогда как углеводородные цепи торчат наружу почти перпендикулярно к твердой поверхности, образуя своеобразный «молекулярный ворс». Этот достаточно прочный и гибкий ворс воспринимает на себя нагрузку, и скольжение трущихся поверхностей осуществляется по слою адсорбированных молекул.

Вместе с тем большую роль в С. д. играет адсорбционное взаимодействие молекул органич. поверхностно-активных веществ с деформируемыми в процессе трения поверхностями твердых тел. Это взаимодействие приводит к образованию на поверхности трущихся тел тончайших пластифицированных слоев, обладающих резко сниженным пределом текучести и прочностью по сравнению с внутриобъемными слоями (см. *Адсорбционное понижение прочности*), что приводит к значительному снижению коэфф. трения.

Образование двух-, трех- и более молекулярных слоев поверхностно-активных веществ на твердых поверхностях уже не изменяет в сколько-нибудь значительной степени коэфф. трения этих поверхностей по сравнению с монослоем. Наличие моно- или полимолекулярных слоев молекул поверхностно-активных веществ на трущихся поверхностях образует граничную смазку, в присутствии к-рой полностью остается справедливым основной закон внешнего трения — закон Амонтона. В тех случаях, когда между трущимися твердыми поверхностями слой смазки приобретает достаточную толщину для того, чтобы образовалась жидкая фаза, то С. д. такой жидкости уже не определяется физико-химич. свойствами ее молекул и их адсорбционным взаимодействием с поверхностью твердых тел, а целиком подчиняется законам гидродинамики, т. к. в этом случае внешнее трение переходит во внутреннее трение самой жидкости. Впервые гидродинамич. теория С. д. была развита Н. П. Петровым в конце прошлого века и при этом было установлено, что основным параметром жидкости, определяющим ее С. д. в этих условиях, является *вязкость*.

С. д. обладают также тонкие пленки многих твердых материалов, к числу к-рых относятся прежде всего графит и молибденит, обладающие слоистой структурой с весьма слабой связью между слоями, что обеспечивает легкость соскальзывания таких слоев друг по другу. Кроме того, С. д. обладают пленки мягких металлов (свинец, индий, олово и т. п.), вводимые между трущимися поверхностями более твердых материалов, а также пленки полимеров (полиизобутилен, полихлорвиниловая смола, поливиниловый спирт и т. п.). С. д. таких твердых покрытий, так же как и в случае жидкостной смазки, определяется тем, что они, разъединяя трущиеся поверхности, способствуют переходу от внешнего трения к внутреннему, т. е. к вязкому или пластическому течению самих покрытий.

С. д. различных веществ широко используется на практике при приготовлении разного рода смазок, применяющихся в узлах трения машин и механизмов, а также при обработке твердых тел давлением, резанием, шлифованием и тонким полированием.

Лит.: Дерягин Б. В., Что такое трение?, 2 изд., М., 1963; Ахматов А. С., Молекулярная физика граничного трения, М., 1963; Bowden F. P., Tabor D., The friction and lubrication of solids, Oxf., 1950; их же, pt 2, Oxf., 1964; Крагельский И. В., Виноградова И. Э., Коэффициенты трения, 2 изд., М., 1962; Вейлер С. Я., Лихтман В. И., Действие смазок при обработке металлов давлением, М., 1960. *В. И. Лихтман.*

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ— вещества, вводимые между трущимися поверхностями различных узлов трения двигателей, машин и механизмов. Основное назначение С. м.— снижение износа трущихся деталей. В ряде случаев С. м. уменьшают трение между трущимися поверхностями, защищают их от коррозии и действия внешних факторов или агрессивных сред и др. Отдельную группу составляют смазочно-охлаждающие жидкости, используемые при обработке материалов резанием или давлением. С. м. разделяются на 4 основные группы: жидкие масла, пластичные, твердые и газообразные смазки.

Жидкие масла (см. *Масла минеральные*), на долю к-рых приходится более 90% от всего произ-ва С. м., применяют в реактивных, турбовинтовых и поршневых двигателях внутреннего сгорания (моторные масла), в различных передачах — шестеренчатых, червячных (трансмиссионные масла), как антифрикционные смазочные материалы для смазывания приборов, инструментов, станков и для др. целей. Жидкие масла применяют также в качестве гидравлич. жидкостей (гидротрансформаторы, амортизаторы и др.), изоляционных материалов (трансформаторные масла), для технологич., медицинских и др. целей.

Пластичные смазки, выпуск к-рых достигает ок. 8% от произ-ва С. м., представляют собой дисперсные системы, относящиеся к классу псевдогелей, их получают, вводя в жидкие масла твердые загустители. Последние образуют непрерывный трехмерный каркас, включающий в свои ячейки жидкое масло. Наиболее широко пластичные смазки применяют в подшипниках качения и скольжения, для смазывания шарниров, трущихся поверхностей, тихоходных червячных и винтовых передач и т. п. Пластичные смазки повсеместно используют в узлах трения шасси транспортных машин, электромашинах, узлах трения станков, металлургич. оборудования, точных механизмов и приборов и т. д. Кроме того, их применяют для защиты различных изделий от коррозии и как уплотнительные смазки для резьбовых соединений, в сальниках и т. п.

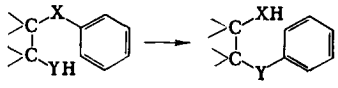
Твердые смазки — неорганич. и органич. кристаллич. и аморфные материалы (графит, дисульфид молибдена, нек-рые пигменты и др.), к-рые, будучи нанесены на трущиеся поверхности, уменьшают их износ и снижают коэфф. трения (подробнее см. *Смазки твердые*).

Смазки газообразные представляют собой индивидуальные газы, их смеси или пары нек-рых соединений. Действие газообразных смазок основано на уменьшении износа и трения несмазанных поверхностей при замене воздуха атмосферой нек-рых паров или газов.

Газообразные и твердые смазки чаще всего применяют при низких (криогенных) и высоких (более 250—300°) темп-рах, высоких удельных нагрузках, в условиях интенсивной ядерной радиации и др. Важнейшими механизмами, в к-рых применяют эти виды смазочных материалов, являются ракетные двигатели, системы регулировки и обслуживания ядерных реакторов, высокотемпературные промышленные установки и др.

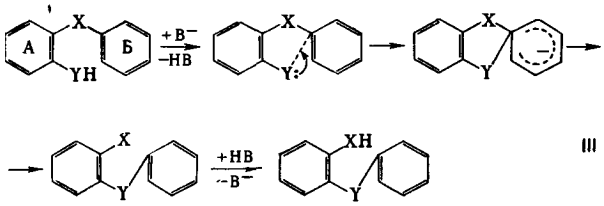
Лит.: Моторные и реактивные масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, 4 изд., [М., 1964]; Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, 2 изд., М., 1959. *В. В. Синицын.*

СМАЙЛСА ПЕРЕГРУППИРОВКА — внутримолекулярное нуклеофильное ароматич. замещение в системах типа (I), приводящее к образованию изомерных соединений (II):



I II

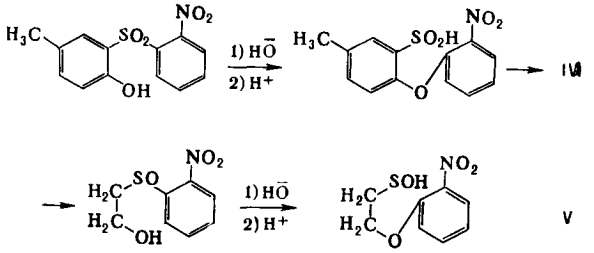
В исходном соединении мостиком X могут служить группировки: $—SO_2—$, $—SO—$, $—S—$, $—O—$, $—COO—$, $—SO_2O—$, а кислотным центром YH — заместители: $—OH$, $—SH$, $—NHR$, $—CONHR$, $—SO_2NHR$, $—SO_2H$, $—CH_3$, но не любая комбинация X и Y создает возможность С. п. Первый акт С. п. — перевод кислотного центра YH в анион Y^-; далее этот анион внутримолекулярно атакует ядро и замещает X аналогично обычному бимолекулярному ароматич. замещению (III):



III

В согласии с механизмом S_N2 перегруппировке способствует наличие электроноотттягивающих групп в *о*- и *п*-положении кольца Б, стабильность отщепляющегося аниона X^- и нуклеофильность атакующего аниона Y^-.

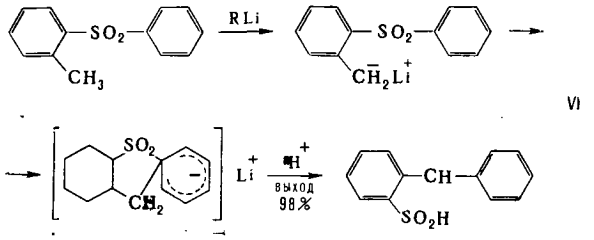
Наиболее изучена С. п. в системах с двумя ароматич. кольцами (IV), хотя известны примеры С. п. и для жирноароматич. систем (V):



IV

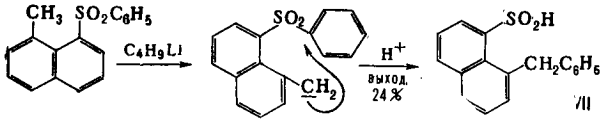
V

В случае *о*-метилдифенилсульфонов промежуточно образующийся карбанион настолько активен, что может атаковать и неактивированное бензольное кольцо (VI):



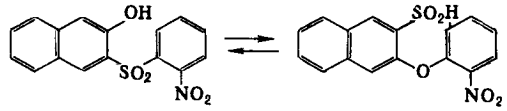
VI

Труднее осуществляется перегруппировка сульфона (VII), связанная с образованием шестичленного циклич. переходного комплекса:



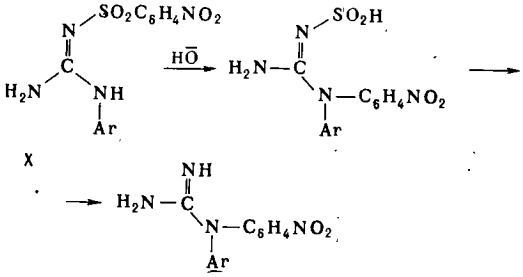
VII

При сравнимой нуклеофильности X^- и Y^- С. п. может быть обратимой, как, напр., при превращении (VIII) в (IX):



VIII IX

В перегруппировку, аналогичную С. п., вступают в щелочной среде *о*- или *п*-нитробензолсульфонилгуанидин (X):



X

м-нитропроизводное не способно перегруппировываться. С. п. открыта С. Смайлсом в 1931.

Лит.: Bunnett J. F., Zahler R. E., Chem. Revs, 1951, 49, № 2, 362; Sauer J., Huisgen R., Angew. Chem., 1960, 72, № 9, 314; Truce W. E., Hampton D. C., J. Organ. Chem., 1963, 28, № 9, 2276. *Н. П. Гамбарян.*

СМАЧИВАНИЕ — явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними. Это взаимодействие количественно характеризуется величиной краевого угла С. (θ), образующегося на твердой поверхности вдоль линейной границы раздела твердое тело — жидкость — газ (воздух), т. наз. периметра С. Величина θ (см. рис. при ст. *Гидрофильность и гидрофобность*) зависит от значений уд. свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения σ) трех соприкасающихся по периметру С. поверхностей раздела: твердое тело — жидкость, твердое тело — газ и жидкость — газ, и определяется соотношением:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}$$

Из этого соотношения следует, что результат взаимодействия твердого тела и жидкости определяется разностью ($\sigma_{тг} - \sigma_{тж}$). Если эта разность положительна ($\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$), то $0° < \theta < 90°$ и $1 > \cos\theta > 0$, поверхность лиофильна (гидрофильна) и будет смочена жидкостью (водой); в обратном случае, т. е. если $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$, $90° < \theta < 180°$ и $0 > \cos\theta > -1$, С. не будет иметь места и жидкость стечет с поверхности, не оставляя пленки. Однако при оценке величины θ на границе твердое тело — вода — воздух различия между поверхностями разной природы не проявляются достаточно резко, так что, напр., величина θ практически для всех минеральных тел (включая и гидрофобные минеральные тела — графит, тальк, сульфиды металлов и т. д.) лежит в интервале от 0 до 80° (исключение представляет только абсолютно гидрофобный парафин, для к-рого θ = 105°). Поэтому более обоснованно оценивать θ в условиях избирательного С. на границе раздела твердое тело — жидкость (1) — жидкость (2), где жидкости представляют собой предельно различающиеся по полярности (т. е. по интенсивности действующих в них молекулярных сил) фазы — воду (1) и углеводород (2) (бензол, октан и др.). В этих условиях конкуренции двух жидкостей особенно резко проявляется природа твердой поверхности по ее склон-

ности к С. данной жидкостью в присутствии другой. По избирательному С., как видно из таблицы, можно строго разделить все твердые тела на две группы — гидрофильные, лучше смачивающиеся водой, чем углеводородами ($\sigma_{23}>\sigma_{13}$), и гидрофобные, или олеофильные ($\sigma_{13}>\sigma_{23}$). Краевые углы смачивания (отсчитываются в водную фазу) составляют:

Твердое тело	Граница	
	твердое тело – вода – воздух	твердое тело – вода – углеводород
Кварц	0°	0°
Кальцит	0°	20°
Пирит	30°	135°
Галенит	45°	130°
Графит	60°	125°
Тальк	70°	130°
Сера	80°	145°
Парафин	105°	105°
Платина:		
прокаленная	—	30°
шлиф. под водой	—	56°
шлиф. под бензолом	—	140°
Стекло	0°	0°
Ртуть на стекле	~140°	—

К гидрофильным минеральным телам относятся: окислы, карбонаты, сульфаты, силикаты (кроме талька) и другие соли кислородных кислот, также стекло, полярные органич. соединения с короткими углеводородными цепями и большим числом функциональных групп; к гидрофобным: сера, графит, сульфиды металлов (неокисленные с поверхности), высшие гомологи органич. соединений, полимерные материалы. Чистые металлы гидрофобны, но окисные пленки на поверхности гидрофилизуют их и тем сильнее, чем они толще.

На С. крайне чувствительным образом влияют даже ничтожные загрязнения поверхности (обычно органич. происхождения, напр. жировые и масляные пленки), что может резко исказить результаты измерений θ. На С. влияют также геометрич. свойства твердой поверхности — шероховатость, форма и размеры частиц тела (в дисперсном состоянии — в виде порошка). Шероховатость уменьшает θ гидрофильных тел, т. е. улучшает их смачиваемость водой, и, наоборот, увеличивает θ гидрофобных поверхностей. При измерениях часто обнаруживаются явления гистерезиса С., задержки в установлении равновесных значений θ в результате влияния сил трения вдоль периметра С. Статический (порядковый) гистерезис характеризует влияние на θ последовательности, в к-рой при измерениях жидкость приходит в соприкосновение с поверхностью, т. е. смачивается ли последняя водой, будучи ранее погружена в углеводород, или наоборот. Кинетич. же гистерезис определяет различия θ при передвижении капли жидкости по поверхности (напр., при ее наклоне), причем угол «натекания» (при перемещении переднего участка периметра к «сухой» поверхности) всегда оказывается больше угла «оттекания», образуемого каплей (при перемещении заднего участка периметра) на уже смоченной поверхности. От величины θ (природы твердой поверхности) зависит скорость пропитки дисперсных тел (порошков) жидкостями, смачивающими их частицы, под действием капиллярного давления (p_s)

$$\cos\theta = \frac{p_s r}{2\sigma}$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с той средой, к-рая первоначально находилась в порах, и r — радиус пор. При С. дисперсных тел с развитой поверхностью выделяется значительная теплота С. (q), эквивалентная изменению (понижению) полной поверхностной энергии системы. При этом у гидрофильных тел теплота С. водой (q_1) больше, чем теплота С. их углеводородом (q_2), у гидрофобных тел эта зависимость обратна. Таким образом, отношение q_1/q_2 может характеризовать природу твердых тел, будучи больше 1 в первом случае и меньше 1 — во втором.

Вследствие высокой чувствительности смачиваемости поверхности твердых тел к влиянию всякого рода посторонних веществ в виде тонких слоев оказывается возможным регулировать ее с помощью *поверхностно-активных веществ*. Ориентированная адсорбция их дифильных молекул на твердой поверхности изменяет величину θ и даже знак cos θ, т. е. превращает гидрофильные поверхности в гидрофобные, и наоборот; это влияние можно количественно оценить, снимая изотермы С.— кривые зависимости $\cos\theta = f(c)$, где c — концентрация поверхностно-активной добавки. Такого рода адсорбционное модифицирование свойств поверхностей твердых тел широко используется во многих областях технологии — во *флотации* металлич. руд и нерудных минералов, при активации минеральных наполнителей и пигментов в произ-ве резин и переработке других полимеров, в технологии красок, в процессе отмывания загрязнений с тканей и металлич. поверхностей и т. д.

Наиболее сильная гидрофобизация ранее гидрофильных поверхностей достигается при этом при хемоадсорбционном взаимодействии слоев длинноцепочечных гомологов поверхностно-активных веществ с элементами кристаллич. решетки тела, сопровождающемся прочным закреплением образовавшихся солеобразных поверхностных пленок на поверхности. Это обеспечивает достаточную эффективность действия флотационных реагентов-собирателей, высокую активность модифицированных наполнителей и пигментов в полимерных системах, устойчивую «водоотталкивающую» пропитку тканей и т. д. С другой стороны, сильная гидрофилизующая способность свойственна поверхностно-активным веществам, адсорбционные слои к-рых имеют коллоидный, гелеподобный характер. Это — естественные и синтетические мыла, лигносульфонаты, сапонины, танин и др. Действие мыл является универсальным практически для всех твердых тел, и наиболее сильные смачиватели среди них — это длинноцепочечные гомологи, в молекулах к-рых полярные группы находятся в середине, а не на конце углеводородных цепей. Их повышенная смачивающая способность объясняется более высокой скоростью формирования адсорбционных слоев и снижения в процессе С. динамич. поверхностного натяжения р-ров до равновесных значений. Поэтому, чтобы получить правильное представление о действительной эффективности смачивающего действия поверхностно-активного вещества, следует проводить измерения не только краевых углов (т. е. статич. С.), напр. на поверхности парафина, но и изучать кинетику С. путем оценки продолжительности С. «методом погружения».

Лит.: Ребиндер П. А. [и др.], Физико-химия флотационных процессов, М.—Л.—Свердловск, 1933; Мономолекулярные слои, пер. с англ., М., 1956; Валько Э., Коллоидно-химические основы текстильной технологии, пер. с нем., ч. 2, М.—Л., 1940; Шварц А., Перри Дж., Берч Дж., Поверхностно-активные вещества и моющие средства, пер. с англ., [2 изд.], М., 1960; Никитина С. А. [и др.], ДАН СССР, 1963, 149, № 4, 905. *А. Б. Таубман.*

СМЕШАННЫЕ УДОБРЕНИЯ (тукосмеси) — смеси удобрений, содержащих различные питательные для растений элементы. В нек-рых случаях (напр., при смешении *суперфосфата* с аммиачной селитрой) в смесь вводят нейтрализующие добавки (мел, доломит, фосфоритную муку и др.) для предотвращения потерь азота и улучшения физич. свойств С. у. Изготовляют С. у. с различным соотношением основных питательных элементов — азота, фосфора и калия

(или двух из них) применительно к различным почвам, сельскохозяйственным культурам и условиям применения удобрений. В состав С. у. можно вводить в небольших количествах и микроэлементы. Наиболее употребительны С. у. со след. отношениями основных питательных элементов:

$N : P_2O_5 : K_2O$	$N : P_2O_5$
1 : 1 : 1	1 : 1
1 : 1,5 : 1,5	1 : 2
1 : 2 : 1	2 : 1

Различают порошкообразные и гранулированные С. у. Первые получают механич. смешением порошкообразных компонентов, гранулированные — совмещением смешения порошкообразных компонентов с аммонизацией и грануляцией смеси. В этом случае готовый продукт получается в виде однородных гранул (размером 1—2 или 1—4 *мм*), содержащих несколько питательных элементов. Гранулированные С. у. можно также получать смешиванием гранулированных компонентов смеси.

Лит.: Грачев Д. Г., Смешанные удобрения, М., 1949; Грачев Д. Г., Гриншпан Л. Б., Бабенко Н. В., Ж. Всес. хим. об-ва, 1962, 7, № 5, 513.

А. И. Шерешевский.

СМЕШИВАЕМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ — см. *Жидкие системы.*

СМЕЩЕНИЯ ПРАВИЛО — закон радиоактивного распада. Согласно С. п., α-распад всегда приводит к возникновению изотопа элемента, смещенного на две клетки от исходного к началу периодич. системы (и имеющего массовое число на четыре единицы меньше); β-распад приводит к возникновению изотопа элемента, смещенного на одну клетку от исходного к концу периодич. системы (и притом с тем же массовым числом). С. п. сформулировано в 1913 независимо К. Фаянсом и Ф. Содди. При спонтанном делении не может быть сформулирован однозначный закон смещения — здесь существуют разнообразные варианты осколочных пар; с наибольшей вероятностью, однако, реализуется несимметричное деление на тяжелый и легкий осколки, заряды и массы к-рых составляют ~ 60% и ~40% от заряда и массы делящегося ядра. См. *Радиоактивность.*

СМОЛА АБИЕТИНОВАЯ — твердая, хрупкая темного цвета смола с раковистым изломом (в тонком слое прозрачная с красновато-коричневым оттенком); состоит из неизменных и окисленных *кислот смоляных.* С. а. хорошо растворима в ацетоне, фурфуроле, этаноле, диэтиловом эфире, хуже — в бутаноле, трудно растворима в неполярных растворителях (гексане, петролейном эфире, бензине, бензоле, скипидаре и др.), нерастворима в воде. Темп-ра размягчения С. а. 90—100°; ее кислотное число 70—100, содержит 65—95% веществ, нерастворимых в петролейном эфире. С минеральными и органич. основаниями С. а. образует соли, из к-рых только соли металлов I группы частично растворимы в воде.

С. а. получают из еловой серки — засохшей на стволах деревьев ели смолы, вытекающей при ранениях деревьев; еловая серка содержит 50—70% смолистых веществ, 2—3% скипидара (остальное вода и механич. примеси). Для получения С. а. еловую серку нагревают со смесью бутанола с бензином, раствор фильтруют, растворитель отгоняют, добавляют в куб готовую С. а. с таким расчетом, чтобы содержание нерастворимых в петролейном эфире веществ в смеси составляло 70—75%, нагревают смесь до 200—220° и окисляют ее продуванием воздуха. По другому способу еловую серку вначале экстрагируют бензином, а затем фурфуролом, оба раствора фильтруют и перемешивают. При отгонке растворителя из бензинового р-ра получают осветленную еловую канифоль (60%), а из фурфурольного р-ра — С. а. (40%). При осветлении экстракционной сосновой канифоли получают смолу канифольную окисленную (ок. 10% от канифоли), к-рая по свойствам идентична С. а.

С. а. применяют для изготовления граммофонных пластинок и электроизоляционных лаков. Na-соль С. а., будучи добавлена в небольших количествах в бетон, улучшает его водостойкость.

Лит.: Гордон Л. В. [и др.], Технология лесохимических производств, [2 изд.], М.—Л., 1960; Бардышев И. И. [и др.], Гидролизная и лесохимическая пром-сть, 1962, № 5.

И. И. Бардышев.

СМОЛА ДРЕВЕСНАЯ — продукт термич. переработки древесины (см. *Древесины энергохимическая переработка, Сухая перегонка древесины*), сложная смесь органич. веществ различных классов. Различают отстойные смолы, отстаивающиеся от водного дистиллята термич. переработки древесины, растворимые смолы, находящиеся в этом дистилляте в растворенном виде, а также экстракционные смолы, получаемые экстракцией органич. растворителем из водного дистиллята; экстракционные смолы (в отличие от растворимых) практически не содержат углеводов. По способу термич. переработки древесины различают сухоперегонные, газогенераторные и топочные (получаемые при термич. разложении древесины в топках-генераторах) смолы; по породе перерабатываемой древесины — хвойные, лиственные, смешанные, а также смолы из лесосечных отходов и из коры.

Отстойные смолы — вязкая темно-коричневая жидкость, содержащая 45—65% фенолов, высших жирных кислот и высокомолекулярных фенолокислот, 10—15% летучих жирных кислот (от C_2 до C_7) и 25—30% нейтральных веществ. При перегонке смол получается 30—60% смоляных масел, основная часть к-рых испаряется при 180—330°; эти масла содержат 50—60% фенолов и сопутствующих компонентов, 20—30% нейтральных веществ (углеводородов, полных эфиров фенолов, циклич. альдегидов, кетонов и спиртов) и 5—15% кислот; в виде нелетучего остатка получается 30—50% пека, содержащего 60—80% высокомолекулярных фенолокислот. Среди фенолов древесно-смоляных масел — 10—15% одноатомных, 20—40% двухатомных (пирокатехина, гваякола и их метил-, этил- и пропилпроизводных) и 20—45% производных трехатомных фенолов (преим. неполных метиловых эфиров пирогаллола и его гомологов). В фенолах смол из древесины хвойных пород содержится меньше производных трехатомных фенолов и значительно больше производных двухатомных фенолов, чем в фенолах из лиственных пород. Парофазным пиролизом (термич. крекингом) смоляных масел или выделенных из них фенолов при 450—600° достигается отщепление метоксильных групп, упрощение состава и повышение реакционной способности фенолов; полученный пиролизат масел содержит ок. 2% метоксильных групп.

Растворимые смолы содержат, считая на безводное вещество, 15—25% фенолов и их производных. Большинство компонентов растворимых смол — алифатические (левоглюкозан и другие ангидриды гексоз до 30%, лактоны оксикислот до 30%, этиленгликоль и его неполные эфиры и др.). Фенолы растворимых смол находятся в основном в свободном состоянии и содержат немного метоксифенолов. В составе экстракционных смол 30% и больше фенолов.

В натуральном виде С. д. находит ограниченное применение; сосновая смола, получаемая из смолистой древесины и содержащая значительное количество смоляных кислот, используется как мягчитель при произ-ве регенерата из старой резины.

Смолы подвергают фракционированию и обрабатывают химич. реагентами. Разгонкой отстойной смолы получают *антиокислитель древесно-смольный, анти-*

полимеризатор древесно-смольный, масло древесно-смоляное флотационное и пек. Из пека получают древесно-пековый литейный крепитель (смесь измельченного пека и формовочной глины, иногда с добавлением порошкообразной сульфитной барды). Сплав пека с высококипящей частью смоляных масел применяют в качестве связующего при брикетировании древесного угля-сырца.

Фенолы из масел могут быть выделены обработкой отстойных смол щелочью, извлечением нейтральных веществ этиловым эфиром и разложением очищенных фенолятов углекислым газом. Из суммарных фенолов получены и испытаны различные связующие, а из легкокипящей (180—210°) фракции фенолов — *гербициды*.

Из кислого водного р-ра растворимой смолы этиловым эфиром извлекают к-ты и фенолы; из экстракта получают технич. уксусную к-ту и сырой фенольный концентрат, используемый для получения понижающих вязкость глинистых р-ров, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин. При перегонке под вакуумом сырого фенольного экстракта получают обогащенные фенолами (до 50%) масла, из к-рых можно получить технич. концентрат многоатомных фенолов, содержащий 70% пирокатехина и его гомологов.

В проэкстрагированном кислом водном р-ре растворимой смолы находятся все содержавшиеся в ней углеводы и бо́льшая часть лактонов оксикислот; в упаренном виде (плотн. 1,27—1,30, содержание влаги 25—30%) р-р используется в литейном произ-ве как связующее при изготовлении форм и стержней. Из кислого водного р-ра газогенераторной смолы можно выделить содержащийся в ней технич. левоглюкозан, а из кислого водного р-ра топочной смолы — не содержащие канцерогенных веществ препараты для копчения мяса и рыбы.

Лит.: Тищенко Д. В. [и др.], Ж. прикл. химии, 1948, 21, № 5 и № 9; Сборник трудов ЦНИЛХИ, вып. 12, [М.], 1957; Гидролизная и лесохимическая пром-сть, 1957, № 5; 1962, № 3; Уваров И. П., Гордон Л. В., Древесные смолы, М., 1962. *Л. В. Гордон.*

СМОЛА ОКСИТЕРПЕНОВАЯ — прозрачная вязкая масса красновато-золотистого цвета, получаемая окислением скипидара, из к-рого ректификацией удален α-пинен (см. *Пинены*). Окисление производится кислородом воздуха в непрерывнодействующих аппаратах (колоннах) при 105—110°. Продукт окисления промывают водой и перегоняют с острым паром. Легкие погоны (плотн. 0,87—0,92) возвращают в колонну для дальнейшего окисления; фракция плотностью 0,92—0,96 представляет собой растворитель окситерпеновый, а фракция плотностью выше 0,96— С. о., к-рая характеризуется след. показателями: цвет (по иодометрич. шкале) не темнее 470; содержание влаги не более 1,5%; n_D^{20} 1,5200—1,5225; содержание летучих веществ 8—16%; кислотное число не более 6; полная растворимость в этиловом спирте, ацетоне, бутаноле, этилацетате, бутилацетате и ксилоле. С. о. применяют в лакокрасочном произ-ве как пластификатор и пленкообразователь; она является составной частью терпено-коллоксилиновых мебельных лаков.

Лит.: Шавырин В. С., в кн.: Сборник трудов ЦНИЛХИ, вып. 15, М., 1963, с. 80. *Г. Д. Атаманчуков.*

СМОЛА ПЕРВИЧНАЯ — см. *Деготь первичный*.

СМОЛЫ АЛКИДНЫЕ — карбоцепные *полимеры*, образующиеся при *поликонденсации* многоатомных спиртов с многоосновными к-тами. К С. а. относятся глифталевые (на основе фталевого ангидрида и глицерина) и пентафталевые (на основе фталевого ангидрида и пентаэритрита) смолы. Из немодифицированных С. а. получили распространение только глифталевые смолы мол. в. 600—700. Они растворимы в кетонах, спиртах и нек-рых сложных эфирах; не растворяются в ароматич. углеводородах. Немодифицированные С. а. образуют хрупкие пленки и применяются гл. обр. для приготовления электроизоляционных лаков и клеев.

Глифтали могут быть модифицированы введением в поликонденсацию: 1) канифоли, придающей смоле способность совмещаться с маслами, бо́льшую твердость и блеск пленки; 2) ненасыщенных жирных к-т (пленки из таких смол высыхают на воздухе при 18—20°); 3) насыщенных жирных к-т (с большим числом атомов углерода) для придания пленочным покрытиям повышенной светостойкости. Ненасыщенные жирные к-ты можно вводить в состав глифталей как в виде свободных к-т растительных масел, так и в виде нерасщепленных растительных масел — льняного, тунгового, хлопкового, соевого и др.

С. а., модифицированные канифолью (точнее — ее смоляными к-тами),— твердые, хрупкие продукты с т. пл. от 80° до 150°. Их применяют только в виде добавок к различным *пленкообразующим веществам* для увеличения твердости покрытий. Свойства смол, модифицированных маслами, зависят от их жирности, т. е. от содержания в них масла (или жирных к-т), от вида взятого масла и от типа многоатомного спирта. С. а. по жирности разделяют на следующие группы: жирные (≥60% масла), средней жирности (45—59%), тощие (35—44%), сверхтощие (< 35%). С повышением жирности смол уменьшается вязкость их р-ров, улучшается растворимость в алифатич. углеводородах, облегчается диспергирование пигментов в р-рах смол.

Обычно С. а. получают в виде р-ров. Жирные смолы растворяют в алифатич. углеводородах, напр. в уайт-спирите, смолы средней жирности — в смеси ароматич. углеводородов (толуола, ксилола, сольвент-нафта) с алифатич., а тощие и сверхтощие — в ароматич. углеводородах. Совместимость С. а. с другими пленкообразующими зависит от их жирности. С увеличением жирности С. а. увеличиваются эластичность и атмосферостойкость покрытий, но замедляется их высыхание и уменьшаются твердость, глянец и стойкость к действию растворителей и смазочных масел.

Более высокая функциональность пентаэритрита по сравнению с глицерином позволяет при получении пентафталевых смол вводить бо́льшие количества масел, а также заменять высыхающие масла полувысыхающими и даже невысыхающими. Пентафтали, модифицированные высыхающими маслами, готовят с жирностью не ниже 64%, а модифицированные менее реакционноспособными полувысыхающими маслами — с жирностью ок. 58%. Пентафталевые лаки и эмали высыхают при холодной сушке быстрее, чем глифталевые той же жирности и модифицированные тем же маслом, и образуют более водостойкие покрытия.

Основную массу С. а., модифицированных маслами, получают алкоголизным методом. При 240—260° в присутствии катализаторов (глета, углекислого натрия, едкого натра или окиси кальция) проводят алкоголиз масла многоатомным спиртом. Затем полученные неполные эфиры жирных к-т (в случае глицерина — смесь моно- и диглицеридов) этерифицируют фталевым ангидридом при 200—250°, удаляют выделяющуюся воду вакуумированием, продувкой инертным газом или азеотропной отгонкой с растворителем. Процесс контролируют по вязкости и кислотному числу С. а.

Жирнокислотный метод производства С. а. значительно проще, т. к. в этом случае все компоненты загружают в реактор одновременно. Реакцию ведут до получения смолы с заданными кислотным числом и вязкостью. По этому методу получают С. а., модифицированные касторовым маслом. На основе касторового масла получают невысыхающие и высыхающие С. а. Невысыхающие С. а., т. наз. резиловые смолы, получают при 200—250°, их жирность обычно не превышает 45%. При 260—270°

образуются высыхающие алкиды, т. к. в этих условиях касторовое масло дегидратируется под каталитич. воздействием фталевого ангидрида.

Высыхающие С. а., получаемые на дегидратированном касторовом, льняном, тунговом и др. высыхающих маслах, отверждаются при комнатной темп-ре на воздухе или при 80—150° (горячая сушка). В последнем случае получают более стойкие покрытия. Высыхающие С. а. применяют как самостоятельные пленкообразующие (глифталевые и пентафталевые лаки и эмали) или в смеси с другими пленкообразующими — эфирами целлюлозы, перхлорвиниловыми смолами, феноло-формальдегидными, мочевино- и меламино-формальдегидными смолами и др. Невысыхающие С. а. на основе сырого касторового масла не пригодны в качестве самостоятельных пленкообразующих. Их применяют только в смесях с другими пленкообразующими, напр. с эфирами целлюлозы, для покрытий холодной сушки и с мочевино- и меламино-формальдегидными смолами для покрытий горячей сушки. Невысыхающие С. а. дают более светостойкие (менее желтеющие на свету) покрытия, чем высыхающие на основе льняного и особенно тунгового масел.

Лакокрасочные материалы на основе С. а. применяют для окраски вагонов городского и железнодорожного транспорта, самолетов, станков, сельскохозяйственных машин и т. д. На основе композиций С. а. с мочевино- и меламино-формальдегидными смолами получают эмали для окраски автомобилей, велосипедов, различных приборов и оборудования. Эмали на основе невысыхающих С. а. в смеси с нитроцеллюлозой используют для окраски автомобилей (автонитроэмали), промышленного оборудования, кожи. Композиции С. а. с кремнийорганич. смолами служат для получения термостойких покрытий, а с фенольными и эпоксидными смолами — для антикоррозионных покрытий. С. а. в смеси с полиамидами образуют тиксотропные системы, служащие основой для изготовления тиксотропных эмалей. С. а. применяют также для изготовления типографских красок, клеев, линолеума, а также для пластификации различных полимеров. Свойства и области применения различных типов С. а. и лаков на их основе приведены в таблице.

Смолы и лаки	Жирность, %	Тип масла	Содержание нелетучей части в растворе, не менее, %	Кислотное число смолы, не более	Вязкость раствора смолы по В3-4 при 18—23°, не менее	Растворитель	Назначение
Высыхающие глифтали, не содержащие канифоли							
Смола № 188	44	высыхающее или полувысыхающее	40	35	—	ксилол, толуол	нитролаки и нитроэмали
Лак № 154	50	смесь льняного и тунгового	40	25	60—140	ксилол, сольвент-нафта	грунты и эмали холодной и горячей сушки
Смола № 135	63	касторовое	48—52	15	25—65	смесь уайт-спирита с ксилолом	алкидные и нитроэмали, перхлорвиниловые эмали
Смола ФК-42в	42	касторовое	48—52	20	150—200	ксилол	эмали на основе мочевино- и меламино-формальдегидных смол
Высыхающие глифтали, содержащие канифоль							
Лак ФВ-2	46	высыхающее или полувысыхающее	50	20 *	10 **	смесь уайт-спирита с ксилолом или сольвент-нафтой	лаки и эмали холодной и горячей сушки
Высыхающие пентафтали, не содержащие канифоли							
Лак ПФЛ-64	64	льняное	50	12 *	10—15 **	смесь уайт-спирита с тяжелым растворителем	лаки и эмали холодной сушки для наружных работ
Лак ПФП,в-60	60	полувысыхающее	48	16 *	11—15 **	уайт-спирит, ксилол, сольвент-нафта	эмали для внутренних работ
Высыхающие пентафтали, содержащие канифоль							
Лак ПФ-6	53	высыхающее и полувысыхающее	50	16 *	44—60	смесь уайт-спирита с ксилолом	эмали для наружных и внутренних работ
Невысыхающие глифтали							
Смола № 132	35	касторовое	43—47	28	—	смесь толуола, бутанола и бутилацетата	нитроэмали
Смола № 90	46	касторовое	48—52	30	150 (в ксилоле), 200 (в сольвент-нафте)	ксилол, сольвент-нафта	лаки и эмали на основе мочевино- и меламино-формальдегидных смол
Смола Фсин-34	34	синтетические жирные кислоты	50	20	120—150 (в толуоле)	ксилол	лаки и эмали на основе мочевино- и меламино-формальдегидных смол

* Кислотное число р-ра. ** Вязкость определена по воронке НИИЛК.

Лит.: Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964.

Б. И. Иванов.

СМОЛЫ АНИЛИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ—карбоцепные полимеры, образующиеся при *поликонденсации* анилина с формальдегидом. В пром-сти вначале получают линейные растворимые и плавкие С. а.-ф., содержащие свободные метилольные группы. Затем эти полимеры отверждают при длительном нагревании и повышенной темп-ре. *Отверждение* идет медленно; трехмерные полимеры способны несколько размягчаться, что свидетельствует, видимо, о небольшом числе поперечных связей между *макромолекулами*.

Для получения С. а.-ф. в реактор из нержавеющей стали, снабженный якорной мешалкой, загружают анилин; перемешивая и охлаждая содержимое реактора, постепенно вводят конц. соляную к-ту для получения хлористоводородной соли анилина. Снижение теплового эффекта реакции и растворение соли

достигаются добавлением воды (5 вес. ч. на 1 вес. ч. анилина). Затем при непрерывном перемешивании и темп-ре 30—40° постепенно вводится формалин в количестве 1,5 *моль* на 1 *моль* анилина; смесь нагревается 1—1,5 часа. По окончании реакции содержимое реактора сливают в нейтрализатор и обрабатывают 25%-ным р-ром NaOH. Нейтрализованная смола выделяется в виде мелкого порошка. После фильтрации и промывки водой от соли С. а.-ф. сушат при 60—70° (60—160 *мм рт. ст.*), а затем измельчают в шаровых мельницах. Степень помола должна соответствовать прохождению через сито № 018 (990 *отв/см*²).

С. а.-ф. обладают хорошей водостойкостью, масло- и щелочестойкостью и высокими диэлектрич. свойствами, превосходящими электроизоляционные свойства мочевино-, меламино- и феноло-формальдегидных смол. Недостатками смол, ограничивающими их применение в пром-сти, являются низкая теплостойкость (90°) и трудность переработки в изделия.

Из С. а.-ф. изготовляют электротехнич. детали. На основе С. а.-ф. и бумаги изготовляют слоистый пластик, обладающий низким водопоглощением и превосходными механич. и диэлектрич. свойствами. Ниже приводятся свойства прессматериалов на основе чистой С. а.-ф. (I) и слоистого пластика на основе смолы и бумаги (II):

	I	II
Плотность, *г/см*³	1,22	1,4
Предел прочности, *кг/см*²		
при изгибе	1200	1800
при растяжении	700	—
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см*²	15—20	25
Теплостойкость по Мартенсу, °С	90	115
Водопоглощение, %	0,1	—
Диэлектрич. проницаемость при 60 *гц*	3—5	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{13}—$5\cdot10^{14}$	$5\cdot10^{12}$—10^{14}
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 60 *гц*	0,002—0,01	—
Электрич. прочность, *кв/мм*	15—30	15 (90°)

Широкое распространение в пром-сти получили также комбинированные феноло-анилино-формальдегидные смолы.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963.

СМОЛЫ ГЛИФТАЛЕВЫЕ — см. *Смолы алкидные.*

СМОЛЫ КАРБАМИДНЫЕ — карбоцепные полимеры, образующиеся при *поликонденсации* амидов многоосновных кислот с альдегидами. Наибольшее применение получили С. к., образующиеся при поликонденсации мочевины (тиомочевины) или меламина с формальдегидом. Соответственно различают *смолы мочевино-формальдегидные* и *смолы меламино-формальдегидные.*

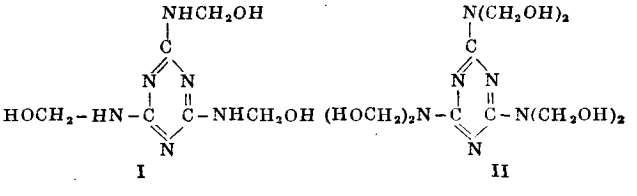
СМОЛЫ КУМАРОНО-ИНДЕНОВЫЕ — продукты полимеризации легкого кам.-угол. масла. Среднее содержание кумарона и индена в сухой кам.-угол. смоле составляет ок. 0,6%, причем индена в ней содержится больше, чем кумарона. Сольвент-нафта с т. кип. 160—190° содержит ок. 30% кумарона и индена. Полимеризация может быть проведена с применением разб. серной к-ты в качестве катализатора; эффективны также $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ и фосфорная к-та. Слабые окислители ускоряют реакцию, сильные реагируют с кумароном.

С. к.-и. в зависимости от мол. веса могут находиться в различных агрегатных состояниях — от вязких при комнатной темп-ре жидкостей до хрупких твердых продуктов, размягчающихся выше 150°; плотность 1,08—1,15. Диэлектрич. свойства их высоки и мало изменяются под действием влаги. С. к.-и. практически нейтральны и не реагируют с большей частью химич. соединений, в том числе с щелочами и разб. к-тами; растворяются почти во всех углеводородах, хлорированных углеводородах и кислородсодержащих растворителях, за исключением спиртов; совмещаются с большинством животных и растительных масел, кроме касторового. Высокая совместимость С. к.-и. обусловливает их применение в лаках для частичной замены (в основном, в качестве разбавителя) более дорогих смол, а в нек-рой степени и глицеринового эфира канифоли. В случае применения в лакокрасочном произ-ве приходится считаться с недостатками этих смол — малой атмосферостойкостью и отсутствием эластичности. Однако они сообщают лакам химич. инертность, адгезию, высокую электрич. прочность и хорошую высыхаемость, что является их преимуществом перед многими *смолами природными.*

С. к.-и. применяют в покрытиях для бумаги, в произ-ве искусственной кожи, клеенки, крема для обуви, печатных красок и линолеума. Очень большая доля С. к.-и. в США используется при изготовлении настилов для полов и резиновых изделий. В произ-ве мастичных плиток для полов, где применяется термопластичное связующее, С. к.-и. пластифицируют некрыми специальными пеками или особым образом обработанными маслами. Применение С. к.-и. в произ-ве формованных изделий ограничено из-за хрупкости и низкой прочности на разрыв этих смол; однако они используются в качестве модификаторов нек-рых формовочных композиций. Эти смолы применяют как добавки, понижающие темп-ру плавления и улучшающие смешение, растекание и устойчивость размеров виниловых смол, используемых в пластинках для звукозаписи. С. к.-и. широко применяют при составлении смесей на основе *бутадиен-стирольного каучука*, особенно содержащих, помимо сажи, и другие наполнители. О методах получения и свойствах С. к.-и. см. также *Кумароновая смола.*

Лит.: Петров Г. С. [и др.], Технология синтетических смол и пластических масс, М.—Л., 1946; Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, пер. с англ., М., 1958; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963.

СМОЛЫ МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ — продукты *поликонденсации* меламина с формальдегидом. С. м.-ф. синтезируют в две стадии. На первой стадии при соотношении формальдегида к меламину (3—18):1 образуются различные метилолпроизводные меламина — от три- (I) до гексаметилолмеламина (II)



Первые три молекулы формальдегида при 40° присоединяются к меламину быстро, практически необратимо и с выделением тепла. Дальнейшее же присоединение происходит гораздо медленнее; константа скорости обратного процесса в этом случае превышает в 2—3 раза константу скорости прямой реакции; процесс является уже эндотермическим, ведется при 60—80° С и требует большого избытка формальдегида к меламину (от 10:1 до 18:1). Тепловой эффект реакций образования метилолмеламинов и количество присоединенного формальдегида почти не изменяются с изменением pH от 3,5 до 8,5 (присоединение не катализируется ионами H^+ или H_3O^+). Роль pH среды становится решающей после образования метилолмеламинов, т. е. на второй стадии синтеза. Поликон-

денсация метилольных производных меламина идет только в средах с pH менее 7,0, т. е. в присутствии кислот. Смолообразование происходит за счет взаимодействия метилольных групп:

$$2(-NH-CH_2OH) \longrightarrow -NH-CH_2-O-CH_2-NH- + H_2O \quad (1)$$
$$-NH-CH_2OH + H_2N- \longrightarrow -NH-CH_2-NH- + H_2O \quad (2)$$
$$-NH-CH_2-O-CH_2-NH- \longrightarrow -NH-CH_2-NH- + CH_2O \quad (3)$$
$$-NH-CH_2OH \longrightarrow -N=CH_2 + H_2O \quad (4)$$

При 130—150° синтез С. м.-ф. происходит преим. с образованием эфирных мостиков по реакции (1). При повышении темп-ры до 180° образуются метиленовые мостики (реакции 2 и 3). Метиленмеламины могут частично полимеризоваться (реакция 4), однако энергия активации этого процесса очень высока и он идет только в жестких условиях.

Отверждение С. м.-ф. производят при повышенной темп-ре или при обычной темп-ре, но в присутствии катализаторов [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, HOOC — COOH]. Для того чтобы С. м.-ф. могли совмещаться с пластификаторами, растворяться в органич. веществах и быть гидрофобными, метилольные группы смолы этерифицируют на второй стадии синтеза спиртами, гл. обр. *н*-бутанолом. При этом одновременно с этерификацией происходит и конденсация метилольных групп. При частичной этерификации тетра-, пента- или гексаметилолмеламина низкомолекулярными спиртами получают водорастворимую смолу, к-рая после горячего *отверждения* приобретает гидрофобность.

С. м.-ф. обладают рядом преимуществ по сравнению со *смолами мочевино-формальдегидными*: быстрее отверждаются, более тверды, водо- и теплостойки, отличаются большей устойчивостью к поверхностным электрич. разрядам. С. м.-ф. применяют в произ-ве пластмасс (см. *Аминопласты*), лаков, эмалей и т. д.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, пер. с нем., М.—Л., 1949; Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, пер. с англ., М., 1958; Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, М.—Л., 1953; Шампетье Г., Рабатэ Г., Химия лаков, красок и пигментов, пер. с франц., т. 1, М., 1960.

В. И. Кузнецов.

СМОЛЫ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ — продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом. Различают три стадии при превращении смеси мочевины и формальдегида в смолу.

Стадия *А*. Если мочевину растворять на холоду в р-ре формальдегида, то состав образующихся продуктов будет различным в зависимости от молярного отношения мочевины к формальдегиду (М/Ф) и pH реакционной среды. Начало реакции определяется по повышению температуры.

М/Ф = 1. В нейтральной и слабощелочной среде получается р-р монометилолмочевины:

$$H_2N-CO-NH_2 + CH_2O \longrightarrow H_2N-CO-NH-CH_2OH$$

В кислой среде выделяется одна молекула воды и образуется монометиленмочевина, что часто приводит к получению нерастворимых продуктов. Были идентифицированы также соединения, образующиеся при взаимодействии молекулы метилолмочевины с молекулой метиленмочевины.

$$H_2N-CO-NH-CH_2-NH-CO-N-CH_2$$

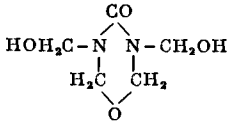
М/Ф = $^1/_2$. В нейтральной или слабощелочной среде получается р-р диметилолмочевины:

$$H_2N-CO-NH_2 + 2CH_2O \longrightarrow HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH$$

В кислой среде образуется метилолметиленмочевина:

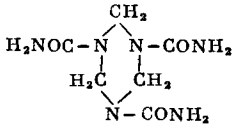
$$H_2N-CO-NH_2 + 2CH_2O \longrightarrow HOCH_2-NH-CO-N=CH_2$$

М/Ф = $^1/_4$. В нейтральной или щелочной среде возможно присоединение четырех молекул формальдегида с образованием тетраметилолмочевины. Этот продукт не был выделен; в действительности происходит дегидратация с образованием след. соединения:

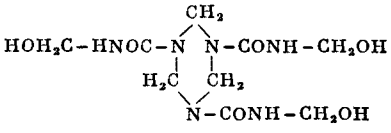


Отношение М/Ф превышает единицу только при получении мочевино-формальдегидных смол.

Предполагается, что мочевина ведет себя в присутствии формальдегида одновременно и как амин, и как амид. Реагируя сначала как амин, она дает метиленмочевину, к-рая, как первичные амины, циклизуется с образованием тримера, сходного с меламином:



Боковые группы — $CONH_2$ ведут себя в этом случае как амидные радикалы, образуя следующее соединение:



Однако это вещество вследствие его весьма большой реакционной способности выделено не было. На стадии *А* в реакционной смеси присутствуют описанные вещества или начальные продукты их конденсации в виде истинного или коллоидного р-ра.

Стадия *В*. На этой стадии предварительная реакция конденсации проходит достаточно глубоко, и молекулы состоят из 10—20 структурных единиц мочевины. Такие продукты относительно легкоплавки, чувствительны к действию воды, иногда даже растворимы. Если раствор в стадии *А* содержит монометилолмочевину, то линейные молекулы с метиленовыми мостиками могут образоваться с выделением воды по схеме:

$$H_2N-CO-NH-CH_2\boxed{OH+H}NH-CO-NH-CH_2\boxed{OH+H}NH-CO-NH-CH_2OH$$

Весьма вероятно, что одновременно возникают простые эфирные связи согласно схеме

$$H_2N-CO-NH-CH_2\boxed{OH+H}OCH_2-NH-CO-NH_2$$

Метилениминные группы метиленмочевины могут также образовывать метиленовые мостики, присоединяя подвижный атом водорода:

$$-N=CH_2 + \underset{|}{HN}-CO- \longrightarrow -NH-CH_2-\underset{|}{N}-CO-$$

Стадия *С*. Для получения неплавких смол, нерастворимых и мало чувствительных к действию воды, необходимо, чтобы среда была кислой. По мере протекания конденсации увеличивается количество групп $-CH_2OH$. Необходимое условие максимального смолообразования — отношение М/Ф < 1, т. к. монометилолмочевина образует не смолы, а только аморфные массы (нерастворимые хлопья). На холоду простые эфирные связи не нарушаются и обнаруживается только выделение воды. При повышенной температуре или в сильнокислой среде эти связи разрушаются, как и при конденсации с фенолом. Формальдегид освобождается в результате следующего превращения:

$$R-CH_2-O-CH_2-R' \longrightarrow R-CH_2-R' + CH_2O$$

Сетка становится более частой и вследствие этого увеличиваются плотность смолы, ее твердость и сопротивление действию различных химич. реагентов.

Немодифицированные С. м.-ф. недостаточно гидрофобны, не растворяются в органич. растворителях и не совмещаются с веществами, входящими в состав лаков, эмалей, клеев и нек-рых пропиточных материалов. Для приготовления всех этих материалов С. м.-ф. модифицируют, этерифицируя их спиртами, гл. обр. *н*-бутанолом. При неполной этерификации метилольных производных мочевины низкомолекулярными спиртами (метиловым, этиловым) или моноэфиром гликоля получают водорастворимую смолу (мочевиноформальдегидная смола К-411-02СБ). Для предупреждения хрупкости С. м.-ф. подвергают пластификации модифицированными полиэфирными смолами, реже — растительными маслами, нитроцеллюлозой и др. Об использовании С. м.-ф. в произ-ве пластмасс см. *Аминопласты*.

Лит.: Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, пер. с нем., М.—Л., 1949; Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, пер. с англ., М., 1958; Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, М.—Л., 1953.

В. И. Кузнецов.

СМОЛЫ НЕФТЯНЫЕ — высокомолекулярные неуглеводородные компоненты нефти нейтрального характера, растворимые в петролейном эфире и нефтяных фракциях; обладают жидкой или полужидкой консистенцией, плотность ок. 1. В химич. отношении С. н. представляют собой гетероорганич. соединения, в состав к-рых, кроме углерода и водорода, как постоянный элемент входит кислород, а во многих случаях также сера, азот и нек-рые металлы (Fe, Mg, V, Ni и др.). Строение С. н. изучено еще недостаточно; бо́льшая часть исследователей считает, что это сложная смесь конденсированных соединений, молекулы к-рых включают в различном соотношении и сочетании ароматич., нафтеновые и гетероциклы. В состав последних в качестве гетероатомов входят кислород, сера и азот. Значительное место в структуре С. н. занимают также парафиновые компоненты в виде боковых цепей.

В нефтях содержится различное количество смол: легкие, малосмолистые нефти (доссорская, балаханская масляная, грозненская парафинистая и др.) содержат от 1,5 до 5% С. н., выделенных на силикагеле; тяжелые смолистые нефти (бинагадинская, девонские сернистые нефти — туймазинская, ромашкинская, бавлинская и др.) содержат 10—12% С. н.; высокосмолистые нефти (ильская, кзыл-тумшукская) содержат ок. 20% и 40% С. н. соответственно.

По различным нефтяным фракциям смолы распределены неравномерно: в бензиновых фракциях (т. кип. до 200°) практически нет С. н.; в керосиновых фракциях (т. кип. 200—300°) — сотые или десятые доли процента; основная масса (до 85% С. н.) содержится в нефтяном остатке после перегонки; в масляных дистиллятных фракциях в зависимости от характера нефти содержится от 3—4% до 10—15% и более С. н. Средний мол. вес С. н., выделенных из различных нефтей, колеблется в пределах 550—850; мол. вес смол, выделенных из дистиллятов, различен, однако средний мол. вес всегда выше среднего мол. веса нефтяной фракции, из к-рой эти смолы выделены. Элементарный состав С. н. различных погонов нефти приведен в таблице.

Одной из особенностей С. н. является их химич. нестабильность. Под влиянием адсорбентов при незначительном нагревании или даже при комнатной темп-ре, но при доступе воздуха (особенно на свету) происходит окислительная конденсация С. н. и они частично или полностью переходят в асфальтены,

Дистиллят	C	H	S	O
Исходная нефть	83,48	10,42	0,75	5,35
Керосиновый	78,70	9,61	1,73	9,96
Соляровый	79,68	9,71	2,56	8,05
Машинный	81,54	9,64	1,00	7,82
Цилиндровый	82,94	9,76	1,08	6,22
Гудрон	85,28	10,26	0,40	4,06

карбены и карбоиды, что затрудняет исследование С. н. При анализе С. н. обычно извлекают из нефтей или нефтепродуктов адсорбцией на силикагеле и последующей десорбцией их различными растворителями (четыреххлористый углерод, бензол, спиртобензол, ацетон—бензол и др.). Однако при адсорбции смол на силикагеле имеет место нек-рое их преобразование. Поэтому анализ таких «силикагелевых смол», как бы точен он ни был, не дает полного представления о тех смолах, к-рые содержались в исходной нефти. В зависимости от того, какой растворитель применяется при десорбции смол с силикагеля, получаются продукты, значительно различающиеся по элементарному составу и мол. весу, причем каждая из фракций полученных смол также оказывается неоднородной и может быть разделена экстракцией фенолом на продукты, резко отличающиеся друг от друга по химич. и физич. свойствам. Наличие в маслах значительного количества С. н. увеличивает коксуемость, ухудшает цвет, вязкостно-температурные свойства масел и нек-рые другие показатели. Поэтому в процессе произ-ва масел основная часть С. н. удаляется очисткой исходных дистиллятов или остатков серной к-той, селективными растворителями или адсорбентами. Содержание смол в маслах б. ч. не нормируется, а косвенно ограничивается такими показателями, как коксуемость, цвет и др.

Товарные масла средней и высокой вязкости (типа дизельных и авиационных масел) содержат обычно не более 2—4% С. н., маловязкие масла (типа трансформаторных или реактивных) 0,5—1,0%. Более полное извлечение С. н. из масел нецелесообразно (кроме отдельных специальных случаев), т. к. это связано с резким снижением выхода масел, а также с потерей ценных компонентов, способствующих улучшению смазочных свойств масел и стабильности против окисления. Небольшие количества С. н. в маслах могут оказывать даже положительное влияние на нек-рые свойства масел как естественные ингибиторы (см. *Окисление нефтепродуктов*).

Нефтяные остатки, полученные при перегонке смолистых нефтей, а также экстракты, получаемые в процессе очистки масел и содержащие большое количество смолистых веществ, используются для получения нефтяных *битумов*.

Лит.: Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В., Химия минеральных масел, 2 изд., М., 1959; Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефти, 2 изд., М., 1964.

С. Э. Крейн.

СМОЛЫ ПРИРОДНЫЕ — вещества, выделяемые растениями при нормальном физиологич. обмене, а также при их ранении. С. п. являются основным компонентом живицы хвойных растений (65%). Наиболее богаты С. п. тропич. растения. С. п. нерастворимы в воде; растворимы в спирте, эфире, жирных и эфирных маслах и других органич. растворителях. Для С. п. характерна способность образовывать тонкую пленку при высыхании спиртовых и других р-ров; при нагревании С. п. размягчаются и плавятся; нек-рые из них омыляются щелочью. С. п. горят коптящим пламенем. Большинство С. п.— аморфные вещества различного цвета: желто-оранжевого (гуммигут), красного (драконовая кровь), коричневого (шеллак), от желтого до темно-бурого (канифоль, янтарь). Нек-рые С. п. имеют

характерный запах и вкус (ассафетида, росный ладан и др.).

С. п. содержат химич. соединения различных классов: 1) Смоляные, или резиноловые, к-ты — бесцветные кристаллы; встречаются обычно в свободном виде, напр. в канифоли. Наиболее изучены лево- и декстропимаровая к-ты, α- и β-сапиновые к-ты общей ф-лы $C_{20}H_{30}O_2$. Нек-рые из них под влиянием термич. обработки превращаются в абиетиновую к-ту. 2) Смоляные спирты, или резинолы, а также резинотаннолы; они встречаются в свободном состоянии и в виде эфиров. Выделены кристаллич. резинолы, напр. α- и β-амирины $C_{30}H_{50}O$ (из смолы элеми). Резинотаннолы являются аморфными окрашенными веществами с дубильными свойствами. 3) Индифферентные вещества, или резены; химич. природа их мало изучена. Они устойчивы к действию конц. к-т и щелочей. В нек-рых С. п. содержание резенов бывает значительным, напр. в янтаре их ок. 70%.

С. п. имели широкое и разнообразное применение, но уже давно большинство их с успехом заменяют смолами синтетическими. Главным видом С. п., добываемых в СССР, является канифоль, используемая в мыловарении как добавка к твердым мылам, для проклейки бумаги и в других областях. Нек-рые С. п. находят употребление в медицине в составе вытяжных пластырей для повязок, а также в парфюмерии.

СМОЛЫ ФЕНОЛО-АЛЬДЕГИДНЫЕ — продукты поликонденсации фенолов с альдегидами. Наиболее распространены *смолы феноло-формальдегидные*. Помимо формальдегида, для получения С. ф.-а. применяют и другие альдегиды — уксусный, масляный и трихлоруксусный, акролеин и фурфурол. Из них только фурфурол имеет промышленное значение (т. н. дьюритовые смолы). Фурфурол придает смолам особые и полезные свойства текучести. Его применяют гл. обр. для получения твердых смол, к-рые после измельчения смешивают с быстроотверждающимися феноло-формальдегидными порошкообразными смолами. По др. методу смеси фурфурола и формальдегида взаимодействуют с феноломнепосредственно в реакторе.

Фурфурол реагирует с фенолами медленнее, чем формальдегид. Для достижения высоких выходов обычно необходимы сильные щелочные катализаторы (NaOH). Реакцию, вероятно, лучше всего проводить в отсутствие воды или при непрерывном удалении воды во время реакции, за исключением тех случаев, когда приготовляют растворимые в щелочах смолы для клеевых композиций.

При взаимодействии одного или нескольких молей фурфурола с одним молем фенола в присутствии щелочи поликонденсация протекает быстро и, если не отводить выделяющееся тепло, получается полностью отвержденный продукт. Регулируя отвод тепла, реакцию можно прекратить в тот момент, когда продукт поликонденсации представляет собой твердую, хрупкую и плавкую массу. Смолы этого типа обычно смешивают с модифицирующими ингредиентами и используют для получения прессовочных композиций, пропитывающих р-ров, связующих веществ, лаков и клеев. Плавкие, реакционноспособные смолы (новолаки) можно получить в присутствии кислотных катализаторов, используя фурфурол и фенол в молярном отношении ~0,5:1. Такая смола представляет собой в основном линейный полимер относительно низкого мол. веса, содержащий примерно 8—10 фенольных групп в молекуле. Новолаки из фенола и фурфурола необычны тем, что низкомолекулярные члены ряда растворимы в высыхающих маслах (напр., в тунговом и дегидратированном касторовом) и в ароматич. растворителях. Для этих смол, в отличие от феноло-формальдегидных, характерен резкий переход из пластичного размягченного состояния в отвержденное неплавкое состояние. Это свойство фурфурольных смол важно в промышленном отношении. Неотвержденный материал почти не имеет склонности к гелеобразованию, пока не достигаются обычные условия отверждения. Образцы неотвержденного полимера можно хранить в течение длительного времени без заметного отверждения при темп-ре немного ниже темп-ры прессования.

Отвержденные изделия обладают высокой ударной вязкостью и прочностью при растяжении. Можно получить полимеры, обладающие несколько лучшими диэлектрич. свойствами, чем феноло-формальдегидные полимеры. Феноло-фурфурольные изделия стойки к продолжительному действию темп-р, на 10—20° превышающих темп-ры, допустимые для феноло-формальдегидных смол. Другие свойства являются общими для формальдегидных и фурфурольных производных.

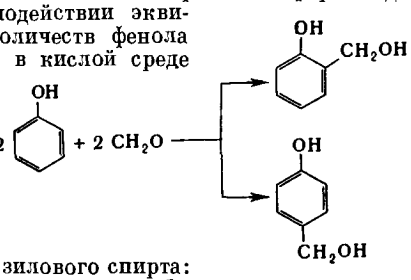
Феноло-фурфурольные пресспорошки применяют для прессования крупных изделий и деталей, имеющих сложный профиль. Эти смолы используются также в произ-ве асфальтовых аккумуляторных баков, лаков для слоистых пластиков и т. д.

Многоатомные фенолы также образуют с формальдегидом полимерные соединения. Скорость поликонденсации возрастает с увеличением количества гидроксильных групп в молекуле фенола; структура полимеров и их свойства зависят от взаимного расположения этих групп. Если они расположены в *мета*-положении (резорцин, флороглюцин), может образоваться трехмерный полимер с густой сеткой. Если же гидроксильные группы находятся в *о*- или *п*-положении, получаются только линейные полимеры. Трехатомные фенолы, в молекулах к-рых гидроксильные группы находятся в *о*- и *п*-положениях, не реагируют с формальдегидом.

Единственным многоатомным фенолом, сравнительно широко применяемым в произ-ве С. ф.-а., является резорцин. Его используют вместо фенола в произ-ве термореактивных смол, отверждающихся при низких темп-рах. Резорциновые смолы получают при избыточном количестве резорцина по отношению к формальдегиду. Физич. свойства этих смол сходны со свойствами феноло-формальдегидных, однако резорциновые смолы не могут заменить фенольные в пресспорошках в сколько-нибудь значительной степени из-за гораздо более высокой стоимости. Кроме того, они заметно темнее; поэтому их можно использовать для изделий самых темных цветов. Клеи из резорцин-формальдегидных смол при добавлении соответствующих веществ отверждаются почти при комнатной темп-ре. Латекс на основе дисперсий этих смол очень эффективен в качестве клея для связывания каучука с хлопчатобумажным и вискозным кордами в произ-ве кордной ткани для шин.

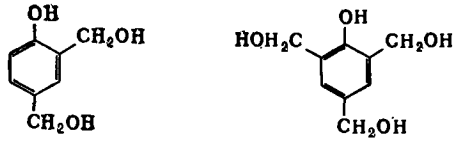
Лит. см. при ст. *Смолы феноло-формальдегидные*.

СМОЛЫ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ (полиметиленфенолы) — продукты поликонденсации фенола с формальдегидом. Природа продуктов реакции в значительной степени зависит от того, какой применяется катализатор — кислотный или основной, а также от молярного отношения фенола и формальдегида. При взаимодействии эквимолекулярных количеств фенола и формальдегида в кислой среде в феноле замещаются атомы водорода, находящиеся в *о*- и *п*-положении к OH-группе, и образуются соответствующие изомеры оксибензилового спирта:

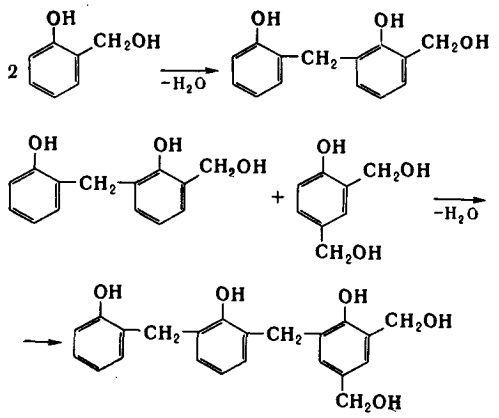


В щелочной среде наряду с оксибензиловыми спиртами получаются и диметилольные производные фенола,

а при большом количестве формальдегида — ди- и триметилольные производные:



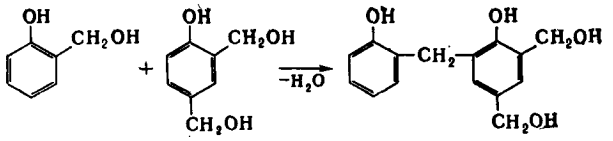
Оксибензиловые спирты и ди- и триметилолфенолы устойчивы только в щелочных средах и при низкой темп-ре. В нейтральных, а тем более в кислых средах их выделить очень трудно, т. к. они легко вступают в поликонденсацию между собой, с ди- и триметилольными производными фенола или с фенолом. Реакция протекает ступенчато:



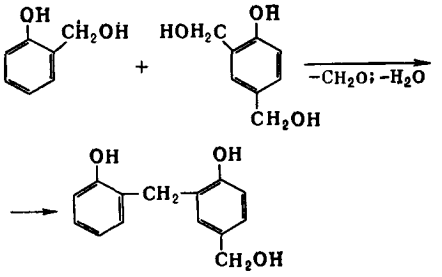
На каждой ступени реакции размер макромолекул увеличивается, причем благодаря тому, что в них сохраняются метилольные группы, возможно дальнейшее протекание поликонденсации. Изменяя концентрацию водородных ионов в реакционной среде или темп-ру реакции, можно в широких пределах варьировать скорость поликонденсации (от нескольких секунд до нескольких месяцев), затормаживать ее на любой стадии и вновь ускорять. Нарастание среднего мол. веса постепенно замедляется вследствие повышения скорости фенолиза продуктов реакции.

При поликонденсации метилольных производных фенола различной степени замещения реакция развивается в трех направлениях.

1. Взаимодействие между метилольной группой одной молекулы и водородом бензольного кольца другой:

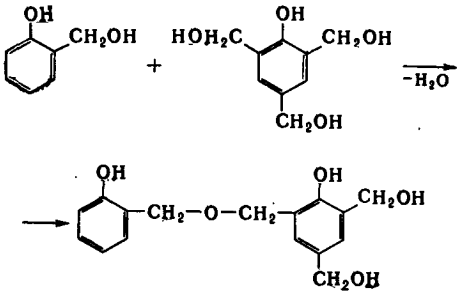


2. Взаимодействие между метилольными группами двух молекул с образованием метиленового звена в цепи:



Выделившийся формальдегид вновь вступает в реакцию с продуктами поликонденсации, образуя в них новые метилольные группы.

3. Взаимодействие между метилольными группами двух молекул с образованием диметиленэфирной связи:



Наиболее вероятны первые два направления поликонденсации. Третья реакция в нейтральной среде наблюдается только при темп-рах выше 130—150°. С увеличением кислотности среды (pH 4—5) создаются более благоприятные условия для реакции между метилольными группами с образованием простой эфирной связи. Поэтому в слабокислых средах возникновение простых эфирных групп в макромолекулах полимера может происходить при 110—120°, а в более кислых — уже при 70°. В щелочной среде скорость присоединения альдегида к фенолу значительно выше скорости других поликонденсационных процессов.

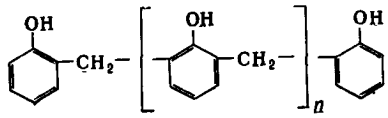
Поликонденсацию легко остановить на любой стадии роста макромолекул, несмотря на то, что образующиеся на каждой из этих стадий промежуточные продукты содержат большое число еще не вступивших в реакцию метилольных групп. При поликонденсации оксибензиловых спиртов с ди- и триметилольными производными фенола образуется пространственный полимер. Изменяя условия (повышение pH или понижение темп-ры), можно приостановить этот процесс на к.-л. промежуточной стадии. В тех случаях, когда полимер предполагается использовать в произ-ве различных изделий, клеев, лаков, поликонденсацию целесообразно приостановить на стадии образования сравнительно низкомолекулярного продукта (мол. в. 700—1000), представляющего собой твердую, очень хрупкую прозрачную аморфную массу янтарного цвета. При 60—90° полимер переходит в жидкое состояние, легко растворяется в спирте, ацетоне. Полимер начальной стадии поликонденсации называют р е з о л о м.

Резолы получают при конденсации фенола и формальдегида в соотношениях, близких к эквимолекулярным, или при избытке формальдегида. Полиметиленфенол мол. веса ок. 1000 должен содержать в молекулах в среднем по 6—7 фениленовых групп. Высокую твердость полимера при столь низкой степени поликонденсации можно объяснить наличием межмолекулярных водородных связей.

При нагревании резола поликонденсация возобновляется: мол. вес увеличивается и образуется полимер пространственной структуры. По мере возрастания степени поликонденсации полимер утрачивает растворимость и способность переходить в жидкое состояние, затем перестает набухать в растворителях и переходить в вязкотекучее состояние при нагревании. Вплоть до 250—280° полимер сохраняет высокую твердость и прочность; выше 280° он начинает постепенно деструктироваться. Нерастворимые и неплавкие продукты конечной стадии поликонденсации носят название р е з и т о в.

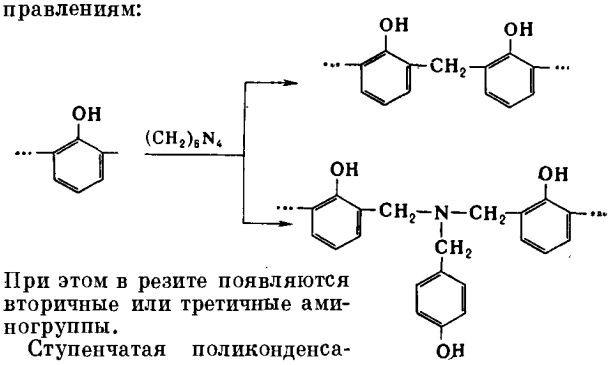
В кислой среде скорость взаимодействия метилольных групп между собой или с водородными атомами фенильных групп настолько возрастает по сравнению со скоростью присоединения альдегида к фенолу, что становится невозможным выделить отдельные метилольные производные промежуточных стадий поликонденсации. Установлено, однако, что и в кислой среде поликонденсация фенола и формальдегида протекает через стадию образования метилольных производных.

Скорость реакции метилольных групп между собой при любом pH среды меньше скорости реакции взаимодействия метилольной группы с незамещенными водородными атомами фенолов в *о*- и *п*-положениях. Разница скоростей этих реакций становится особенно заметной при взаимодействии метилольных производных фенола с незамещенным фенолом. Поэтому поликонденсация фенола с формальдегидом, протекающая при избытке фенола, обычно заканчивается образованием низкомолекулярных полимерных соединений:



Строение этого полимера отличается от строения резола отсутствием метилольных групп в звеньях полимерной цепи. Степень поликонденсации *n* изменяется от 0 до 10—12 в зависимости от количества избыточного фенола, введенного в реакционную смесь. Поскольку подобные низкомолекулярные полиметиленфенолы (новолаки) не содержат метилольных групп, они, в отличие от резолов, не могут вступать в поликонденсацию при нагревании. Однако новолак при нагревании легко реагирует с формальдегидом, переходя в реакционноспособный полимер — резол. При дальнейшей поликонденсации вновь образовавшийся резол превращается в резит.

Новолак можно непосредственно превратить в резит, если в качестве второго компонента реакции использовать гексаметилентетрамин. Реакция между новолаком и гексаметилентетрамином еще не вполне исследована. Предполагают, что при нагревании гексаметилентетрамин разрушается и продукты его распада присоединяются к молекулам новолака по двум направлениям:



При этом в резите появляются вторичные или третичные аминогруппы.

Ступенчатая поликонденсация метилольных производных фенола сопровождается фенолизом образующихся макромолекул и возникновением разнообразных сравнительно низкомолекулярных продуктов. Эти продукты так же, как и небольшое количество воды, распределяются в межмолекулярных пустотах резита. Низкомолекулярные фракции можно экстрагировать из резита органич. растворителями.

Р-рами резолов пропитывают различные наполнители (порошкообразные и волокнистые материалы, бумагу, ткани, древесный шпон). После удаления растворителя получают полуфабрикаты (пресспорошки, волокниты, гетинакс, текстолит, древесные слоистые пластики), из к-рых формуют детали приборов и машин, крупногабаритные изделия (кузовы автомобилей и судов, трубы, аппараты для химич. производств). В процессе формования в горячих формах (130—180°) под давлением 100—300 *кг/см*² происходит и уплотнение массы и превращение полимера в резит. Подбирая соответствующие наполнители, можно повысить прочность изделия при растяжении до 2500 *кг/см*², уд. ударную вязкость — до 60—70 *кг·см/см*².

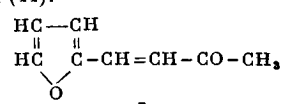
Резит обладает малой стойкостью к действию щелочных р-ров. Раствор NaOH (2%-ный) деструктирует резит, извлекая до 54% продуктов его распада. При нагревании с 10%-ным р-ром щелочи под давлением резит деструктируется до образования резола и разнообразных низкомолекулярных побочных продуктов. Деструкция резита до стадии резола наблюдается и при длительном нагревании полимера в присутствии фенола.

Под действием солнечного света резит постепенно темнеет и утрачивает прозрачность. Резиты сохраняют прочность и твердость вплоть до 180—200°. Выше этой темп-ры начинают проявляться структурные дефекты пространственной сетки, что выражается в появлении необратимых деформаций и в снижении прочности. Выше 280° наблюдается постепенная термич. деструкция резита, скорость к-рой нарастает с дальнейшим возрастанием темп-ры; реакция сопровождается выделением воды, фенола, формалина, значительного количества водорода. Полимер все в большей степени обогащается углеродом, атомы к-рого группируются в многоядерные звенья. Это задерживает дальнейшее разрушение полимера. Только выше 600—650° полимер загорается. Вследствие того, что резит очень хрупок и имеет низкую адгезию к стекловолокну и к металлу, его свойства модифицируют совмещением с другими полимерами. Совмещение (с поливинилацеталями, полиакрилонитрилом, сополимером дивинила и акрилонитрила, полиамидами, поливинилхлоридом, кремнийорганич. полимерами) производят на стадии получения резола или новолака. Совмещенные полимеры применяют в произ-ве пенопластов, стеклотекстолитов, стекловолокнитов и т. д. См. также *Смолы феноло-альдегидные*, *Фенопласты*.

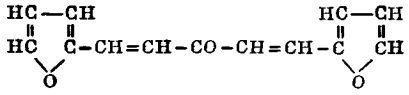
Лит.: Петров Г. С., Левин А. Н., Термореактивные смолы и пластические массы, М., 1959; Исследования в области термореактивных пластмасс. [Сборник], М., 1959; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 2 изд., М., 1964.

СМОЛЫ ФУРАНОВЫЕ — полимеры, к-рые содержат в своей структуре фурановые циклы. Отвержденные С. ф. отличаются высокой термо- и химстойкостью и, в ряде случаев, негорючестью, что связано с полифункциональностью исходных мономеров (или олигомеров), обусловливающей трехмерную структуру С. ф. Мономеры (или олигомеры) С. ф. получают на основе фурфурола или его производных. В зависимости от условий синтеза образуются жидкие или твердые и плавкие термореактивные С. ф., к-рые под действием ионных катализаторов при повышенных или нормальных темп-рах образуют пространственные структуры.

В настоящее время наибольшее значение имеют С. ф., получаемые из фурфурола и ацетона. В зависимости от темп-ры и соотношения реагентов образуются различные первоначальные продукты. При избытке фурфурола получают фурфурилиденацетон (I) и дифурфурилиденацетон (II):



I



I

Соединения I и II (смесь их, обычно в соотношении 80 : 20, наз. мономер Ф А) способны отверждаться в кислой среде при комнатной темп-ре или при нагревании. Мономер ФА при нормальной темп-ре — жидкость коричневого цвета (т. кип. 160—240°, d_4^{20} 1,08—1,12).

На основе плавких олигомеров изготовляют различные прессовочные материалы, напр. ФАС (наполнитель-стекловолокно), ФАА (асбест), ФАГ (графит). Свойства прессизделий из этих материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели	ФАС *	ФАА *	ФАГ *
Предел прочности, *кг/см²*			
при статич. изгибе	1800/1640	212/200	250/200
при растяжении	2400/1800	360/300	131/120
при сжатии	1460/1800	300/1200	340/480
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	110/85	5,0/4,0	2,0/2,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	310/337	280/310	288/300
Коэфф. водостойкости при изгибе (нахождение в воде 72 час.)	0,92/1,02	0,84/0,92	0,96/0,98
Уд. поверхностное электрич. сопротивление при 20°, *ом*	$8,3\cdot10^{12}/2,1\cdot10^{12}$	—	—
Уд. объемное электрич. сопротивление при 20°, *ом·см*	$1,9\cdot10^{13}/2,2\cdot10^{14}$	$9,6\cdot10^{12}$	—
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 *гц*	0,010/0,06	0,03/0,02	—

* Первая цифра – показатель для материала, не подвергавшегося термообработке, вторая – для того же материала, подвергнутого термич. воздействию в течение 6 час. при 320°.

Покрытие или пропитка древесины и других пористых материалов органич. происхождения фурфурольно-ацетоновыми олигомерами или мономером ФА с последующим отверждением в присутствии ионных катализаторов придает им свойства негорючести, незагниваемости, водо- и химстойкости. Совмещая различные синтетич. смолы с фурановыми, повышают их термостойкость. Такие совмещенные смолы используют для приготовления антикоррозионных лаковых покрытий, клеевых и заливочных композиций.

С. ф. применяются для изготовления органич. «цементов», к-рые представляют собой композицию из минерального наполнителя различной степени дисперсности (68,0—93,5%), мономера ФА (6—30%) и ионного отвердителя — сульфокислоты (1,5—2,0%). Изготовление пластбетона производится смешением в бетономешалке указанных компонентов. Пластбетон может отверждаться при нормальных, повышенных или пониженных темп-рах. Свойства изготовляемого в СССР пластбетона и бетона на основе обычного цемента приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	Пластбетон	Цементный бетон
Плотность, *г/см³*	2,1	2,65
Предел прочности, *кг/см²*		
при растяжении	64—70	7—15
при изгибе	160—200	20—30
при сжатии	700—1280	210—400
Уд. ударная вязкость, *кг·см/см²*	3—4	1,5—2
Модуль упругости, *кг/см²*	$(3-4)\cdot10^5$	$(2,5-5)\cdot10^5$
Коэфф. термич. расширения	$(11-16)\cdot10^{-6}$	$(10-18)\cdot10^{-6}$
Твердость по Бринеллю, *кг/см²*	40—42	28—30
Пористость, %	0—3	9—17

Незначительная пористость обеспечивает пластбетону непроницаемость для воды, нефтепродуктов и газов: термостойкость его достигает 200°. Пластбетон отличается высокой стойкостью к действию агрессивных (кроме окислителей) сред и микрофлоры, является диэлектриком. Из армированного сталью или стекловолокном пластбетона изготовляют электролитные ванны, конструкции для подземных и гидротехнич. сооружений, полы химич. цехов, штампы, футеровку металлич. аппаратов и др. Введением в бетонную массу на основе минеральных вяжущих при ее изготовлении фурфурилового спирта с солянокислым анилином или фурфурамида получают полимербетоны. На основе продуктов уплотнения фурфурилоксисиланов получают термостойкие клеевые композиции: клей МХТИ-4, лаки (ФС-1) и заливочные композиции.

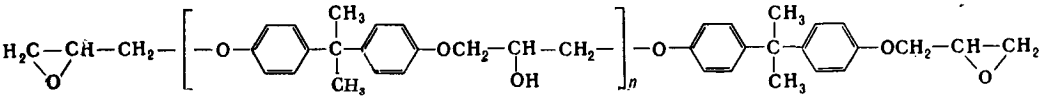
Кроме фурфурольно-ацетоновых смол, в настоящее время начинают находить применение С. ф. на основе других мономеров, в частности фурфурилового спирта (лаки ФЛ), фурфурилиденаминоэтанолов, эфиров фурилакриловой к-ты и др.

Лит.: Оробченко Е. В., Прянишникова Н. Ю., Фурановые смолы, Киев, 1963; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963.

И. В. Каменский, В. И. Итинский.

СМОЛЫ ЭПОКСИДНЫЕ — олигомеры и полимеры, содержащие в макромолекуле эпоксидные группы (оксирановый цикл $\overset{-C-C-}{\underset{O}{\diagup\diagdown}}$). С. э. в зависимости от мол. веса представляют собой жидкости различной вязкости или твердые продукты. С. э. получают обычно следующими способами:

I. Взаимодействием гидроксилсодержащих соединений, напр. двухатомных фенолов (резорцин, дифенилолпропан, фенолфталеин), низкомолекулярных феноло-формальдегидных смол, многоатомных спиртов или аминов (*м*- и *п*-фенилендиамин) с эпоксидными соединениями, чаще всего с эпихлоргидрином. Наиболее распространена С. э., образующаяся при взаимодействии дифенилолпропана с эпихлоргидрином по механизму ступенчатой (миграционной) *полимеризации*:

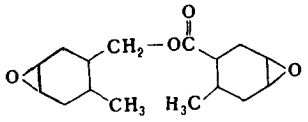


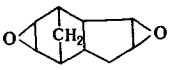
С. э., получаемые этим способом, содержат эпоксидные группы лишь по концам цепи и гидроксильные группы вдоль всей цепи. Очень перспективны, по-видимому, полученные по этому способу в самое последнее время С. э. (полиоксиэфиры) высокого мол. веса (30 000 и выше), к-рые можно перерабатывать литьем под давлением, экструзией и получать из них пленку литьем с раздувом, покрытия.

II. Эпоксидированием (обычно по Прилежаеву, под действием надкислот):

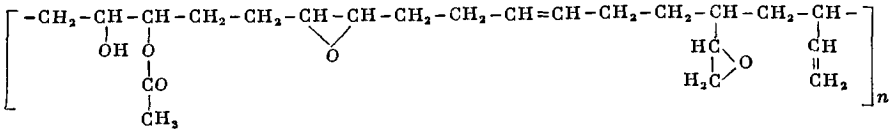
а) циклоолефинов, соединенных алифатич. цепочками, или конденсированных циклоолефинов. В результате получаются циклоалифатич. ди- и полиэпок-

сиды:





б) эпоксидированием полиолефинов невысокого мол. веса, напр. полибутадиена:



Такие С. э. содержат наряду с эпоксидными гидроксильные группы и реакционноспособные двойные связи. Находят применение и другие способы получения С. э., в частности эпоксидирование ненасыщенных жирных к-т растительных масел.

Твердые С. э. растворимы в кетонах, хлорированных углеводородах, диоксане, тетрагидрофуране и др. растворителях. При многократном нагревании несколько выше темп-ры плавления они не разлагаются и не отверждаются. С. э. отверждают по механизму реакции конденсации при повышенных температурах поликарбоновыми к-тами или их ангидридами, многоатомными спиртами, низкомолекулярными феноло- и амино-формальдегидными смолами, полиамидами, изоцианатами; при комнатной темп-ре их можно отверждать ди- и полиаминами. Под воздействием катализаторов ионного типа (льюисовские к-ты, третичные амины) С. э. полимеризуются с раскрытием оксиранового цикла. Эпоксидные полимеры, содержащие двойные связи, могут полимеризоваться по двойной связи под действием радикальных инициаторов.

В зависимости от природы С. э., содержания в них свободных функциональных групп, природы сшивающего агента, его количества и условий отверждения получают С. э. с различной частотой поперечных связей, различными физико-механич. свойствами, теплостойкостью и химич. устойчивостью. В табл. 1 приведены важнейшие свойства неотвержденных, а в табл. 2 — отвержденных С. э.

Отвержденные С. э. обладают хорошей устойчивостью к воздействию щелочей, моющих средств, окислителей и большинства неорганических к-т и слабо устойчивы к воздействию органических к-т и некоторых растворителей (кетоны, хлорированные углеводороды). С. э. обладают прекрасной адгезией к металлам, стеклу и керамике и применяются для приготовления клеев, лаков, заливочных компаундов, в качестве связующего для наполненных и армированных пластиков; их используют также для изготовления *пенопластов* и т. д.

Таблица 1

Показатели	Способ получения С. э.		
	I	II, а	II, б
Плотность d_4^{20}	1,00—1,2	1,01—1,35	1,00—1,015
Мол. вес	400—8000	150—600	1500—3000
Содержание эпоксидных групп, %	1—25	10—40	6—12
Темп-ра размягчения, °С	20—150	20—180	20

Таблица 2

Показатели	Способ получения С. э.			Полиоксиэфир
	I	II, а	II, б	
Предел прочности, *кг/см²*				
при сжатии	550—1500	160—1900	—	—
при растяжении	280—950	200—520	50—520	630
при статич. изгибе	930—1450	450—800	730—1120	980
Уд. ударная вязкость, *кгсм/см²*	2,7—13,8 *	2—18	—	81,7 *
Теплостойкость, °С				
при нагрузке 18,5 *кг/см²*	50—130	—	50—120	—88
по Мартенсу	—	150—260	—	—
Водопоглощение за 24 часа, %	0,08—0,15	0,5—1,1	0,05—0,2	0,13
Диэлектрич. проницаемость	3,5—5,0	3,0—3,4	—	4,1
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,002—0,01	0,02—0,08	0,02—0,05	0,0012
Электрич. прочность, *кв/мм*	400—500 **	20—30	—	19—20
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*	10^{12}—10^{17}	10^{16}	—	$5\cdot10^{15}$

* По Изоду, *кг·см* на 25,4 *см*. ** *в* на 0,0254 *мм*.

Лит.: Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, пер. с нем., Л., 1962; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Черняк К. И., Эпоксидные компаунды и их применение, Л., 1959; Петров Г. С., Левин А. Н., Термореактивные смолы и пластические массы, М., 1959; Стеклопластики. Сборник, пер. с англ., под ред. Я. Д. Аврасина, М., 1961; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963. *П. М. Валецкий.*

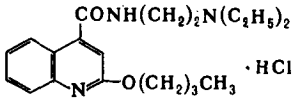
СОАПСТОК — продукт взаимодействия свободных жирных к-т, глицеридов и др. омыляемых примесей со щелочными р-рами (см. *Рафинирование масел*). Состав и свойства С. изменяются в широких пределах и зависят от природы рафинируемого жира, содержащихся в нем примесей, концентрации р-ра щелочи и методов нейтрализации. Обычно в состав С. входят мыло, триглицериды, глицерин, фосфатиды и продукты их взаимодействия со щелочами, красящие вещества (каротин, каротиноиды, хлорофилл и др.), стерины, механич. примеси и др.

В зависимости от жирнокислотного состава С., а также применяемой концентрации р-ра щелочи изменяются свойства С., в частности его структура и вязкость. Чем выше содержание в С. связанных жирных кислот и глицеридов, тем выше вязкость. Напр., С., получаемый при нейтрализации масла конц. р-рами щелочи (130—200 *г/л*), содержит до 40% омыленного и нейтрального жира, обладает высокой вязкостью и малоподвижен, а С., полученный при нейтрализации масел слабыми р-рами щелочи (30—60 *г/л*), содержит до 10% мыла и жира, легко подвижен и транспортабелен.

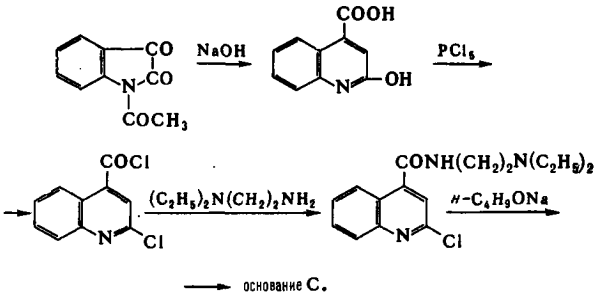
С. используют в основном в мыловарении; выделенные из них жирные к-ты также могут быть эффективно использованы для олифоварения, стеаринового производства и др.

Лит. см. при ст. *Рафинирование масел.* *А. А. Шмидт.*

СОВКАИН (перкаин, хлоргидрат β-диэтиламиноэтиламида 2-*н*-бутоксицинхони-



новой кислоты) $C_{20}H_{29}O_2N_3\cdot HCl$, молекулярный вес 379,94 — бесцветные кристаллы; т. пл. 97—98°; легко растворим в воде, спирте, ацетоне и хлороформе, мало растворим в бензоле, нерастворим в эфире. Количественно С. определяют титрованием 0,1 н. NaOH по фенолфталеину. Синтез С. осуществляют, исходя из ацетилизатина по схеме:



Основание С.— бесцветные кристаллы, т. пл. 64—66°. С.— антисептик, действующий в 15—20 раз сильнее новокаина, применяется гл. обр. для спинномозговой анестезии.

Лит.: Miescher K., Helv. chim acta, 1932, 15, 163; Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953.

Р. Г. Глушков.

СОДА — общее название технич. натриевых солей угольной к-ты. Различают следующие разновидности С.: кальцинированная С.— безводный углекислый натрий Na_2CO_3; кристаллическая С.— десятиводный углекислый натрий $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; реже выпускается в виде одноводного $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ или семиводного $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ углекислого натрия; двууглекислый натрий (двууглекислая, пищевая, или питьевая, С.) $NaHCO_3$. Природная С. встречается в виде грунтовых рассолов, рапы в озерах, а также в виде твердых пластовых отложений, главным образом десятиводная $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (натрон), моногидрат $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (термонатрит), сесквикарбонат натрия $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (трона).

Физич. и химич. свойства разновидностей С. приведены в ст. *Натрия карбонаты*.

Первый промышленный способ произ-ва кальцинированной С. предложен Лебланом в 1791. По этому способу смесь сульфата натрия с измельченным известняком и углем прокаливается в печи:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$$

Полученный содовый плав выщелачивают водой; при этом Na_2CO_3 переходит в раствор; его обрабатывают небольшими количествами окислителей и CO_2 (для перевода в Na_2CO_3 частично образовавшихся NaOH и Na_2S) и затем выпаривают до выпадения кристаллов Na_2CO_3 или $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, к-рые подвергаются сушке (обезвоживанию). После выщелачивания плава твердые остатки, содержащие в основном CaS, размешивают в воде и подвергают действию CO_2; при этом выделяется H_2S, используемый для произ-ва серы или серной к-ты. Способ Леблана сыграл выдающуюся роль в развитии химич. пром-сти. Однако во второй половине 19 в. началось промышленное производство С. по аммиачно-хлоридному способу (в литературе встречается под названием «способ Сольвэ»). В 20 в. способ Леблана уступил место аммиачно-хлоридному способу. По этому способу исходным сырьем служит поваренная соль или ее естественный рассол.

Схема процесса приведена ниже (рис. 1). Естественный или искусственно приготовленный рассол с концентрацией 305—310 *г/л* NaCl очищают от примесей кальция и магния посредством Na_2CO_3 и $Ca(OH)_2$. Рассол отделяют от выпавшего осадка $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ и направляют на станцию абсорбции, где его насыщают аммиаком до содержания 85—90 *г/л* NH_3 и затем подвергают карбонизации под давлением в барботажных колоннах высотой 25—26 *м*. При этом происходит основная реакция процесса, к-рую можно выразить след. суммарным ур-нием:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Выпавший осадок $NaHCO_3$ отфильтровывают и прокаливанием переводят в Na_2CO_3. Из фильтрата, содержащего NH_4Cl и углеаммониевые соли, регенерируют аммиак с помощью

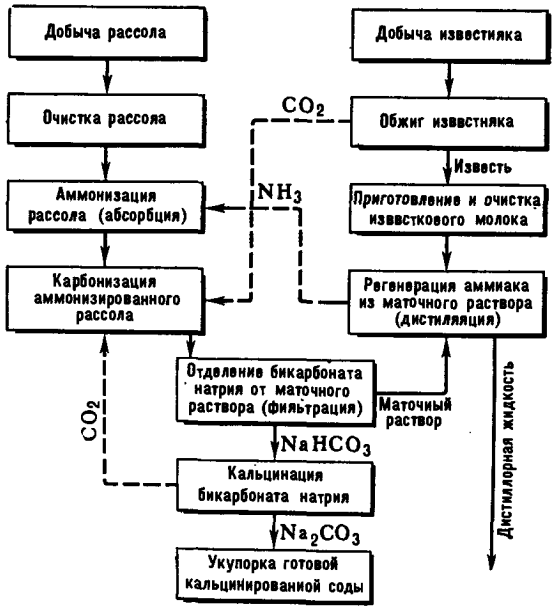


Рис. 1. Схема производства кальцинированной соды.

известкового молока и пара; в первую очередь нагреванием р-ра разлагают углеаммониевые соли на аммиак и двуокись углерода, напр. $(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$, а затем регенерируют аммиак из NH_4Cl по реакции:

$$NH_4Cl + Ca(OH)_2 = NH_3 + H_2O + CaCl_2$$

Отогнанный и затем охлажденный аммиак возвращают в начало процесса.

Известковое молоко, необходимое для регенерации аммиака из NH_4Cl, готовят следующим образом: известняк или мел обжигают в печи с образованием извести по реакции: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Полученную известь гасят таким количеством воды, чтобы получить молоко, содержащее 380—400 *г/л* $Ca(OH)_2$.

Полученный при обжиге известняка (мела) углекислый газ, содержащий 35—40% CO_2, а также крепкий углекислый газ, содержащий 90% CO_2, полученный при кальцинации бикарбоната натрия по реакции $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$, используется для проведения основной стадии аммиачно-содового процесса — карбонизации аммонизированного рассола.

Максимальный выход бикарбоната натрия при насыщении аммонизированного рассола двуокисью углерода зависит от темп-ры, при к-рой протекает процесс, а также от концентрации NaCl и NH_3 в р-ре и от степени насыщения двуокисью углерода. В частности, влияющими факторами являются след. соотношения:

$$\frac{[Cl^-]}{[NH_4^+]}, \quad \frac{[Cl^-]}{[H_2O]}, \quad \frac{[CO_2]}{[NH_3]}$$

На основе горизонтальной проекции изотермич. диаграммы растворимости для 15° в системе $NaCl—NH_4Cl—NH_4HCO_3—NaHCO_3$, изученной П. П. Федотьевым (см. рис. 2), можно

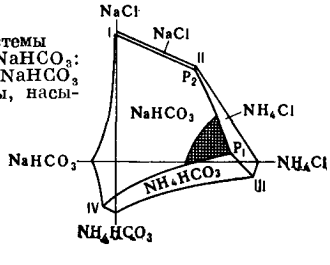


Рис. 2. Диаграмма системы $NaCl—NH_4Cl—NH_4HCO_3—NaHCO_3$: I—$P_2$— р-ры, насыщенные $NaHCO_3$ и NaCl; P_2—P_1 — растворы, насыщенные $NaHCO_3$ и NaCl; P_1—IV— р-ры, насыщенные $NaHCO_3$ и NH_4HCO_3; P_1— р-р, насыщенный $NaHCO_3$, $NaHCO_3$ и NH_4Cl; P_2—р-р, насыщенный NaCl, NH_4Cl и $NaHCO_3$.

определить оптимальные условия для проведения процесса карбонизации. Они находятся вблизи точки P_1 и линии P_1—IV. Коэфф. использования натрия и аммония определяют по формулам:

$$U_{Na^+} = 100\frac{[Cl^-]-[Na^+]}{[Cl^-]}; \quad U_{NH_4^+} = 100\frac{[NH_4^+]-[HCO_3^-]}{[NH_4^+]}$$

где $[Cl^-]$, $[Na^+]$, $[NH_4^+]$ и $[HCO_3^-]$—концентрации (в *г-экв*) ионов в маточном р-ре над выпавшим в осадок $NaHCO_3$. Федотьев нашел, что при 15° максимально достижимый U_{Na^+} равен 78,8%, а $U_{NH_4^+}$ 85,1%. В интервале темп-р 30—32° Федотьевым получено значение $U_{Na^+} = U_{NH_4^+} = 84\%$. В заводских условиях, где концентрации р-ров несколько отличаются от оптимальных, процесс карбонизации ведут при 24—28° (темп-ра суспензии, выходящей из карбонизационных колон), и степень использования натрия достигает 75—76%.

После регенерации аммиака из маточной жидкости остается раствор, содержащий около 100 *г/л* $CaCl_2$, 50 *г/л* NaCl и нек-рые др. примеси. Этот раствор (т. н. дистиллерная жидкость) является отходом содового произ-ва. Из него получают товарный $CaCl_2$, однако вследствие ограниченной потребности в нем народного хозяйства большая часть дистиллерной жидкости не используется.

Аммиачно-хлоридный процесс произ-ва С. осуществляется и без регенерации аммиака с выпуском NH_4Cl в виде побочного продукта. Выделение нашатыря из маточной жидкости производится высаливанием его в определенных условиях либо выпаркой маточного р-ра. На 1 *т* С. можно получить 1 *т* $CaCl_2$ или 1 *т* NH_4Cl.

Применяются и другие схемы комбинированного произ-ва кальцинированной С. по аммиачно-хлоридному методу. В частности, на нек-рых заводах произ-во кальцинированной С. комбинируют с произ-вом $MgCl_2$, используемого для получения металлич. магния. В этом случае вместо известняка или мела применяют доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Само содовое произ-во осуществляют по обычной схеме, меняется лишь метод регенерации аммиака: вместо известкового молока применяют известково-магнезиальное молоко, полученное гашением обожженной доломитовой извести. При регенерации аммиака из NH_4Cl таким молоком хвостовая дистиллерная суспензия содержит наряду с $CaCl_2$ и MgO. При карбонизации этой суспензии протекает реакция:

$$CaCl_2 + MgO + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3$$

Полученный р-р $MgCl_2$ после отделения от осадка $CaCO_3$ подвергают упарке. На первой стадии выпарки в осадок выпадает непрореагировавшая в содовом процессе NaCl, к-рая также выпускается в виде побочного продукта.

Кальцинированную С. можно также получать по аммиачному способу, применяя в качестве сырья Na_2SO_4 вместо NaCl. Процесс протекает аналогично аммиачно-хлоридному способу без регенерации аммиака. В этом случае в качестве товарной продукции выпускается Na_2CO_3 и $(NH_4)_2SO_4$.

Значительные количества кальцинированной С. получают в виде побочного продукта при произ-ве Al_2O_3 из нефелина (см. *Алюминия окись*).

Разновидностью С. наряду с кальцинированной является двууглекислая С., к-рую получают карбонизацией содового р-ра под давлением при 75°. Бикарбонат натрия образуется по схеме:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2NaHCO_3$$

Для карбонизации применяют газы известковых печей с концентрацией 35—40% CO_2. В заводских условиях лишь 60% Na_2CO_3, содержащегося в р-ре, переходит при карбонизации в $NaHCO_3$; степень использования CO_2 не превышает 60—70%. Выпавший осадок бикарбоната отделяют от маточника в отстойнике, затем отжимают и промывают на центрифуге, после чего его сушат воздухом, подогретым до 100—110°. Процесс сушки ведут таким образом, чтобы бикарбонат не нагрелся выше 50°. Маточник карбонизации добавляют к исходному содовому р-ру.

Производство С. является одним из крупнейших среди неорганич. продуктов. В 1964 мировое произ-во кальцинированной С. превысило 17 млн. *т*.

Кальцинированную С. широко применяют во многих отраслях пром-сти: для произ-ва стекла, алюминия, мыла, каустической и двууглекислой С., моющих средств, различных солей и красок, для обессеривания чугуна, очистки нефти, мойки шерсти, стирки белья и др. Двууглекислую С. используют в кондитерской, фармацевтической, кожевенной и резиновой пром-сти, а также для произ-ва средств огнетушения, искусственных минеральных вод и безалкогольных напитков, в быту и др.

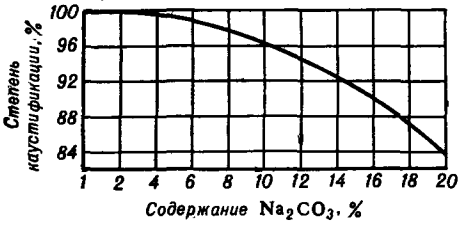
Лит.: Федотьев П. П., Сборник исследовательских работ, Л., 1936; Те-Пан-Го, Производство соды, пер. с англ., М.—Л., 1948; Чернов В. Ф., Производство кальцинированной соды, М., 1956; Зеликин М. Б. [и др.], Производство кальцинированной соды, М., 1959; Колмановский И. И., Производство двууглекислого натрия, М.—Л., 1964.

М. И. Рабинович.

СОДА КАУСТИЧЕСКАЯ — технич. едкий натр (см. *Натрия гидроокись*). С. к. получают либо электролизом р-ров NaCl (см. *Хлор*), либо т. н. химич. способами, из к-рых наиболее распространенным является известковый, согласно к-рому исходным сырьем для получения С. к. является содовый р-р и обожженная известь:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3$$

Степень каустификации тем выше, чем ниже концентрация Na_2CO_3 в исходном р-ре (см. рисунок). В за-



водских условиях степень каустификации не превышает 90%. При увеличении концентрации Na_2CO_3 в исходном р-ре выше определенного предела уменьшается общая щелочность конечного р-ра вследствие частичного выпадения в осадок двойной соли (персонита):

$$2Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = 2NaOH + Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$$

Установлено, что в содовых р-рах с концентрацией Na_2CO_3, не превышающей 14%, персонит не образуется. Обычно процесс ведут с концентрацией Na_2CO_3 несколько ниже 14%. Получающийся при каустификации щелок, содержащий 115—120 *г/л* NaOH, отделяют от осадка $CaCO_3$ и направляют на выпарку, а шлам после промывки, при наличии потребителей в этом районе, используют для произ-ва цемента, известкования почвы или др. целей.

По ферритному методу кальцинированную С. смешивают с окисью железа в соотношении 1:3 и прокаливают при 1000—1100° во вращающейся барабанной печи, отапливаемой мазутом или природным газом. При этом происходит каустификация углекислого натрия с образованием феррита по реакции: $Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2$. Степень каустификации составляет 88—90%.

Образовавшийся феррит выщелачивают водой; при этом происходит гидратация его с образованием NaOH по реакции: $Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,NaOH$. Полученный каустический щелок, содержащий 360—380 *г/л* NaOH, отделяют от окиси железа и направляют на выпарку, а окись железа возвращают в начало процесса.

С. к. выпускают в виде щелока, содержащего 610—650 *г/л* NaOH, или в виде безводного плавленого или чешуйчатого продукта, содержащего 92—97% NaOH.

С. к. потребляется для произ-ва искусственного волокна, мыла, алюминия, красок, в писчебумажной и целлюлозной пром-сти, для отделки и мерсеризации хлопчатобумажных тканей, очистки нефти и др.

Лит.: Федотьев П. П., Сборник исследовательских работ, Л., 1936; Те-Пан-Го, Производство соды, пер. с англ., М.—Л., 1948; Зеликин М. Б., Производство каустической соды химическими способами, М., 1961.

М. И. Рабинович.

СОЕВОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

СОЕДИНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЕ — согласно представлениям классич. химии, химически индивидуальное вещество, состоящее из атомов различных элементов. В последнее время многие ученые разделяют новые представления о С. х., полагая, что к С. х. относятся все вещества, в к-рых атомы одного или различных элементов соединены между собой тем или иным видом *химической связи.* С этой точки зрения не только сложные, но и простые вещества — азот N_2, кислород O_2 и т. д., в молекулах к-рых атомы соединены ковалентной связью, являются С. х. Важный признак С. х.— его однородность; этим С. х. отличается от механич. смесей. Однородность С. х. сближает их с *растворами*; однако состав последних может изменяться (неограниченно или в известных пределах) без нарушения однородности, в то время как состав С.х. в огромном большинстве случаев следует постоянным, простым и кратным отношениям (см. *Постоянства состава закон* и *Кратных отношений закон*). Такие С. х. наз. определенными соединениями или, по терминологии Н. С. Курнакова, дальтонидами; кроме определенных С. х., существуют и неопределенные соединения — бертоллиды (см. *Дальтониды и бертоллиды*). Получение и исследование С. х. является одной из главнейших задач химии. Число известных определенных С. х. превышает 2 млн.

Лит.: Менделеев Д. И., Основы химии, т. 1—2, 13 изд., М.—Л., 1947; Некрасов Б. В., Курс общей химии, 14 изд., М., 1962.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ — вещества, занимающие промежуточное положение между твердыми р-рами внедрения и истинными химич. соединениями. С. в. образуются внедрением одной или нескольких молекул одного вида в полость молекулы или кристаллич. решетки другого вида. В С. в. имеет место чисто пространственная связь между молекулой — «гостем» — и молекулой (или кристаллич. решеткой) — «хозяином»; валентные силы при этом не действуют. Включенная молекула не может покинуть своего места потому, что даже в жестких (для включаемого соединения) темп-рных условиях она не имеет выхода во внешнюю среду.

Ван-дер-ваальсовы силы, действующие на включенную молекулу, весьма невелики, однако энергия связи включенной молекулы может оказаться значительной (до 20 *ккал/моль*, в среднем 5—10 *ккал/моль*) из-за того, что одна включенная молекула окружена многими молекулами включающего вещества. Минимальные действующие силы компенсируются максимальным пространственным соответствием. Поскольку в С. в. связываются друг с другом не отдельные молекулы, а группы молекул, целочисленного молекулярного соотношения между включаемым и включающим веществом, как правило, не существует. Однако, поскольку С. в. с незаполненными пустотами неустойчивы, при удалении включенного вещества кристаллич. решетка перестраивается. Это приводит к тому, что существуют С. в. с постоянными молекулярными соотношениями. Однако из этого правила имеются исключения (см. ниже).

Для того чтобы вещество было способно к включению, в нем должны существовать полости молекулярных размеров, причем эти полости в случае молекулярных решеток иногда образуются только в присутствии включаемого вещества. Включаемое вещество по своей пространственной конфигурации должно соответствовать полости, «входить» в нее. В зависимости от характера полостей С. в. можно классифицировать так: 1) решетчатые С. в., в к-рых полости возникают только при образовании кристаллич. решетки. Решетчатые С. в. могут быть канальные (полость в форме канала) и клатратные (полость в форме клетки); 2) молекулярные С. в., к-рые образуются за счет полостей, присутствующих в единичных молекулах — «хозяевах» относительно небольшого мол. веса. 3) С. в., образованные высокомолекулярными веществами за счет полостей между цепями макромолекул.

Исследование С. в. затруднено вследствие их нестойкости (в растворах они, как правило, распадаются на исходные компоненты). Кроме того, нельзя заранее предсказать (для новых веществ), какие пары веществ будут образовывать С. в. Для исследования С. в. широко применяются рентгенография и спектроскопия; полезно рассмотрение пространственных моделей Стюарта — Бриглеба (см. *Модели молекулярные*). Обычно С. в. образуются уже при смешении компонентов, лучше всего в насыщенном или пересыщенном р-ре, но иногда достаточно простого растирания.

Из решетчатых С. в. наиболее изучены С. в., образуемые мочевиной, в кристаллич. решетку к-рой входят углеводороды с неразветвленной углеродной цепью, начиная с C_6 и выше, а также их производные (также только с прямой цепью): спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты (моно- и ди-), ненасыщенные углеводороды, моно- и дигалогениды, амины, диамины, нитрилы и динитрилы, тиоспирты и тиоэфиры. Нек-рые из включаемых веществ проявляют способность образовывать С. в. при наличии в молекуле 3 (кетоны) или 4 (кислоты) атомов углерода. Длина цепи включаемого в-ва определяет молярное соотношение его с мочевиной. Рентгенографич. показано, что все С. в. с мочевиной имеют гексагональную в плане кристаллич. структуру с каналом в центре. Диаметр канала определяет размеры молекул, способных к включению. При образовании С. в. с мочевиной тепловые эффекты складываются из трех частных процессов: 1) затраты энергии на расширение решетки мочевины от тетрагональной до гексагональной; 2) затраты энергии для изоляции отдельных молекул включаемого вещества (внутреннее испарение); 3) выигрыш энергии при внедрении включаемых молекул в гексагональную решетку мочевины. Если суммарный эффект положителен, образуется С.в. Поскольку между концами цепей, находящихся в одном канале молекул, должны сохраниться нормальные межмолекулярные расстояния (~2,5Å), часть длины канала не может быть использована для образования С. в. и положительная компонента в общем тепловом балансе меньше, чем можно было бы ожидать. Поэтому С. в. тем легче образуются, чем выше мол. вес (т. е. чем меньше пустых промежутков), а низшие члены гомологич. рядов иногда вовсе не образуют С. в.

Аналогично этому и в других случаях перестройка кристаллич. решетки в наиболее плотную упаковку нуждается в постороннем компоненте, «госте», с тем, чтобы ван-дер-ваальсовы силы были насыщены возможно полнее. Разложение С. в. с мочевиной происходит легко. С. в. с летучими компонентами постепенно разлагаются при комнатной темп-ре; в случае высококипящих включаемых веществ С. в. устойчивы и разлагаются только при плавлении. В растворителях обычно устанавливается равновесие, причем высшие гомологи дают мало диссоциирующие С. в.

С. в. с мочевиной применяются для разделения веществ, отличных по строению углеродной цепи (прямая или разветвленная), ненасыщенности и мол. весу. Однако разделение редко бывает полным. В виде С. в. могут сохраняться неустойчивые на воздухе вещества, напр. высшие ненасыщенные жирные к-ты. С. в. с мочевиной могут быть использованы для разделения рацематов, причем в виде затравки добавляется один из антиподов. Разделение становится возможным благодаря тому, что кристаллич. решетка мочевины не имеет центра симметрии (класс симметрии D_6), а обладает винтовой

осью симметрии. Последняя может иметь как правое, так и левое направление. С. в. с мочевиной могут быть использованы для радиационной полимеризации включаемых веществ, напр. бутадиена. Молекулы последнего ориентированы в каналах С. в. определенным образом, благодаря чему удается избежать образования разветвленных цепей.

Тиомочевина образует С. в. того же типа, что и мочевина, однако, в отличие от последней,— только с соединениями, имеющими разветвленные цепи. Ее кристаллич. решетка очень похожа на решетку мочевины, но имеет каналы большего размера, внедрение неразветвленных цепей в к-рые энергетически не выгодно вследствие остающихся пустот. С тиомочевиной не образуют С. в. вещества, содержащие несколько OH-групп или двойных связей, большинство гетероциклов, ароматич. соединения без боковых цепей. В случае тиомочевины проявляется эффект «вовлечения», к-рый заключается в том, что вещество, само по себе не включающееся в решетку тиомочевины, все же образует С. в. в присутствии другого вещества («буксира»), к-рое само соединяется с тиомочевиной. При этом, чем хуже сам «буксир» образует С. в., тем сильнее он вовлекает другие вещества.

Известные уже давно холеиновые к-ты также являются С. в. находящихся в желчи высших жирных к-т с дезоксихолевой к-той. Последняя способна давать С. в. также с другими к-тами и рядом веществ, относящихся к разным классам. Соотношения компонентов в холеиновых к-тах всегда целочислены вследствие особой формы каналов в кристаллич. решетке дезоксихолевой к-ты. Холеиновые к-ты растворяются в водных р-рах щелочей без разложения, это дает возможность перевести в водный р-р высшие жирные к-ты и парафины. Природа явления окончательно не ясна.

Ряд газов и легкокипящих жидкостей способны к образованию клатратов с водой («гидраты газов»), к-рые являются второй разновидностью решетчатых С. в. Нек-рые из таких клатратов плавятся и разлагаются при $t^\circ > 0^\circ$. Соотношение включаемое вещество—вода колеблется от 0,15 до 0,05 и уменьшается с увеличением размеров включаемых молекул. «Гидраты газов» образуют кубич. кристаллич. решетку двух размеров. В решетке меньшего размера на 46 молекул воды имеется 8 клеток, причем 6 из них большего размера и 2 — меньшего. Это дает возможность получать двойные гидраты с двумя видами молекул разных размеров (Ar, H_2S, CH_4 и C_2H_6, SO_2, CO_2). В решетке большего размера на 136 молекул воды имеется 16 маленьких и 8 больших клеток.

Фенол также способен к образованию клатратов, напр. с Xe, HCl, HBr, HJ, H_2S, SO_2, CO_2, CS_2, CH_3Br и т. д. Каждая клетка образуется из 12 молекул фенола. Число молекул-«гостей» в одной клетке зависит от размеров молекул включенного вещества.

Клатраты используются как удобные формы для хранения газов, а также их разделения. Клатраты, образованные три-*о*-тимотидом, циклическим тримером о-тимотиновой (2-окси-6-метил-3-изопропилбензойной) к-ты, могут быть применены для разделения оптич. антиподов.

Интересное клатратное соединение представляет собой дициноаминобензол-никель («соль Гофмана») $Ni(CN)_2(NH_3)(C_6H_6)$. Между слоями двухмерной сетки цианида никеля включены молекулы аммиака и бензола. Такие же С. в. образуют более сложные соли, где, кроме Ni, присутствуют другие металлы, напр. Cu. Известны клатраты, образованные вернеровскими комплексами. Описано, напр., разделение изомеров положения в ряду ароматич. соединений путем хроматографии на дитиоцианате тетраокси- (γ-пиколин)-никеля.

К молекулярным С. в. относятся только С. в. с циклодекстринами. Молекулы циклодекстринов представляют собой циклич. низкомолекулярные олигомеры, образованные из 6—8 глюкопиранозных циклов, связанных между собой мальтозными связями. В середине таких молекул имеются полости. Поскольку полости существуют и в свободных молекулах циклодекстрина (они обычно пустые или заполнены водой), степень заполнения в этом случае не играет роли и число включенных молекул может меняться, начиная от нуля. Закон постоянных отношений включаемого и включающего веществ в этом случае не действует. С. в. с циклодекстрином весьма разнообразны и наиболее устойчивы. Решетчатые С. в. уже в силу своей природы при растворении обычно распадаются на компоненты, молекулярные С. в. сохраняют свои полости и в растворенном состоянии и поэтому могут удерживать посторонние соединения и в растворе. С. в. с циклодекстрином применяют для разделения оптич. антиподов, напр. сложных эфиров.

Среди высокомолекулярных в-в, образующих С. в., есть неорганические, но большинство — органич. характера. К последним относятся целлюлоза, крахмал и белки. Возможно, что специфич. реакция в организме антиген — антитело также сопровождается образованием С. в. Ряд С. в. с участием белка играет роль в жизнедеятельности. Весьма вероятно, что все синие вещества, образующиеся при действии иода на крахмал, и ряд других веществ представляют собой С. в. с иодными цепями в каналах.

Из С. в., образованных неорганич. высокомолекулярными веществами, наиболее важны цеолиты. Кристаллич. решетки кубич. цеолитов типа шабазита и анальцита пронизаны каналами, в к-рых обычно находится вода. Последняя может быть заменена другими гидрофильными веществами. Так же как и С. в. мочевины, С. в. цеолитов образуются только в случае соединений с неразветвленной углеродной цепью. Поскольку каналы в решетке цеолитов существуют уже заранее, низшие члены не только способны к включению, но и включаются более легко, т. к. проникновение длинных молекул в узкие каналы затруднительно (в С. в. мочевины каналы строятся вокруг включаемых молекул). Известны С. в. цеолитов с неорганич. солями, напр. с $AgNO_3$. Минералы монтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) и галлуазит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$) имеют слоистую структуру. Между непрочно связанными слоями могут быть включены вещества самого разнообразного характера.

Существуют т. наз. «соединения включения в растворе». Их образуют только в-ва с молекулярными полостями и высокомолекулярные соединения. При этом оказывается, что существуют две различные жидкие фазы: одна в молекулярной полости (молекулы включаемого вещества с растворителем), другая вне ее.

Лит.: Крамер Ф., Соединения включения, пер. с нем., М., 1958; Hagan M. M., Clathrate inclusion compounds, N. Y.—L., 1962; Mandelcorn L., Chem. Revs., 1959, 59, № 5, 827.

А. Е. Васильев.

СОЛИ — класс химич. соединений; кристаллич. вещества, имеющие ионную структуру.

В слово «С.» в разное время вкладывались различные понятия. Алхимики (14 в.) применяли этот термин для характеристики свойства растворимости. В середине 17 в. С. определяли как вещества, получающиеся нейтрализацией кислот щелочами. Я. Берцелиус (1812), создатель электрохимич. теории, впервые классифицируя химич. вещества, поместил С. между электроотрицательными кислотами и электроположительными основаниями и назвал С. соединение кислоты с основанием. После характеристики Ю. Либихом (1838) кислоты как водородного соединения, способного замещать водород металлом, С. стали называть соединения, получающиеся заменой водорода кислоты металлом. Согласно теории электролитич. диссоциации, С. являются химич. соединениями, к-рые в растворах диссоциируют на катионы (металлы или группы атомов, ведущие себя подобно металлам) и анионы (кислотные остатки).

В связи с изучением неводных растворов Т. Лоури и И. Н. Брёнстед (1923) дали новое определение для кислот и оснований, как веществ, отдающих и присоединяющих протоны (см. *Кислоты и основания*). Брёнстед выдвинул новую теорию кислот и оснований — протолитическую — и высказал мысль, что понятие «С.» должно базироваться на определении, не имеющем отношения к понятиям кислот и оснований.

Существуют С. следующих типов: средние (или нейтральные), кислые, основные, двойные и смешанные. Если при образовании С. из кислот и оснований путем нейтрализации все ионы водорода нейтрализованы

гидроксильными ионами, из раствора при упаривании выкристаллизовывается средняя С.: $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$. В случае нейтрализации не всех водородных ионов из раствора выкристаллизовывается кислая С.: $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$. Основные С., кроме ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы гидроксила, напр. $HCl + Mg(OH)_2 = Mg(OH)Cl + H_2O$. В состав двойных С. входят катионы разных металлов, напр. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а в состав смешанных — анионы разных кислот, например $CaCl(OCl)$. О комплексных С. см. *Комплексные соединения*. Особую группу составляют С. органических кислот, свойства которых сильно отличаются от свойств минеральных С.

Вещества, обладающие большими величинами диэлектрич. проницаемости, как, напр., вода, являются хорошими растворителями для С. Взаимодействие молекул воды и С. настолько велико, что может преодолеть силы сцепления между ионами С. и тем самым перевести их в раствор в виде гидратированных ионов (см. *Гидратация*, *Электролитическая диссоциация*). За исключением С., образованных сильными кислотами и основаниями, все С. при растворении в воде подвергаются *гидролизу*. В образовании структуры многих С. участвуют молекулы воды (см. *Кристаллогидраты*).

Взаимодействие растворов С. с металлами происходит в том случае, если на С. действует металл более активный, чем тот, к-рый входит в состав С.: $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$ (см. *Ряд напряжений*). Взаимодействие растворов С. с другими электролитами протекает всегда в направлении уменьшения концентрации ионов в растворе, т. е. с образованием малорастворимых или малодиссоциированных веществ. Из хорошо растворимых С. слабых кислот более сильные кислоты всегда вытесняют более слабые, напр.: $Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl = H_2O + CO_2 + 2NaCl$. Из хорошо растворимых С. слабых оснований более сильные растворимые основания вытесняют более слабые, напр.: $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$. Труднорастворимые в воде С. слабых кислот не всегда растворимы в более сильных кислотах. Плохая растворимость С. характеризуется константами *произведения растворимости*. Между С. в растворах протекают процессы образования труднорастворимых или комплексных С., напр.: $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$ — осаждается $BaSO_4$, или $AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$ — растворяется $AgCl$.

Термич. устойчивость, темп-ра плавления, цвет и др. свойства С. связаны с поляризующим действием ионов, их образующих (см. *Поляризация*). С., в построении к-рых участвуют ионы, обладающие сильным поляризующим действием, оказываются менее прочными, и для их плавления требуется меньшая затрата энергии; так, напр., для KCl т. пл. 776°, а для CuCl т. пл. 442°. Сульфаты, карбонаты и нитраты металлов, в атомах которых валентным электронам предшествует 8-электронная оболочка, более устойчивы, чем соответствующие С. металлов с легко деформируемой 18-электронной оболочкой (например, $CaCO_3$ создает давление углекислого газа, равное одной атмосфере, при 900°, а Ag_2CO_3 — уже при 300°). Окраска галогенидов меди усиливается от фтористой (белая) до бромистой (черная) потому, что ион брома легче деформируется, чем ионы хлора и фтора.

В природе С. находятся часто в виде скоплений в озерах, морях и океанах. Процесс их концентрации обычно связан с работой рек. При высыхании озер и морей образуются большие залежи каменной соли NaCl и др. С. Крупнейшие в мире месторождения калиевых С. находятся в СССР (Соликамск) и в Германии (Стасфуртское месторождение). Самые мощные запасы фосфатных руд находятся в Сев. Африке и в СССР (Хибины, южный Казахстан). Огромные скопления азотнокислого натрия имеются в Америке (Чили). Значение С. в природе и технике огромно. С.— важная составная часть животных и растительных организмов. Так, различные С. составляют 5,5% веса человеческого организма. Уже в глубокой древности С. использовались как приправа к пище и применялись в лечебных целях. В наше время С. используются в металлургической, стекольной, текстильной, кожевенной, красочной, пищевой и других отраслях пром-сти, в сельском хозяйстве в качестве *минеральных удобрений*, в медицине, как консервирующее средство пищевых продуктов (засолка), как приправа при приготовлении пищи.

Лит.: Некрасов Б. В., Курс общей химии, 14 изд., М., 1962; Позин М. Е., Технология минеральных солей, 2 изд., Л., 1961.

СОЛИДОЛЫ — нефтяные масла (см. *Масла минеральные*) средней вязкости (индустриальное 20, 30 или 45 или масляные дистилляты и их смеси, вязкостью 17—33 *сст*/50°), загущенные 9—15% гидратированных кальциевых мыл синтетич. жирных к-т; такие С. являются наиболее распространенным типом *пластичных смазок* и называются синтетич. солидолами. С.— темно-коричневая (почти черная) высоковязкая нетекучая масса с т. пл. 75—90°, нерастворимая в воде. Вязкость С. при 0° и скорости деформации 10 *сек*$^{-1}$ достигает 1000—2000 *пуаз*, пределы прочности на сдвиг при 50° 1—4 *г/см*^{2}.

Известны 2 типа синтетич. С. (ГОСТ 4366—64): Пресс-солидол «С», содержащий 9% мыл; наиболее применим при низких темп-рах и неприменим при темп-рах выше 45—50°; солидол «С», содержащий более 12% мыл,— наиболее распространенный массовый сорт С., обладает улучшенными эксплуатационными свойствами и применяется в ответственных случаях (подшипниках автомобилей, танков и др.). Качество жировых С., загущенных кальциевыми мылами хлопкового масла и саломаса, регламентируется ГОСТ 1033—51.

С. применяют для смазывания механизмов и узлов трения, работающих при невысоких темп-рах (до 60—70°) в условиях, когда к качеству пластичных смазок не предъявляются особые требования (сверхвысокие нагрузки и скорости, присутствие агрессивных агентов и др.).

Лит.: Моторные и реактивные масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, 4 изд., [М., 1964].

В. В. Синицын.

СОЛИДУС — см. *Ликвидус и солидус*.

СОЛЬВАТАЦИЯ — взаимодействие между частицами (ионами, молекулами и т. д.) растворенного вещества и растворителя. С. в водных р-рах наз. *гидратацией*. Молекулярные группы, образовавшиеся в результате такого взаимодействия, наз. сольватами. В отличие от С., объединение однородных частиц в растворе наз. ассоциацией. Слой молекул растворителя, связанный с центральной частицей сольвата силами притяжения, составляет сольватную оболочку. Наименьшее число молекул, удерживаемых в непосредственной близости от сольватированной частицы, принято называть координационным числом сольватации n_c.

Изменение состояния компонентов раствора в результате С. однозначно определяется изменением энтальпии системы ΔH_c, ее изобарного потенциала ΔZ_c и энтропии ΔS_c. Эти величины наз. соответственно теплотой, энергией и энтропией С. Суммарная химич. теплота С. $\Delta H^{\pm}_c$ при бесконечном разведении может быть найдена по ур-нию Фаянса из экспериментальных значений первых теплот растворения ΔH_0 и

теплот перехода кристаллич. решетки растворенного вещества в идеальный ионный газ $\Delta H_{реш}$:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{реш} + \Delta H_c^{\pm}$$

Суммарная реальная энергия С. в предельно разбавленных р-рах находится из опытных данных по эдс цепей без переноса. Энтропия С. надежно определяется из $\Delta H_c^{\pm}$ и $\Delta Z_c^{\pm}$ с помощью *Гиббса — Гельмгольца уравнения*. Координационые числа С. n_c иногда удается оценивать из явлений, наблюдаемых при концентрации, отвечающей границе полной сольватации (ГПС). На ГПС все молекулы растворителя связаны в сольватные оболочки. Другие методы определения n_c дают несовпадающие результаты. Теплоты С. отдельных ионов аддитивны и суммарные величины разделяются в предположении равенства ионных составляющих для какой-либо пары ионов. В последнее время в водных р-рах наиболее часто принимаются равными теплоты С. ионов Cs^+ и J^-. Для изученных пока неводных р-ров справедливо приближенное равенство $\Delta H_c^+/\Delta H_c^- = const$.

Согласно природе сил взаимодействия, при С. полезно условно разделять эффекты С. на «физические» (общие для всех систем) и «химические» (специфические, свойственные данной системе). Теоретич. рассмотрение С. привело в 1920 К. Фаянса и М. Борна к уравнению, основанному на представлении о ионе, как о заряженном твердом шарике и растворителе, как непрерывной среде с диэлектрич. проницаемостью ε. Результаты расчета энергии взаимодействия ион-растворитель по этому уравнению не согласуются с экспериментальными данными, особенно для неводных р-ров. На современном уровне наиболее совпадающие с экспериментом результаты для простых ионов дает электростатич. расчет с учетом всех составляющих взаимодействия ион — сольватная оболочка.

Впервые понятие «С.» было введено в 1891 И. А. Каблуковым, исследовавшим р-ры хлористого водорода в неводных растворителях.

Лит.: Некоторые проблемы современной электрохимии, сб., под ред. Дж. Бокриса, пер. с англ., М., 1958, гл. 2; Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, пер. с англ., М., 1963, гл. 3; Плесков В. А., Усп. химии, 1947, 16, 254; Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Харьков, 1959.

СОЛЬВАТЫ — см. *Сольватация*.

СОЛЬВЕНТ — жидкая смесь ароматич. углеводородов, выкипающая в пределах 120—200°. С. получают в *коксохимическом производстве* при переработке сырого бензола или из легкого масла — продукта *пиролиза* нефтяного сырья (в обоих случаях как фракция, выкипающая после ксилольной). Применяют С. как растворитель в лакокрасочной, резиновой и др. отраслях пром-сти. С. может также служить источником получения мезитилена и псевдокумола. Сырая фракция С. вместе с тяжелым бензолом (высококипящие фракции сырого бензола — см. *Коксохимическое производство*) используются для получения инден-кумароновых смол. С. производится нескольких сортов, качество к-рых регламентируется.

Характеристика различных сортов С. приведена в таблице.

Показатель	Сольвент				Сольвент-нафта черная
	каменноугольный		тяжелый	нефтяной	
	I сорт	II сорт			
Цвет	бесцветный или слабо-желтый		от желтого до коричневого	бесцветный или слабо-желтый	темная жидкость
d_4^{20}	0,865±0,01	0,885±0,02	0,965	0,875±0,03	—
Пределы кипения, °С					
начало	120	135	135 *	135	не ниже 180°
конец	90%—160	95%—200	95%—215	95%—200	—
Содержание сульфируемых веществ по объему, % (не меньше)	85	85	—	85	—
Содержание сернистых соединений, в пересчете на серу, % (не более)	0,15	0,15—0,6	—	0,1	—

* Темп-ра отгона первых 5% (не более).

Лит.: Коляндр Л. Я., Переработка сырого бензола, Харьков, 1960.

Д. Д. Зыков.

СОЛЬВОЛИЗ — реакция обменного разложения между растворенным веществом и растворителем. Для обозначения С. в отдельных растворителях нередко используют индивидуальные термины: *гидролиз* (С. в воде), *аммонолиз* (С. в NH_3), *алкоголиз* (С. в спиртах), метанолиз (С. в CH_3OH), меркаптолиз (С. в меркаптанах), тиогидролиз (С. в H_2S), формолиз (С. в HCOOH), ацетолиз (С. в CH_3COOH) и т. д. В отличие от *сольватации*, С. приводит к образованию новых химич. соединений определенного состава. Напр., при С. этилсерной к-ты в спиртовом р-ре образуются серная кислота и эфир:

$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

Различают С. обратимый, в к-ром быстро достигается состояние равновесия исходного вещества и продуктов С., и необратимый, где равновесие достигается медленно.

Обратимый С. наблюдается только в растворителях, подверженных самоионизации. В протонных растворителях, таких, как вода, жидкий аммиак, спирты, кислоты и т. п. самоионизация сводится к переносу протонов от одной молекулы растворителя к другой в соответствии с уравнениями:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-; \quad 2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

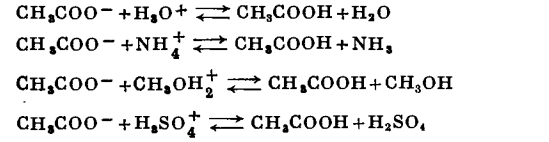
$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2^+ + CH_3O^-;$$

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

Образующиеся катионы H_3O^+, NH_4^+, $CH_3OH_2^+$, $H_3SO_4^+$ и т. п. наз. ионами лиония, а анионы OH^-, NH_2^-, CH_3O^-, HSO_4^- и т. д.— ионами лиата; ионы лиония относятся к классу кислот Бренстедта, а лиатионы — к классу оснований Бренстедта (см. *Кислоты и основания*).

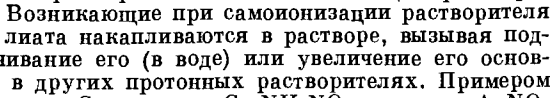
В протонных растворителях наблюдается С. солей слабых кислот и сильных оснований (так наз. анионный С.), солей слабых оснований и сильных кислот (катионный С.), а также солей слабых кислот и слабых оснований (катионно-анионный С.). Первый случай

представляет, напр., С. CH_3COOLi в воде, в NH_3, в метаноле, в безводной H_2SO_4:



$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftarrows CH_3COOH + H_2O$$
$$CH_3COO^- + NH_4^+ \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3$$
$$CH_3COO^- + CH_3OH_2^+ \rightleftarrows CH_3COOH + CH_3OH$$
$$CH_3COO^- + H_2SO_4^+ \rightleftarrows CH_3COOH + H_2SO_4$$

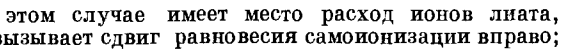
Здесь С. сопровождается образованием слабых классических кислот (кислот Аррениуса) путем перехода протона от ионов лиония к анионам соли. Расход ионов лиония на образование недиссоциированных молекул CH_3COOH компенсируется их возникновением за счет сдвига вправо равновесия самоионизации растворителя. Возникающие при самоионизации растворителя ионы лиата накапливаются в растворе, вызывая подщелачивание его (в воде) или увеличение его основности в других протонных растворителях. Примером катионного С. является С. NH_4NO_3 в воде и $AgNO_3$ в жидком аммиаке, метиловом спирте и в серной кислоте



$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH; \quad Ag^+ + NH_2^- \rightleftarrows AgNH_2$$
$$Ag^+ + CH_3O^- \rightleftarrows AgOCH_3; \quad Ag^+ + HSO_4^- \rightleftarrows AgHSO_4$$

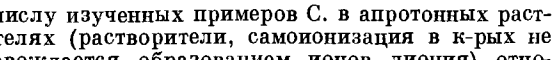
В этом случае имеет место расход ионов лиата, что вызывает сдвиг равновесия самоионизации вправо; концентрация ионов лиония возрастает, и раствор становится более кислым.

К числу изученных примеров С. в апротонных растворителях (растворители, самоионизация в к-рых не сопровождается образованием ионов лиония) относится С. в жидком SO_2, самоионизация к-рого протекает по схеме



$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

В этом растворителе С. подвергаются галогениды различных металлов MeX. Катионный и анионный С. протекают в соответствии с реакциями:



$$2Me^+ + SO_3^{2-} \rightleftarrows Me_2SO_3; \quad 2X^- + SO^{2+} \rightleftarrows SOX_2$$

Количественная теория обратимого С.— термодинамическая, аналогичная теории *гидролиза*. Зависимость константы С. K от природы растворителя и от природы сольволизуемого вещества для С. катионов, анионов и для их одновременного С. выражается соответственно термодинамич. ур-ниями:

$$K_c = \frac{K_i}{K_B}; \qquad K_c = \frac{K_i}{K_A}; \qquad K_c = \frac{K_i}{K_A K_B}$$

где K_i — константа самоионизации растворителя, K_B и K_A — константы диссоциации основания и кислоты. С. протекает до конца, если $K_i \gg K_B$, если $K_i \gg K_A K_B$ (одновременный С. катионов и анионов) или если один или оба продукта С.— труднорастворимые или газообразные вещества или подвержены легкому дальнейшему термич. разложению.

Необратимый С. протекает медленно, часто катализируется кислотами и основаниями (С. эфиров, ангидридов, гликозидов, многих неорганич. полимеров — солей полисиликатов, полифосфатов и др. соединений). Важнейшими количественными характеристиками необратимого С. являются константы скорости, энергии активации и энтропии активации.

С. применяется как препаративный метод синтеза различных веществ, для установления строения органич. соединений. Теория обратимого С. используется в аналитич. химии для целесообразного подбора растворителя в кислотно-основном титровании, для расчетов электропроводности, электродных потенциалов, pH и др. величин в растворах солей, для подбора буферных смесей и в др. случаях. *Н. Е. Хомутов.*

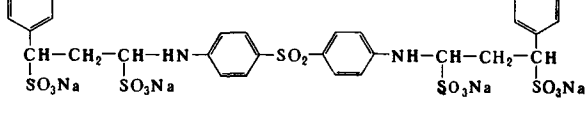
Лит.: Крешков А. П., Практическое руководство по кислотно-основному титрованию в неводных средах, М., 1958; Jander G., Spandau H., Addison C. C., Chemistry in nonaqueous ionizing solvents, v. 1—6, N.Y.— [a. o.], 1964; Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, М., 1964 (Методы элементоорганической химии).

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ (коллоидное растворение) — самопроизвольный переход в раствор нерастворимых или малорастворимых веществ (напр., углеводородов в воде) под действием поверхностно-активных веществ, находящихся в виде малых добавок в растворителе. К веществам, особенно резко способствующим С., относятся длинноцепочечные гомологи органич. соединений — мыла (жировые мыла и аналогичные им по молекулярному строению синтетич. поверхностно-активные вещества), образующие в р-рах *мицеллы* (см. также *Полуколлоиды*). В водных р-рах углеводородные цепи молекул растворенного мыла образуют внутреннее ядро таких мицелл, в к-ром и солюбилизируется растворяемое вещество. Если поверхностно-активное вещество находится в углеводородной среде и в этом р-ре солюбилизируется вода (обратная С.), то в этом случае коллоидное растворение происходит в полярном ядре мицелл, образованном функциональными (полярными) группами молекул мыла.

Наибольшее практич. значение С. приобрела в технологии эмульсолов, смазок и при получении синтетич. полимеров (каучуков и пластич. масс) методом эмульсионной полимеризации. При усвоении жиров организмом решающую роль играет С. этих жиров желчью, содержащей поверхностно-активные полуколлоиды — соли холевых к-лот; на С. основано введение в организм противораковых полициклич. препаратов. Мыла и др. поверхностно-активные вещества в водных р-рах, солюбилизируя фенолы, крезолы и т. д., усиливают их бактерицидное действие. *Моющее действие* мыл и др. моющих средств по отношению к жирным загрязнениям также в значительной степени объясняется С. жировых загрязнений и минеральных масел. В последние годы С. становится все более общим понятием, определяющим не только процесс внутримицеллярного растворения, но и растворение органич. жидкостей в водных р-рах поверхностно-активных полимеров. При этом полимерные поверхностно-активные вещества, не образующие мицелл в растворах, по своей солюбилизирующей способности оказываются практически не менее эффективными, чем неполимерные.

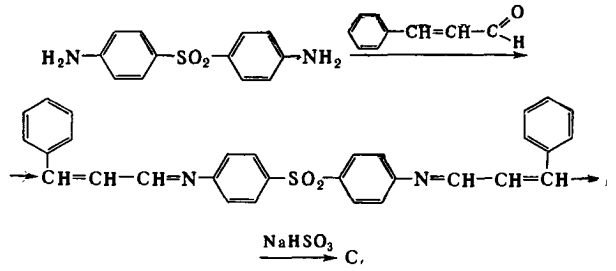
Лит.: Шварц А., Перри Дж., Берч Дж., Поверхностноактивные вещества и моющие средства, пер. с англ., М., 1960; Ошер Р. Н., Изготовление и применение смазочно-охлаждающих жидкостей, используемых при обработке металлов резанием, М.—Л., 1950. *З. Н. Маркина.*

СОЛЮСУЛЬФОН [сульфетрон, тетранатриевая соль 4,4′-ди-(3-фенил-1,3-дисульфопропиламино)-дифенил-



сульфона] $C_{30}H_{28}O_{14}N_2S_5Na_4$, мол. в. 892,8 — белый аморфный порошок; хорошо растворим в воде; нерастворим в большинстве органич. растворителей. При кипячении С. с 10%-ным р-ром HCl выделяется SO_2 и обнаруживается запах коричного альдегида. Для количественного определения навеску С. кипятят с 10%-ной HCl до удаления SO_2, р-р титруют 0,1 н. р-ром $NaNO_2$ в присутствии KBr по иодкрахмальной бумажке. С. получают нагреванием 4,4′-диаминодифенилсульфона с коричным альдегидом в среде изопропилового спирта

с последующей обработкой бензилиденового основания р-ром бисульфита натрия:

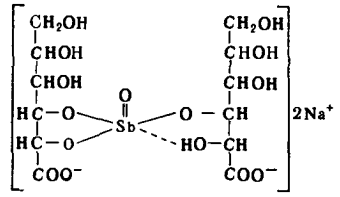


С. применяют для лечения больных лепрой.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Buttle G. [a. o.], Biochem. J., 1938, 32, 1101.

В. А. Засосов.

СОЛЮСУРЬМИН — комплексное соединение сурьмы и глюконовой к-ты $C_{12}H_{19}O_{15}SbNa_2$, мол. в. 570,76— бесцветный порошок, легко растворимый в воде. Получают С. действием глюконовой к-ты на свежеосажденную сурьмяную к-ту; образующийся при этом кислый р-р нейтрализуют NaOH и осаждают спиртом. Свежеприготовленный раствор С. применяют для лечения висцерального и кожного лейшманиоза.



М. Я. Крафт.

СОЛЯНАЯ КИСЛОТА (хлористоводородная кислота) — сильная одноосновная кислота, раствор хлористого водорода HCl в воде.

Физические и химические свойства. Хлористый водород HCl — при обычных условиях бесцветный газ со специфическим острым запахом; при выделении в атмосферу влажного воздуха сильно дымит, образуя мельчайшие капельки; токсичен. Вес 1 *л* газа при 0° и 760 *мм рт. ст.* 1,6391 *г*; плотн. по воздуху 1,268. Уд. теплоемкость газа C_p 0,1939 *кал/г* (0°). Жидкий хлористый водород кипит при —84,8° (760 *мм рт. ст.*) и затвердевает при —114,2°. Теплота плавления 10,3 *кал/г*, теплота испарения в точке кипения 98,7 *кал/г*. Критич. константы: $t_{крит.}$ 51,4°, $p_{крит.}$ 81,6 *атм*, $d_{крит.}$ 0,42 *г/см*³. Давление пара и плотность жидкого HCl см. в табл. 1—2.

Таблица 1. Давление пара *p* жидкого HCl

Темп-ра, °C	*P*, *мм рт. ст.*	Темп-ра, °C	*P*, *атм*
—123,8	40	—71,4	2
—114,0	100	—50,5	5
—105,2	200	—31,7	10
—95,3	400	+5,9	30
—84,8	760	+27,9	50

Таблица 2. Плотность жидкого HCl

Темп-ра, °C	Давление, *атм*	Плотн., *г/см*³
—60	3,45	1,122
—30	10,62	1,031
0	25,46	0,924
+20	41,58	0,831
+40	64,52	0,697

Стандартная теплота образования ΔH°_{298} (газ) = —22,063 *ккал/моль*. В воде хлористый водород хорошо растворим с выделением тепла и образованием соляной к-ты, ΔH°_{298} = —40,023 *ккал/моль*. Отсюда теплота растворения HCl в воде при бесконечном разбавлении 17,96 *ккал/моль*. Растворимость HCl в воде (*г*/100 *г* H_2O): 82,3 (0°), 67,3 (30°), 63,3 (40°), 59,6 (50°), 56,1 (60°).

Соляная кислота — бесцветный прозрачный раствор HCl с острым запахом хлористого водорода. В присутствии примесей Fe, Cl_2 или др. веществ кислота имеет желтовато-зеленый цвет. Плотность С. к. при различном содержании HCl в р-ре см. в табл. 3, парциальное давление HCl и H_2O над р-рами при различных концентрациях и температурах см. в таблицах 4—5.

Таблица 3. Плотность соляной кислоты при 20°

Содержание HCl, %	Содержание HCl, *г/л*	Плотн., *г/см*³	Содержание HCl, %	Содержание HCl, *г/л*	Плотн., *г/см*³
4	40,7	1,018	28	319,0	1,139
10	104,7	1,047	30	344,8	1,149
16	174,2	1,078	32	371,0	1,159
20	219,6	1,098	34	397,5	1,169
24	268,5	1,119	36	424,4	1,179

Уд. теплоемкость С. к., содержащей 28,9% HCl (*кал/г·град*) : 0,63 (20°) и 0,67 (60°); содержащей 33,6% HCl: 0,59(20°) и 0,64 (60°).

Таблица 4. Парциальное давление HCl над водными р-рами HCl (*мм рт. ст.*) при различных темп-рах

Вес. % HCl в р-ре	Темп-ра, °C: 0°	10°	30°	60°	100°	110°
6	0,00007	0,0002	0,002	0,04	0,92	1,78
10	0,0004	0,001	0,01	0,16	2,9	5,4
20	0,03	0,08	0,48	4,4	49,0	83,0
30	2,4	5,23	21,0	124	845	—
40	130	233	627	—	—	—

Таблица 5. Парциальное давление H_2O над водными р-рами HCl (*мм рт. ст.*) при различных темп-рах

Вес. % HCl в р-ре	Темп-ра, °C: 0°	10°	30°	60°	100°	110°
6	4,18	8,45	29,1	139	715	—
10	3,84	7,70	26,8	130	677	960
20	2,62	5,40	19,0	93,5	510	729
30	1,26	2,73	10,2	53,5	310	444
40	0,41	0,94	4,09	25,0	158	230

При кипении слабых р-ров содержание HCl в парах меньше, чем в растворе, а при кипении крепких р-ров — больше, чем в растворе. Постоянно кипящая смесь — азеотроп — при атмосферном давлении имеет состав 20,22 вес.% HCl, т. кип. 108,6°. При *P* = 50 *мм рт. ст.* азеотропная смесь содержит 23,42% HCl, т. кип. 48,72°; при *P* = 1220 *мм рт. ст.* содержит 19,36% HCl, температура кипения 122,98°. На рисунке 1 представлена диаграмма равновесия жидкость — пар для р-ров HCl в воде в координатах: состав жидкости — состав пара при атмосферном давлении (кривая построена по давлениям паров HCl и H_2O над растворами HCl).

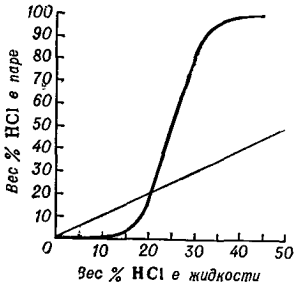


Рис. 1. Диаграмма равновесия жидкость — пар для системы HCl—H_2O.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния (плавкости) системы HCl — H_2O. Как видно из рис. 2, кривая кристаллизации имеет эвтектич. точки: при 24,8% HCl *t* = —86°, при 44,0% HCl *t* = —27,5° и при 57,0% HCl *t* = —23,5°; в системе образуются 3 кристаллогидрата: HCl·3H_2O (40,3% HCl) с т. пл. —24,9°, HCl·2H_2O (50,3% HCl) с т. пл.

—18,3° и $HCl \cdot H_2O$ (66,9% HCl) с т. пл. —15,95° (последний при $P = 17,5$ *атм*).

Термически хлористый водород очень устойчив, он заметно диссоциирует только при 1500°. Совершенно чистый сухой хлористый водород не агрессивен химически. Многие металлы, а также углерод, сера, фосфор не взаимодействуют также и с жидким HCl.

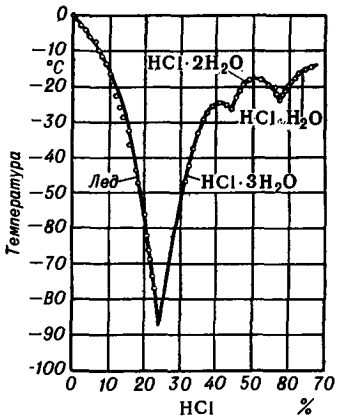


Рис. 2. Диаграмма состояния (плавкости) системы $HCl—H_2O$.

В противоположность сухому хлористому водороду С. к. химически весьма активна. Она растворяет, с выделением водорода, все металлы, имеющие отрицательный нормальный потенциал, переводит многие окислы и гидроокиси металлов в хлориды и выделяет свободные кислоты из таких солей, как фосфаты, силикаты, бораты и т. д.

Получение хлористого водорода и соляной кислоты. Основной способ получения HCl — синтез из хлора и водорода. Другой, также весьма важный источник получения HCl — хлорирование органич. соединений, дегидрохлорирование органич. хлорпроизводных и гидролиз нек-рых неорганич. соединений с отщеплением HCl; в этих процессах хлористый водород является побочным продуктом. По мере развития химич. пром-сти и все более широкого использования хлора для хлорирования различных органич. продуктов побочное получение HCl и из него С. к. приобретает все большее значение. В отдельных случаях применяется старый способ получения HCl взаимодействием поваренной соли с серной к-той. Промышленное значение его в настоящее время невелико.

Синтез HCl протекает по реакции: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ с выделением 44,126 *ккал* тепла. Эта реакция аналогична реакции горения водорода в кислороде. Во избежание загрязнения HCl хлором, заметно растворяющимся в С. к., обычно синтез HCl ведут с небольшим избытком водорода, в 3—10% против стехиометрии. Синтез проводят в печи, представляющей собой вертикальный замкнутый цилиндр или два усеченных конуса, соединенных основаниями, в нижней части к-рого расположена горелка. Горелка печи представляет собой устройство из двух концентрически расположенных труб; по внутренней трубе вводится хлор, а по кольцевому пространству — водород. Пламя в печи направлено снизу вверх. Печь снабжена запальником для зажигания смеси при пуске и предохранительной мембраной в верхней части печи, обеспечивающей безопасную работу при нарушении нормального режима ее работы. Печь изготовляется из черной стали и при соблюдении нормального режима может работать от 1 до 2 лет. Срок службы печи из нержавеющей стали больше. Для получения реактивной С. к. с минимальным содержанием железа печи изготовляют из кварца.

Схема получения хлористого водорода синтезом из H_2 и Cl_2 с последующей адиабатич. абсорбцией С. к. (т. е. абсорбцией без отвода тепла) представлена на рис. 3. Водород и хлор подаются в горелку печи *1* в соотношении (1,05—1,10) : 1,0, регулируемом автоматически. HCl по выходе из печи при темп-ре 250—300° проходит через стальной воздушный холодильник *2*, где охлаждается до 150—200°, и затем через охлаждаемый водой холодильник *3* из графита, пропитанного феноло-формальдегидной смолой, где охлаждается до 70—100°, и из него поступает вниз баш-

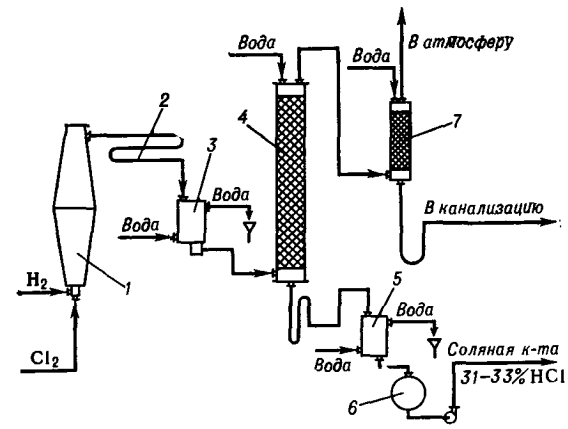


Рис. 3. Система $HCl—H_2O$. Схема получения синтетич. HCl и соляной к-ты адиабатич. абсорбцией: *1* — печь синтеза HCl; *2* — воздушный холодильник; *3* — водяной холодильник; *4* — абсорбционная башня; *5* — холодильник кислоты; *6* — сборник кислоты; *7* — хвостовая башня.

ни *4* для абсорбции HCl. Башня (с насадкой из колец Рашига) выполняется из фаолита или из пропитанного графита, либо из черной стали с внутренней защитой кислотоупорным материалом. При адиабатич. абсорбции получают С. к., содержащую до 33% HCl. Из абсорбционной башни *4* С. к. проходит через графитовый холодильник *5* и поступает в хранилище *6*, представляющее собой стальные сборники, защищенные гуммировкой или футеровкой кислотоупорными материалами. Из абсорбционной башни *4* выходят хвостовые газы, состоящие из избыточного водорода, инертных газов, внесенных в печь с хлором и водородом, и водяных паров, образующихся за счет тепла абсорбции. Отвод избыточного тепла абсорбции HCl путем испарения воды является отличительной особенностью «адиабатической» абсорбции. При правильном ведении процесса в газе из абсорбционной колонны содержится лишь незначительное количество HCl и потери его с хвостовыми газами не превышают десятых долей процента. Газы из башни *4* поступают для санитарной очистки в хвостовую башню *7*, орошаемую водой. Кислая вода из хвостовой башни стекает в канализацию, а промытый водой газ выбрасывается в атмосферу.

Приведенная схема получения синтетич. С. к. является наиболее простой; применяются и другие схемы. Изготовление теплообменной аппаратуры из пропитанного графита — недорогого материала, обладающего отличной стойкостью к С. к. и высокой теплопроводностью, позволяет вести абсорбцию HCl в охлаждаемых аппаратах. При этом может быть получена С. к., содержащая 35—36% HCl, и более крепкая, в зависимости от темп-ры охлаждения.

Абсорбция с охлаждением водой через теплопередающие поверхности — изотермич. абсорбция — осуществляется в пленочных кожухотрубчатых абсорберах по схеме, представленной на рис. 4. HCl после воздушного холодильника печи при 150—200° поступает в охлаждаемый графитовый абсорбер *1*, в к-рый поступает также слабая к-та из абсорбционной башни *2*. Снятие тепла абсорбции и охлаждение кислоты в абсорбере *1* производится охлаждающей водой. Кислота с содержанием 34—36% HCl из абсорбера стекает в сборник *3*, откуда насосом откачивается в железнодорожные цистерны или к потребителю.

Из абсорбера *1* газы поступают в башню *2*, где происходит абсорбция остаточного HCl водой. Хвостовые газы из башни *2* поступают в хвостовую башню *4*, орошаемую водой для их санитарной очистки.

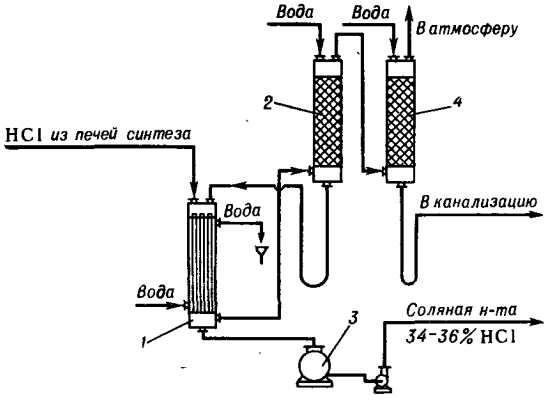


Рис. 4. Схема изотермич. абсорбции HCl: *1* — абсорбер; *2* — абсорбционная башня; *3* — сборник кислоты; *4* — хвостовая башня.

С. к. можно получить также абсорбцией так наз. абгазного хлористого водорода, выделяющегося при процессах заместительного хлорирования и пиролизе ряда хлорорганич. продуктов, а также при гидролизе нек-рых хлоридов в присутствии паров воды. Абсорбцию HCl водой проводят адиабатич. методом в абсорбционных колоннах с насадкой. Такая С. к. загрязнена органич. или другими примесями. Удалению загрязнений способствует проведение абсорбции при повышенной темп-ре; органич. примеси уносятся инертными газами и водяными парами. Более полное удаление органич. загрязнений и растворенных Cl_2 и CO_2 в абсорбционной колонне достигается продувкой воздухом или азотом.

Получение чистого хлористого водорода. Для использования абгазного хлористого водорода в многотоннажных производствах хлорвинила, хлорэтила, хлористого металла и др. требуется получить из него чистый сухой HCl.

Способы очистки абгазного HCl от загрязнений и примесей зависят от рода и характера этих примесей. Особенно трудно получить чистый HCl из газа, содержащего хорошо растворимые в воде примеси спиртов и органич. к-т, а также избыточные количества водяных паров. В этом случае применяются специальные и довольно сложные методы. Во многих случаях, когда абгазный хлористый водород не содержит инертных газов, а примесями являются только пары органич. веществ, хорошо растворимых в высококипящих органич. растворителях, очистку HCl можно производить абсорбцией примесей захоложенными растворителями, имеющими весьма низкое давление паров при темп-ре абсорбции. К таким растворителям относятся, напр., трихлорбензол и гексахлорбутадиен. Абсорбент в этом процессе должен быть регенерирован.

Основным способом получения чистого HCl служит метод абсорбции — десорбции хлористого водорода. При десорбции HCl путем отпарки из чистой С. к. крепостью выше 29—31% получают чистый сухой HCl и 20%-ную С. к. — азеотроп. 20%-ная С. к. направляется на абсорбцию HCl из абгаза, при этом получают чистую 29—31%-ную С. к., направляемую вновь на десорбцию. Абсорбцию осуществляют адиабатически, без отвода тепла охлаждающими агентами, причем тепло абсорбции HCl расходуется на испарение воды. Схема абсорбции HCl из абгазов представлена на рис. 5. HCl, содержащий инертные газы, хлор и органич. вещества, прежде всего очищают охлаждением в холодильнике *1* с последующим улавливанием брызг в брызгоуловителе *2*. Затем HCl

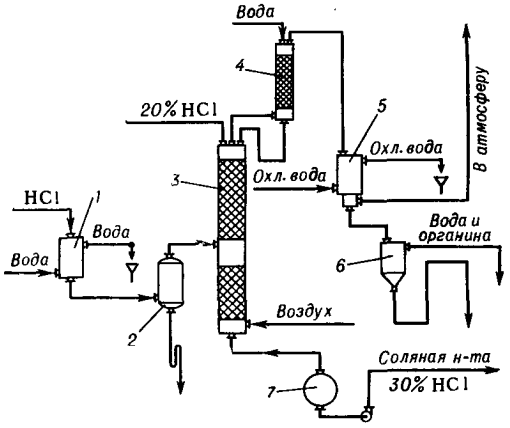


Рис. 5. Схема абсорбции HCl из абгазов: *1* — холодильник; *2* — брызгоуловитель; *3* — абсорбционная колонна; *4* — колонна для водной абсорбции; *5* — конденсатор; *6* — разделительный сборник; *7* — сборник кислоты.

поступает в абсорбционную колонну *3*, где он абсорбируется 20—21%-ной кислотой, получаемой при десорбции. Ниже места подачи абгаза в колонне помещена насадка. Воздух или азот, подаваемый вниз колонны, охлаждает стекающую к-ту и производит окончательную отдувку из нее следов растворенного хлора и органич. веществ. Из колонны *3* инертные газы, водяные пары и нек-рое количество HCl поступают в колонку *4*, где HCl абсорбируют водой. Кислота из колонки *4* поступает в колонну *3*. Инертные газы, водяные пары, пары органич. веществ и хлор поступают в конденсатор *5*, из к-рого конденсат — вода — вместе с органич. продуктами поступает в разделительный сборник *6*. Инертные газы из конденсатора *5* поступают на санитарную очистку щелочью, после чего выбрасываются в атмосферу. Из колонны *3* кислота стекает в сборник *7*, откуда насосами подается в систему отпарки. Этим способом можно получить 29—31%-ную С. к. с незначительным содержанием примесей, из к-рой при отпарке может быть получен сухой 99,5—99,7%-ный HCl.

Процесс десорбции или отпарки является в принципе процессом ректификации для разделения бинарной смеси $HCl—H_2O$, при к-рой из куба удаляется высококипящий компонент — азеотроп, содержащий ок. 20% HCl, а сверху колонны, куда подается кислота, содержащая 29—31% HCl, удаляется HCl, содержащий 80—90% HCl и 20—10% паров воды. Охлаждением до минус 13—15° HCl полностью высушивается (до 0,003—0,005 вес. %). Схема получения конц. HCl десорбцией представлена на рис. 6.

С. к., содержащая 30% HCl, подается центробежным насосом из сборника *1* через теплообменник *2* в верх отпарной колонны *3*. К нижней части отпарной колонны присоединен кипятильник *4*, обогреваемый водяным паром. Темп-ра кипения 20%-ной к-ты при давлении ~1 *ат* (избыт.) 126,5°. Парогазовая смесь из колонны *3* поступает в конденсатор *5*, где смесь охлаждается водой и содержащаяся в ней вода конденсируется, образуя С. к. Из конденсатора *5* хлористый водород поступает в холодильник *6*, где охлаждается рассолом до минус 13—15°. Для улавливания брызг и тумана газ проходит через брызгоуловитель *7* и далее в сеть потребления HCl. 20%-ная С. к. из отпарной колонны *3* проходит через теплообменник *2*,

где охлаждается, нагревая кислоту, поступающую на отпарку, и после охлаждения через регулятор поступает в сборник *8*, откуда насосом перекачивается на абсорбцию HCl. Единственным металлом, стойким

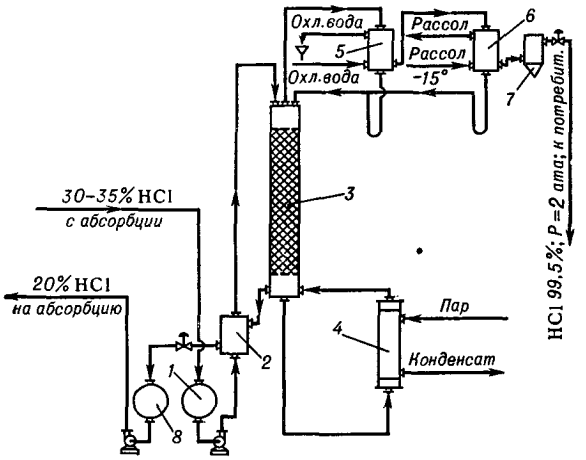


Рис. 6. Схема получения конц. HCl методом десорбции (отпарки): *1* — сборник крепкой кислоты; *2* — теплообменник; *3* — отпарная (ректификационная) колонна; *4* — кипятильник; *5* — конденсатор; *6* — холодильник газа; *7* — брызгоуловитель; *8* — сборник слабой кислоты.

в условиях получения чистого HCl, является тантал. Однако высокая стоимость этого металла делает практически невозможным широкое промышленное использование его для изготовления крупных теплообменных аппаратов. Широкое промышленное освоение процесса стало возможным после разработки и внедрения теплообменной аппаратуры из графита, пропитанного смолами, в частности феноло-формальдегидной смолой с последующей полимеризацией, что не снижает его теплопроводности при сохранении кислотостойкости и температуростойкости до 170°.

Применение. По масштабам использования, разнообразию применения в различных отраслях пром-сти HCl и С. к. занимают видное место среди других неорганич. продуктов. С. к. широко применяется для получения хлоридов цинка, марганца, железа и др. металлов, а также хлористого аммония. С. к. применяют для очистки поверхностей металлов, сосудов, скважин от карбонатов, окислов и др. осадков и загрязнений. При этом используют специальные добавки — ингибиторы, к-рые защищают металл от растворения и коррозии, но не задерживают растворения окислов, карбонатов и других подобных соединений. Хлористый водород нашел широкое применение в крупном промышленном производстве синтетич. смол, каучуков и др. продуктов, он используется как сырье в производстве хлорвинила из ацетилена, синтетич. каучука — найрита, хлористого этила из этилена, хлористого метила из метилового спирта и ряда других продуктов гидрохлорирования органич. соединений.

Техника безопасности. HCl токсичен. Отравления происходят обычно туманом С. к., образующимся при взаимодействии газа с водяными парами воздуха. HCl поглощается также на слизистых оболочках с образованием кислоты, вызывающей их сильное раздражение. При длительной работе в атмосфере HCl наблюдаются катары дыхательных путей, разрушение зубов, изъязвление слизистой оболочки носа, желудочно-кишечные расстройства. Допустимое содержание HCl в воздухе рабочих помещений не более 0,005 *мг/л*. Защита: противогаз, защитные очки, резиновые перчатки, обувь, фартук.

Лит.: Лоури Н. А., Соляная кислота и сульфат натрия, пер. [с англ.], М., 1934; Гаспарян А. М., Производство соляной кислоты без охлаждения абсорбера, в кн.: Труды Ереванского политехнического ин-та им. К. Маркса, Ереван, 1941, № 1; Общая химическая технология, под ред. С. И. Вольфковича, т. 1, М.—Л., 1952; Mellor, v. 2, L.—N. Y.—Toronto, 1946; то же, v. 2, 1960; Ullmann, 3 Aufl., Bd 15, München — B., 1964. *Л. С. Генин.*

СОЛЯРИЗАЦИЯ — снижение (с увеличением экспозиции) оптич. плотностей почернения, получаемых при проявлении фотографич. изображения. С. наблюдается при значениях экспозиции, в тысячи раз превышающих нормальную, используемую при обычной фотосъемке. В результате С. вместо негативного изображения может получиться позитив. Процесс С. может быть представлен след. образом. При нормальных экспозициях весь бром, выделяющийся из кристаллов AgBr в результате фотолиза, связывается желатиной и, вероятно, нек-рыми примесями (напр., Ag_2S), адсорбированными на AgBr. При больших экспозициях желатина не может связать весь выделяющийся бром; последний реагирует с ранее образовавшимся фотолитич. серебром скрытого изображения, покрывая его тонкой пленкой AgBr, к-рая изолирует центры скрытого изображения от проявляющего р-ра, вследствие чего эти центры не могут служить центрами проявления.

Эти представления подтверждаются след. экспериментальными данными. При длительном проявлении сульфит проявителя растворяет пленку AgBr и С. исчезает. Такое же действие оказывает обработка соляризованного фотослоя растворителями AgBr (напр., $Na_2S_2O_3$) перед проявлением. Акцепторы брома ($NaNO_2$, *n*-оксифенилглицин, семикарбазон ацетона и др. восстановители) сильно уменьшают или устраняют С. При понижении темп-ры замедляется взаимодействие брома с желатиной и С. усиливается. Согласно менее распространенному взгляду, С. обусловлена коагуляцией мелкодисперсных активных центров скрытого изображения в более крупные каталитически не активные центры.

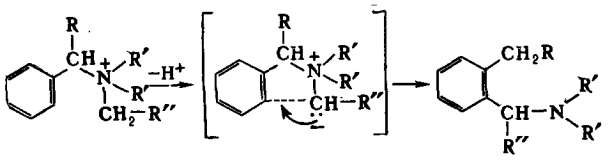
Лит.: Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.—Л., 1949. *А. С. Хейнман.*

СОЛЯРОВОЕ МАСЛО — фракция нефти, применяемая в качестве дизельного топлива и минерального масла и обычно подвергаемая щелочной очистке. Основные свойства С. м.: темп-ра выкипания ок. 300—400°; до 350° отгоняется ок. 60—70%; в нек-рых случаях (топливо) возможен и более легкий фракционный состав (250—370°); d_4^{20} 0,88—0,91; мол. в. 210—290; вязкость 5—9 *сст* (50°); т. всп. не менее 125°; т. заст. ок. —20°; теплоемкость (20—200°) 0,43—0,66 *кал/кг·град*, скрытая теплота испарения 50—54 *кал/г*, поверхностное натяжение ок. 30 *дин/см* (10°). Групповой химич. и элементарный состав С. м. зависит от природы нефти, из к-рой оно получено. С. м., получаемое из бакинских, грозненских и досорских несернистых нефтей, составляет от 7 до 15% на нефть с групповым химич. составом: 15—30% ароматич. углеводородов, 30—60% нафтеновых, 25—40% парафиновых. В продуктах, получаемых из эмбенских нефтей, количество нафтеновых углеводородов может достигать 70—80% при малом содержании ароматич. углеводородов и еще меньшем количестве парафиновых. Содержание углерода и водорода в С. м. для практич. целей принимают обычно равным 86% и 13% (соответственно) и теплотворную способность, равную 10000—10100 *ккал/кг*.

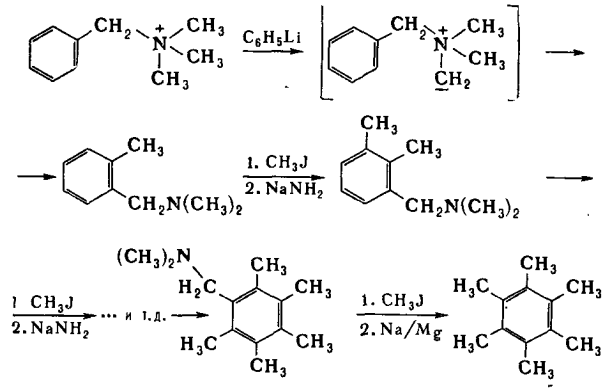
С. м. применяют как моторное топливо для стационарных и судовых дизелей средней быстроходности (600—1000 *об/мин*), а также как смазочно-охлаждающие жидкости при обработке металлов резанием и штампованием, при закалке металлов, для пропитки кож, в текстильной пром-сти и др.

Лит.: Технические нормы на нефтепродукты, под ред. Н. Г. Пучкова, М., 1957; Ашумов Г. Г., Азербайджанские нефти, Баку, 1961; Нефти восточных районов СССР, под ред. С. Н. Павловой и З. В. Дриацкой, М., 1962. *Н. Г. Пучков.*

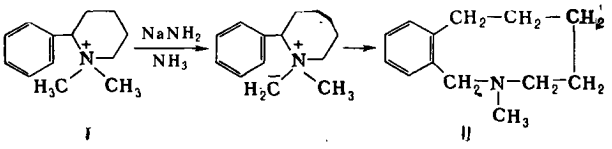
СОММЛЕ ПЕРЕГРУППИРОВКА — превращение четвертичных солей аммония, содержащих бензильную (или замещенную бензильную) группу, в третичные амины с ортоалкилфенильной группой за счет перегруппировки промежуточно образующегося илида:



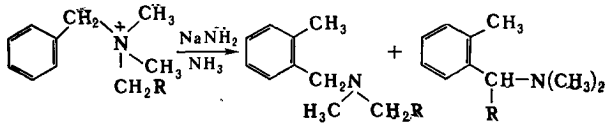
В качестве оснований для отрыва протона применяют литийорганич. соединения или р-ры амидов щелочных металлов в жидком аммиаке. Образующиеся третичные амины после метилирования можно снова подвергнуть С. п. и таким образом последовательно заменить все атомы водорода бензольного кольца метильными группами:



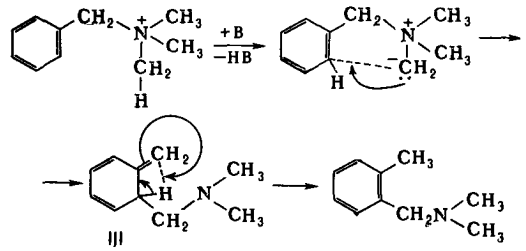
Применение С. п. к солям α-фенилпиперидиния (I) привело к синтезу новой азотсодержащей 9-членной гетероциклич. системы (II):



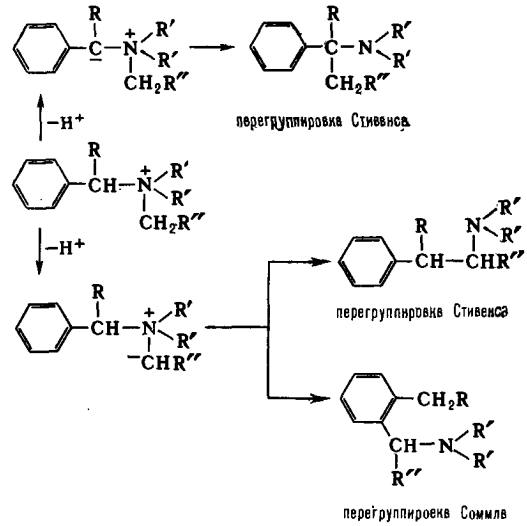
Осуществить дальнейшую перегруппировку с созданием мета-мостика не удалось. Соли аммония, содержащие различные остатки у атома азота, дают при С. п. смесь аминов:



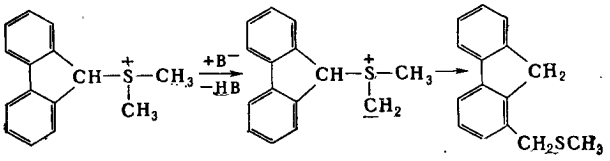
Первым актом С. п., так же как и *Стивенса перегруппировки*, является отрыв протона от α-атома углерода под действием оснований. Далее при С. п. происходит внутримолекулярная атака «илидным» α-атомом углерода орто-атома углерода бензольного ядра с одновременным разрывом связи между бензильным остатком и атомом азота. Т. обр., здесь, как и при перегруппировке Стивенса, подвижный остаток перемещается от атома азота к α-атому углерода; однако в случае С. п. эта реакция осуществляется с переносом реакционного центра в орто-положение бензольного ядра. При этом получается амин (III), к-рый стабилизуется с образованием ароматич. системы:



Сходство С. п. с перегруппировкой Стивенса делает понятным, что они в ряде случаев осуществляются одновременно:



С. п. характерна не только для солей аммония, но и для солей сульфония:



С. п. открыта М. Соммле в 1937.

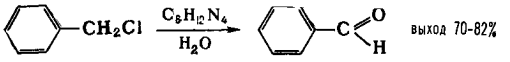
Лит.: Хэги В., Усп. химии, 1956, 25, вып. 7, 903; Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, пер. с англ., М., 1959, с. 516; Kantor S. W., Hauser Ch. R., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, № 9, 4122; Jones G. C., Beard W. Q., Hauser C. R., J. Organ. Chem., 1963, 28, № 1, 199. *Н. П. Гамбарян.*

СОММЛЕ РЕАКЦИЯ — метод синтеза альдегидов, основанный на конденсации галогенопроизводных с уротропином и последующем гидролизе образовавшихся четвертичных аммониевых солей:

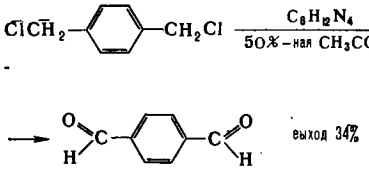
$$R-CH_2X \xrightarrow{C_6H_{12}N_4} [C_6H_{12}N_4CH_2R]^+X^- \xrightarrow{+H_2O} R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

(где X-галоген).

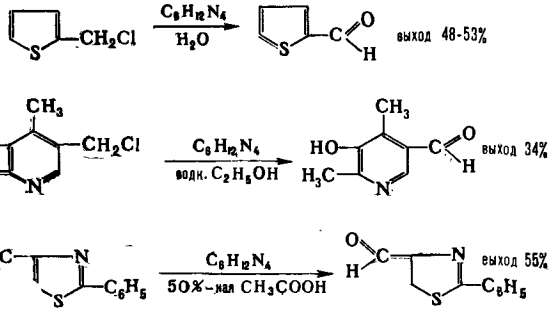
Обычно С. р. применяют для синтеза ароматич. альдегидов:



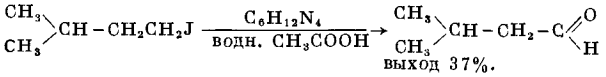
Электроноакцепторные заместители в ароматич. ядре замедляют С. р. и снижают выход альдегида; так, из 2,4-динитробензилхлорида не удается получить альдегид. На легкость конденсации уротропина с бензилгалогенидами в значительной степени влияют стерич. факторы; поэтому для успешного осуществления С. р. необходимо, чтобы, по крайней мере, одно из орто-положений к CH_2Cl-группе не содержало заместителей. Бензилгалогениды, содержащие оксигруппу в ароматич. ядре, с уротропином образуют преим. сложные продукты конденсации, а не альдегиды; однако одновременное присутствие в ароматич. ядре окси-группы и электроноакцепторного заместителя компенсирует их обоюдное влияние. В этом случае С. р. может быть осуществлена удовлетворительно. Соединения с двумя CH_2Cl-группами в ароматич. ядре вступают в С. р. с образованием ароматич. диальдегидов:



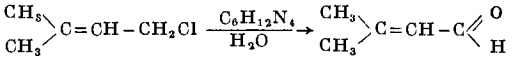
В С. р. могут участвовать и аналогичные производные тиофена, пиридина и тиазола:



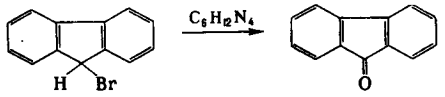
С алкилгалогенидами алифатич. ряда С. р. практиковалась гораздо реже, чем с бензилгалогенидами; однако в ряде случаев конденсацией первичных алкилгалогенидов с уротропином с последующим гидролизом успешно были синтезированы альдегиды:



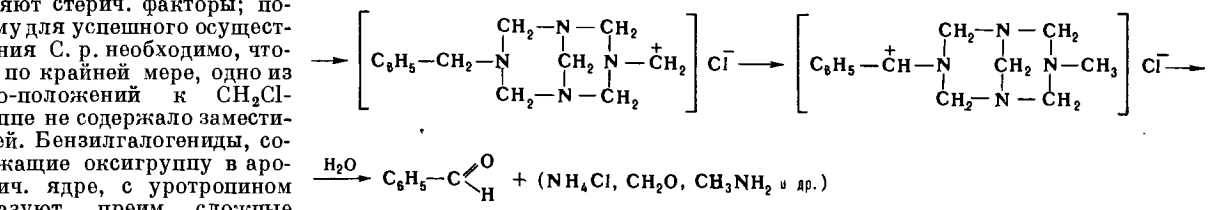
Сравнительно легко С. р. осуществима для алифатич. соединений, содержащих галоген в аллильном положении к двойной связи:



Описано несколько случаев применения С. р. для синтеза кетонов:

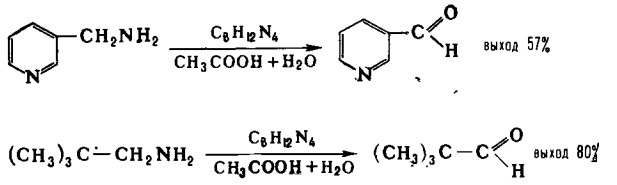


Широкого применения, однако, этот метод не получил. Наиболее вероятна схема механизма С. р., предполагающая внутримолекулярную перегруппировку промежуточно образующегося иона карбония:



С. р., как правило, осуществляют нагреванием бензилгалогенида с уротропином в водном, водно-спиртовом р-рах либо лучше в 50%-ном р-ре уксусной к-ты.

В нек-рых случаях для алкилгалогенидов, ароматич. соединений с двумя CH_2Cl-группами и бензилгалогенидов с отрицательными заместителями в ядре предварительно выделяют уротропиновые четвертичные аммониевые соли нагреванием компонентов в р-ре $CHCl_3$, а затем их гидролизуют. Оптимальной средой для С. р. является pH 3—6,5. В более кислых средах образуются соответствующие амины (см. *Делепина реакция*). Видоизменением С. р. является синтез альдегидов алифатич. и ароматич. рядов из аминов:



В данном случае уротропин вызывает лишь дегидрирование. С. р. была открыта М. Соммле в 1913.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 233; Анжиал С. Дж., в кн.: Органические реакции, сб. 8, пер. с англ., М., 1956, с. 263; Le Hénaff P., Ann. chimie, 1962, 7, № 5—6, 367.

Л. С. Герман.

СООСАДИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИЕ — аналитич. реагенты, используемые в неорганич. анализе для концентрирования и выделения элементов из чрезвычайно разб. р-ров, а также для очистки р-ров реагентов и др. материалов. С. о. обычно выделяются в осадок при смешении р-ров реагентов. Иногда вводят готовые, твердые, нерастворимые С. о. После фильтрования осадков через обычные бумажные фильтры, промывания и озоления в остатке находятся соосажденные элементы. *Соосаждение* м. б. как индивидуальным — соосаждение одного элемента с отделением от прочих элементов, так и групповым.

По сравнению с неорганич. осадителями С. о. имеют ряд особенностей и достоинств: из полученных концентратов С. о. удаляются простым озолением отфильтрованных осадков; С. о. слабо адсорбируют посторонние не соосаждающиеся ионы, и поэтому осадки более чисты, чем при применении неорганич. соосадителей. Основной особенностью С. о. является высокая избирательность соосаждения. Так, при соотношении в р-ре $Ga:Al=1:8\cdot10^9$ можно выделить >90% галлия, не увлекая в осадок алюминия. Эффективность С. о. весьма велика. Наблюдается практически полное соосаждение америция и кюрия из р-ров с разбавлением, доходящим соответственно до $1:1\cdot10^{13}$ и $1:1\cdot10^{16}$. Для выделения элементов из особенно разб. р-ров

следует применять соосадители с большими полимерными молекулами.

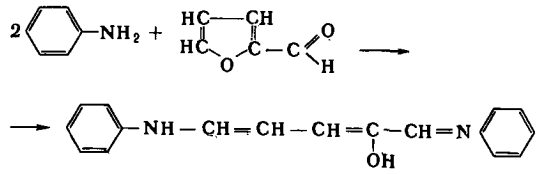
Соосаждение с С. о. во многом напоминает экстракцию. Для того, чтобы обеспечить соосаждение элемента, в р-р добавляют соответствующие реагенты и создают такие условия, чтобы соосаждаемый элемент мог бы перейти в соединение, содержащее большую органич. составную часть. Желательно, чтобы это соединение само по себе было бы возможно меньше растворимо. В виде такого соединения элемент соосаждается с С. о. даже из настолько разб. р-ров, из к-рых само по себе оно в осадок выделиться не может. С. о. особенно эффективны в тех случаях, когда осаждаемые соединения и соосадитель содержат одну и ту же органич. составную часть. Напр., после добавления роданидов катионы цинка переходят в комплексные анионы $Zn(SCN)_4^{2-}$, к-рые с тяжелыми органич. катионами, напр. с катионами метилового фиолетового и других основных красителей, образуют малорастворимые соли. В разб. р-рах солей цинка эти соли не выделяются, и цинк не осаждается. Но цинк м. б. соосажден даже из очень разб. р-ров, если ввести столько роданидов (в виде NH_4SCN) и столько метилового фиолетового, чтобы образовался нерастворимый осадок роданида метилового фиолетового, с к-рым цинк соосаждается в виде названного соединения. Кроме цинка, соосаждаются все прочие элементы, к-рые при условиях осаждения аналогично цинку присутствуют в виде комплексных роданидных анионов (Ag, Cu, Hg, Cd, Bi, Fe, U и др.). Элементы, не образующие прочных роданидных анионов, напр. Al, Be, Mg, Ca и др., не соосаждаются и не захватываются осадками роданида метилового фиолетового. Если в р-ре одновременно присутствуют маскирующие вещества—тартраты, цитраты и др., то соосаждаться будут только те элементы, к-рые при данных условиях присутствуют в виде роданидных комплексных анионов. Так, в присутствии комплексона III уран соосаждается с отделением почти от всех, способных соосаждаться с роданидами, элементов.

По механизму действия С. о. подразделяют на солевые, коллоидно-химич. и индифферентные. Каждая из этих категорий, кроме того, может содержать бесцветные и «беззольные» осадители. В случае солевых осадителей соосажденный металл образует с С. о. соли, аналогичные приведенным при вышеописанном соосаждении цинка. Известны С. о., образующие нормальные соли или же внутрикомплексные. Коллоидно-химические соосадители применяются для соосаждения соединений элементов, присутствующих в виде коллоидных частиц. Одним из ингредиентов является, напр., таннин, а другим — основной краситель. С. о. является таннат основного красителя. По такому варианту из кислых р-ров могут соосаждаться многие элементы, способные образовывать полиядерные основные катионы и малорастворимые гидроокиси (Fe, Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Ti, Zr, W и др.). Индифферентные соосадители (твердые экстрагенты) не содержат солеобразующих или комплексообразующих групп и поэтому применяются только в комбинации с какой-либо из рассмотренных категорий С. о. Они нерастворимы в воде и используются в виде этанольных или ацетоновых р-ров, к-рые медленно приливают к водным р-рам или суспензиям, содержащим соосаждаемые элементы. Универсальными хорошими соосадителями являются фенолфталеин, β-нафтол, дифениламин, 2,4-динитроанилин.

Бесцветные С. о. представляют интерес для фотометрич. определений элементов в настолько разб. р-рах, где обычные фотометрич. методы уже непригодны. В этих случаях в р-ры вводят окрашенные реагенты, напр. *арсеназо*, создают требуемые значения pH и затем вводят подобранные количества ингредиентов бесцветных С. о. При этом комплексы металлов с окрашенными реагентами соосаждаются хорошо, а введенные избытки окрашенных реагентов — плохо. Поэтому в осадках соотношения между комплексами и избыточными окрашенными реагентами оказываются такими, при к-рых возможно фотометрич. определение. Осадки отфильтровывают, растворяют в небольшом объеме этанола или ацетона и измеряют оптич. плотность. Такими способами можно довольно быстро определить даже 1 *мкг* элементов в 1 *л* р-ра.

Поставщиками бесцветных катионов для С. о. служат соли дифенилгуанидиния или S-бензилтиурония, а поставщиками бесцветных анионов — соли антрахинон-α-сульфокислоты или нафталин-β-сульфокислоты.

При анализе высокочистых материалов мешает загрязненность следами металлов всех органич. реагентов, а в нек-рых случаях препятствует их применению для концентрирования следов элементов. В таких случаях применяют беззольные С. о., синтезируемые в закрытой аппаратуре из перегоняемых в этой же аппаратуре полупродуктов. В качестве поставщиков катионов используют красители Стенгауза — соли диарилидов оксиглутаконового альдегида, образующиеся при смешении р-ра ароматич. амина в уксусной к-те с фурфуролом, напр.



Динилид оксиглутаконового альдегида; его соль—краситель Стенгауза.

«Беззольными» заменителями таннина являются продукты конденсации пирокатехина с формальдегидом.

Способы применения О. с. В большинстве случаев осадки О. с. возникают при смешении р-ров двух реагентов. К исследуемому р-ру добавляют р-р первого ингредиента (осадка пока нет) и далее, медленно, при помешивании, р-р второго ингредиента. Образующийся при этом осадок сразу или через несколько минут отфильтровывают на обычной воронке через обеззоленный бумажный фильтр или через фильтр из пористого стекла. Если нужно, осадки промывают, высушивают и озоляют (см. ниже). В остатке после озоления содержатся соосажденные элементы. Готовые малорастворимые соосадители прибавляют в виде очень тонко измельченных твердых препаратов или в виде пасты.

Полнота соосаждения элементов зависит от концентрации С. о. только в случае очень малого их количества. Начиная с нек-рой концентрации, полнота соосаждения при дальнейшем увеличении концентрации (количества) С. о. более не возрастает. При соосаждении из объемов 100—1000 *мл* при одном и том же количестве определяемого элемента б. ч. достаточно выделить всего только 20—200 *мг* соосадителей. Обычно на каждые 100 *мл* р-ра берут 20—100 *мг* органич. ингредиента соосадителя. Полученные осадки озоляют в муфеле при возможно более низкой темп-ре (450—550°). В холодный муфель помещают тигли, содержащие подсушенные фильтры с подготовленными к озолению осадками, муфель закрывают, проводят озоление при медленном повышении темп-ры, дают муфелю остыть и только после этого открывают дверцы муфеля.

Нек-рые элементы (Fe, Ga, Al, Ge, Sn и др.) могут быть потеряны при озолении в виде летучих хлоридов, образующихся в присутствии NH_4Cl. Для предотвращения потерь слегка подсушенные осадки смачивают р-ром органич. комплексообразующего вещества, содержащего сульфогруппы (сульфосалициловая к-та, хромотроповая к-та и др.), и далее аммиаком; после этого их подсушивают и озоляют. При той темп-ре, при к-рой происходит улетучивание NH_4Cl, элементы оказываются связанными в прочные комплексы и летучие хлориды не образуются. При дальнейшем повышении темп-ры происходит озоление, но т. к. NH_4Cl уже улетучился, то потеря элементов не происходит. После озоления соосажденные элементы остаются в виде сульфатов или окислов.

Осадки, содержащие соосажденные легко улетучивающиеся элементы (Hg, Re и др.), озоляют в трубках с улавливанием.

Лит.: Кузнецов В. И., в кн.: Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседания Отд. хим. н., М., 1955, 301; Труды комиссии по аналитической химии, 1965, 15, 281; Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В., Применение фотометрических методов анализа. Материалы семинара Московского дома научно-технической пропаганды им. Дзержинского, М., 1964, сб. 1, с. 16; Кузнецов В. И., Горшков В. В., Радиохимия, 1963, 5, 93.

В. И. Кузнецов.

СООСАЖДЕНИЕ — захват примесей (микрокомпонентов) осадком макрокомпонента. Осадок макрокомпонента, полученный в присутствии микрокомпонента, всегда содержит большую или меньшую примесь последнего, к-рая не удаляется при промывании осадка. В результате этого С. может вызвать существенные ошибки в ходе качественного и количественного анализа. С другой стороны, С. широко исполь-

зуется для очистки р-ров солей и (или) предварительного концентрирования следов элементов с целью их последующего определения известными методами (спектрографич., спектрофотометрич., полярографич.).

При очень низких концентрациях вещества его отделение осаждением затруднено, так как не достигается произведение растворимости (ПР) труднорастворимых соединений и осадок не выпадает. Эту задачу можно решить соосаждением отделяемого микроэлемента с соответствующим носителем (коллектором). В качестве коллекторов обычно применяют труднорастворимые неорганич. соединения: гидроокиси [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и т. д.], сульфиды (CdS, HgS и т. д.), фосфаты [$Ca_3(PO_4)_2$ и др.], карбонаты ($CaCO_3$ и т. д.) и сульфаты ($BaSO_4$, $CaSO_4$ и т. д.) многих металлов, к-рые захватывают микрокомпонент в момент осаждения.

В зависимости от химич. свойств компонентов и условий опыта С. происходит либо за счет адсорбции микроколичеств на поверхности коллектора, или за счет ионного обмена ионов микрокомпонента с ионами осадка макрокомпонента, либо за счет образования изоморфных смешанных кристаллов (см. *Изоморфизм*). Микрокомпонент, рассеянный ранее в большом объеме раствора, после С. находится в небольшом количестве осадка. При желании последний растворяют в малом объеме подходящего растворителя и анализируют известными методами. Если, напр., первоначальный объем раствора был равен 1000 *мл* и полученный осадок, содержащий почти все количество микрокомпонента, затем растворен в 0,5 *мл* кислоты, то концентрация микрокомпонента в этом растворе примерно в 2000 раз больше, чем в исходном. Известны случаи концентрирования соосаждением в 10—20 тысяч раз и более. Применяя С., можно выделить и обнаружить микрокомпонент при концентрациях до 10^{-10}—10^{-12} *г-иона/л*.

Среди различных способов выделения определяемых микрокомпонентов соосаждением с гидроокисями и сульфидами наиболее широкое распространение получили следующие: 1) концентрирование осаждением вещества, образующего с избытком осадителя коллектор (носитель) для микрокомпонента; 2) концентрирование осаждением части макрокомпонента.

В первом случае для С. следов металла, образующего малорастворимую гидроокись или сульфид, в качестве коллектора, как правило, может быть применена гидроокись (сульфид) любого другого металла. Таким способом количественно соосаждаются следы металлов (напр., Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) с гидроокисями железа, висмута, магния; микроколичества титана (1 *мкг/л*)—с гидроокисью алюминия; микроколичества меди (3 *мкг/л*)—с гидроокисью магния, с сульфидами свинца, кадмия, олова; примеси цинка — с сульфидами кадмия и т. д.

Концентрирование микрокомпонента путем частичного осаждения макрокомпонента в виде гидроокиси (сульфида) (2-й случай) наблюдается лишь тогда, когда микрокомпонент образует с осадителем менее растворимое соединение, чем макрокомпонент.

Частичным осаждением цинка из раствора его соли щелочью соосаждают микропримесь меди (до $1 \cdot 10^{-4}\%$) и определяют ее затем фотоколориметрически. Для отделения и определения меди (до $1 \cdot 10^{-5}\%$) в солях кадмия осаждают небольшую часть кадмия в виде сульфида и в осадке определяют медь колориметрически. Аналогично поступают при определении меди (до $1 \cdot 10^{-5}\%$) в ацетате и нитрате свинца.

Наряду с С. в процессе образования осадков для выделения микроколичеств (0,01—20 *мкг*) различных элементов из растворов используют ионообменные реакции, протекающие с введенными в раствор готовыми осадками. Наиболее удобной для этой цели является фильтровальная бумага, пропитанная труднорастворимым веществом. При фильтровании растворов обеспечивается очень хороший контакт между тонкодисперсным осадком, нанесенным на поверхность фильтра, и раствором. В результате ионообменной реакции, напр.:

$$\underset{\substack{\text{осадок коллектора} \\ ПР_{CdS}=4\cdot10^{-29}}}{CdS} + \underset{\text{микрокомпонент}}{Cu^{2+}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\substack{\text{осадок микрокомпонента} \\ \text{на коллекторе } ПР_{CuS}=9\cdot10^{-45}}}{CuS} + Cd^{2+}$$

микрокомпонент будет поглощаться из раствора. Таким способом можно отделить 0,0001% меди от никеля или свинца; выделить следы цинка из очень разб. р-ров, применяя в качестве коллектора $Cd(OH)_2$, и т. д.

С успехом используются также *соосадители органические* (напр., фенолфталеин, β-нафтол, антраниловая к-та, *о*-оксихинолин+таннин или купферрон и т. д.), к-рые имеют ряд преимуществ перед неорганич. коллекторами: действие органич. соосадителей легко поддается управлению, и избирательность С. для них выше, чем для неорганич.; органич. соосадители мало склонны к адсорбции посторонних ионов, и поэтому осадки получаются более чистыми, чем при неорганич. соосадителях; из осадков органич. соосадители можно удалить сжиганием, в результате чего соосаждаемый элемент получают в чистом виде. Это облегчает последующее количественное определение сконцентрированного элемента.

Лит.: Чуйко В. Т., Основные способы концентрирования следов металлов соосаждением, их теоретическое обоснование и применение в химическом анализе, Тернополь, 1962 (Автореферат дисс.); Коренман И. М., Усп. химии, 1954, 23, вып. 1, 89; Кузнецов В. И., Ж. аналит. химии, 1954, 9, вып. 4, 199; Сендел Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, пер. с англ., М., 1964; Троицкий К. В., Ж. неорг. химии, 1956, 1, вып. 5, 1104.

И. П. Калинкин.

СООТВЕТСТВЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ — состояния двух веществ, соответствующие одним и тем же значениям приведенных давлений, объемов и темп-р. *Приведенной величиной* наз. отношение значения данной величины в рассматриваемых условиях к ее значению в *критическом состоянии* вещества, т. е. приведенные давления π, мольный объем φ и темп-ра τ определяются соответственно как

$$\pi = P/P_{крит.},\ \varphi = v/v_{крит.} \text{ и } \tau = T/T_{крит.}$$

где P — давление, v — мольный объем, T — абс. темп-ра, а $P_{крит.}$, $v_{крит.}$ и $T_{крит.}$ — значения тех же величин для вещества в критич. состоянии.

В любом уравнении состояния, содержащем не более трех постоянных, эти постоянные могут быть выражены через критич. параметры $P_{крит.}$, $v_{крит.}$ и $T_{крит.}$, и величины π, φ и τ могут быть связаны между собой ур-нием состояния, не содержащим индивидуальных постоянных, и наз. приведенным уравнением состояния. Форма его будет зависеть от формы ур-ния состояния, принятого за исходное. Так, пользуясь ур-нием состояния Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, a и b — индивидуальные постоянные (см. *Ван-дер-Ваальса уравнение*), и, выражая содержащиеся в нем постоянные R, a и b через критич. параметры, можно получить приведенное ур-ние состояний Ван-дер-Ваальса.

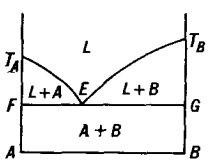
$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi-1} - \frac{3}{\varphi^2} \qquad (2)$$

Из приведенного ур-ния состояния, не содержащего индивидуальных постоянных [вида ур-ния (2) или

других], вытекает след. вывод, наз. законом соответственных состояний: в условиях, когда из трех приведенных величин π, φ и τ две величины обладают значениями, одинаковыми для рассматриваемых веществ, значения третьей величины для них тоже одинаковы. Напр., при одинаковой приведенной темп-ре и одинаковом приведенном давлении различные вещества должны обладать одинаковым приведенным объемом. Закон С. с. является приближенным соотношением и выполняется в ограниченной области. Обычно он выполняется лучше для веществ, близких между собой по химич. составу и строению и не слишком различающихся по критич. параметрам. Практически закон С. с. часто оказывается все же несколько более точным, чем ур-ние (2), так как он не ограничен конкретным видом ур-ния состояния. Закон С. с. распространяется и на другие величины; напр., отношение l/RT (где l — мольная теплота парообразования) зависит от приведенного давления одинаковым образом для определенных групп веществ.

Лит.: Ландау Л. и Лифшиц Е., Статистическая физика, 2 изд., М., 1964 (Теор. физика, т. 5); Эпштейн П. С., Курс термодинамики, пер. с англ., М.—Л., 1948.

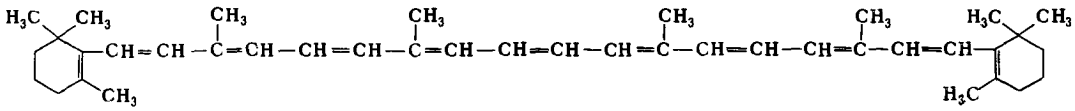
СООТВЕТСТВИЯ ПРИНЦИП (в физико-химическом анализе) — принцип, согласно к-рому каждой фазе (т. е. гомогенной части данной физико-химич. системы) или каждому комплексу фаз физико-химич. системы соответствует на диаграмме состояния (или на диаграмме состав — свойство) определенный геометрич. образ. Напр., на диаграмме состояния двойной системы (см. *Двойные системы*) с неограниченной взаимной растворимостью компонентов А и В в жидком состоянии и полным отсутствием этой растворимости в твердом состоянии (см. рис.) часть плоскости, расположенная выше линии ликвидуса T_AET_B, соответствует жидкому состоянию системы (L); часть плоскости, расположенная ниже линии солидуса FG, соответствует смеси твердых компонентов А и В (на рис. А+В); часть плоскости T_AEF — смесям жидкости с кристаллами А (на рис. L+A); часть плоскости T_BEG — смесям жидкости и кристаллов В (на рис. L+B); вертикальный отрезок выше точки T_A — расплавленному А; вертикальный отрезок выше точки T_B — расплавленному В; кривая ликвидуса T_AE — раствору, насыщенному А; кривая ликвидуса T_BE — раствору, насыщенному В; эвтектич. точка E (см. *Эвтектика*) — эвтектич. комплексу, т. е. жидкой эвтектике с частично выделившимися из нее кристаллами А и В; наконец, линия солидуса FG — эвтектич. комплексу с избытком кристаллов А (отрезок EF) или В (отрезок EG). С. п. был установлен в 1921 Н. С. Курнаковым, к-рый назвал его принципом корреляции. Последний термин в настоящее время мало употребителен. См. также *Физико-химический анализ.*



Лит.: Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940, с. 44—47; его же, Избранные труды, т. 1, М., 1960, с. 46—47; Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — полимеризация, в к-рой участвуют два или несколько различных мономеров. В результате С. образуются сополимеры, *макромолекулы* к-рых состоят из двух или более структурных звеньев. Порядок чередования звеньев определяется соотношением исходных компонентов, их относительной реакционной способностью и условиями С. Подробнее см. *Полимеризация*, *Блок-сополимеризация*, *Привитые сополимеры*, *Механохимия полимеров.*

СОПРЯЖЕНИЕ СВЯЗЕЙ. Сопряженными, также конъюгированными, называют кратные (двойные или тройные) связи, разделенные простой связью (в классич. структурной ф-ле). Изолированные кратные связи, т. е. разделенные двумя или более простыми связями, и кумулированные, т. е. примыкающие к одному и тому же атому (как в бутадиене — 1.2 $CH_2{=}C{=}CH_2{-}CH_3$), не являются сопряженными. Примеры молекул с сопряженными связями: бутадиен-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, акрилонитрил $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$ и т. д.



β—каротин

Чередующиеся кратные и простые связи образуют цепь сопряжения. Такие цепи могут включать много атомов, как, напр., в β-каротине — красящем веществе моркови и других растений. Особый случай С. с. представлен в ароматич. соединениях.

Сопряженные связи проявляют ряд свойств, отличных от свойств изолированных и кумулированных кратных связей. При действии Br_2 на бутадиен-1,3 происходит преимущественно не присоединение к двойной связи, а «1,4 присоединение» с образованием $BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$. Расстояние между атомами углерода 2 и 3 в бутадиене-1,3 равно не обычному для С—С связи значению 1,54 Å, а 1,47 Å. При С. с. наблюдаются отклонения от аддитивности энергий связей, а именно молекула дополнительно стабилизована; особенно значительны эти эффекты для ароматич. систем. Окраска каротина обусловлена наличием в молекуле длинной цепи С. с.

Особенности свойств сопряженных связей получают объяснение в *квантовой химии* на основе пространственной направленности атомных и молекулярных орбит. Атомная орбита, т. е. волновая функция электрона в атоме, является произведением функции расстояния электрона от ядра и функции угловых координат электрона, определяющей ориентацию орбиты в пространстве. Второй сомножитель можно изобразить наглядно следующим образом. Построим отрезки, идущие из начала координат в разных направлениях, и имеющие длину, равную значению функции в данном направлении. Концы отрезков образуют поверхность, являющуюся полярной диаграммой функции. Атомы элементов второго периода O, C, N в основных состояниях имеют только s- и p-электроны. Для s- и p-орбит указанная диаграмма имеет вид, представленный на рисунке 1. В случае s-орбиты это

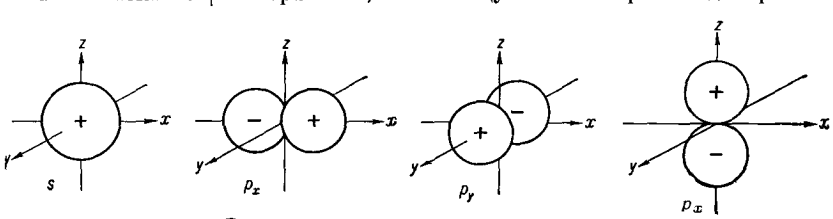


Рис. 1. Угловые множители s- и p-орбит.

шар, в случае p-орбит—два равных шара, соприкасающихся в начале координат. У p_x-состояния центры шаров лежат на оси x и т. д. Если принять радиус шара s-орбиты за 1, то диаметр шаров p-состояний равен $\sqrt{3}$. На рисунке показаны также знаки функций.

Радиальный множитель волновой функции для s- и p-орбит сходен; во всех случаях на значительных расстояниях от ядра он круто (экспоненциально) убывает. Поэтому граничная поверхность, т. е. такая поверхность, за пределами к-рой волновая функция близка к нулю, для s-орбиты имеет форму ее полярной диаграммы, а для p-орбит — не очень отличается от соответствующих полярных диаграмм. Обычно при рассмотрении перекрывания орбит, принадлежащих различным атомам, граничные поверхности заменяют полярными диаграммами.

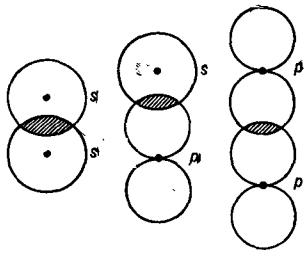


Рис. 2. Образование σ-связи.

Перекрывание атомных орбит приводит к образованию молекулярных орбит. Атомные s- и p-орбиты могут образовать связывающие σ- и π-орбиты. Если атомные орбиты перекрываются так, как показано на рис. 2, то возникает σ-связь, а если так, как показано на рис. 3, то — π-связь. Область перекрывания орбит заштрихована.

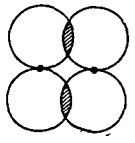


Рис. 3. Образование π-связи.

Между двумя атомами возможна лишь одна σ-связь и не более двух π-связей, причем, если π-связей две, они образуются во взаимно-перпендикулярных плоскостях (связи π_x и π_y). Так как σ-связи более выгодны энергетически, простые связи являются σ-связями, двойные состоят из σ- и π-связей, а тройные — из одной σ- и двух π-связей.

Можно считать, что химич. связи в многоатомных молекулах обладают теми же свойствами, что и в двухатомных молекулах, если соответствующие молекулярные орбиты располагаются в различных областях пространства. Рассмотрим, напр., молекулу воды. В атоме кислорода электроны с главным квантовым числом 2 распределяются по орбитам следующим образом: 2 электрона на s-орбите, 2 — на p-орбите и по одному на двух других p-орбитах. Неспаренные электроны являются валентными. В молекуле H_2O они образуют σ-связи с электронами атомов водорода так, как показано на рис. 4. Каждая связь при этом автономна.

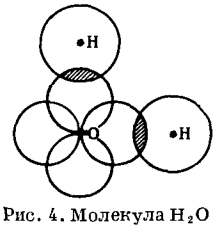


Рис. 4. Молекула H_2O

Приведенное описание молекулы H_2O несколько упрощено — фактически в образовании связей участвуют не только p-, но и s-орбиты атома кислорода, т. к. орбиты с главным квантовым числом 2 гибридизуются. Это обстоятельство, однако, не влияет на вывод о независимости связей.

Другая ситуация создается в случае сопряженных связей. В молекуле бутадиена-1,3 ориентация в пространстве атомных p-орбит, образующих π-связи, такова, что, как видно из рис. 5, перекрываются не только орбиты атомов углерода 1 и 2 и атомов 3 и 4, образующих, согласно классич. структурной ф-ле, двойные связи, но также атомов 2 и 3. Поэтому возникают молекулярные орбиты, охватывающие все четыре атома С. Распределение π-электронов по ним таково, что связь между атомами 2 и 3 частично имеет характер двойной; атомы 1 и 4 ненасыщены в большей степени, чем атомы 2 и 3. Этим можно объяснить склонность к 1,4-присоединению и ряд других особенностей сопряженных связей.

В бутадиене-1,2 сопряжение связей не происходит, потому что две p-орбиты атома углерода 2 ориентированы под прямым углом друг к другу (рис. 1), так что π-связи между атомами 1 и 2, 2 и 3 образуются во взаимно-перпендикулярных плоскостях. В молекуле бензола все p-орбиты, образующие π-связи, перекрываются в равной степени, что приводит к полной делокализации электронов π-связей (рис. 6). Из приведенного рассмотрения следует, что для возможности делокализации π-связи должны лежать хотя бы приблизительно в одной плоскости (требование к о п л а н а р н о с т и).

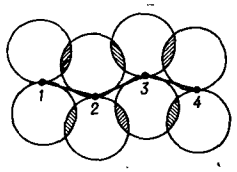


Рис. 5. Делокализация π-связей в бутадиене.

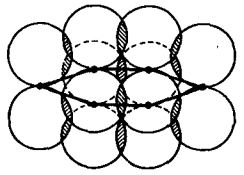


Рис. 6. Делокализация электронов π-связей в бензоле.

Отклонения от аддитивности энергий связей и изменения длин связей, наблюдаемые в молекулах с сопряженными связями, могут быть вызваны как делокализацией π-связей, так и различиями в гибридизации атомных орбит, служащих для образования σ-связей. Напр., в этане σ-связь С—С образована атомами углерода в состоянии гибридизации sp^3, а σ-связь между атомами углерода 2 и 3 в бутадиене-1,3 — атомами в состоянии sp^2, поскольку одна p-орбита каждого атома идет на образование π-связи.

Несколько иное, хотя и близкое по существу к приведенному, описание делокализации связей при их сопряжении дает *резонанса теория* (см. также *Мезомерия*). Напр., в случае бутадиена-1,3 наряду с основной структурой $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ рассматриваются структуры:

$$\overset{|}{CH_2}-CH\ \ CH-\overset{|}{CH_2}$$

$$\overset{-}{CH_2}-CH{=}CH-\overset{+}{CH}$$

$$C^+H_2-CH{=}CH-C^-H_2$$

Наложение ионной структуры на основную может быть показано также записью:

$$\overset{\curvearrowleft}{CH_2}{=}CH\overset{\curvearrowleft}{-}CH{=}CH_2$$

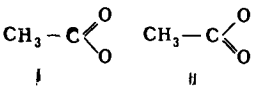
Сходные с эффектами С. с., но несколько более слабые эффекты наблюдаются, когда группа—CH_3 или—CH_2R отделена простой связью от кратной, напр. в пропилене $CH_2{=}CH{-}CH_3$. Три атома Н ведут себя в таких случаях до нек-рой степени как трехвалентный, а два — как двухвалентный атом. Чтобы показать это, можно записать, например, формулу пропилена так: $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}H_3$. Указанное явление наз. с в е р х с о п р я ж е н и е м, или г и п е р к о н ъ ю г а ц и е й.

Увеличенная электронная плотность у атома 1 пропилена, вызванная сверхсопряжением

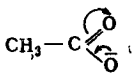
$$\overset{\curvearrowleft}{\underset{1}{CH_2}}{=}\underset{2}{CH}\overset{\curvearrowleft}{-}\underset{3}{C}{\equiv}H_3$$

направляет к атому 1 положительный конец присоединяющейся молекулы HCl, т. е. атом Н. Поэтому образуется $CH_3CHClCH_3$ (а не $CH_2ClCH_2CH_3$), в согласии с *Марковникова правилом*. В теории резонанса сверхсопряжение описывают с помощью резонансных структур, содержащих H^+, таких, как $\overset{-}{CH_2}{-}CH{=}\overset{H^+}{CH_2}$.

Отметим, что нек-рые авторы используют слово «сопряжение» взамен слов «резонанс» и «мезомерия».



Например, резонанс структур I и II в анионе уксусной к-ты, к-рый может быть записан так же, как мезомерный эффект:

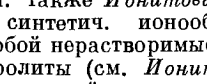


называют сопряжением неподеленной электронной пары с двойной связью. В связи с этим для обозначения сопряжения связей в первоначальном смысле иногда применяют термин «π-π-сопряжение», а для обозначения сверхсопряжения «σ-π-сопряжение».

Лит. см. при ст. *Квантовая химия, Мезомерия, Резонанса теория.* *М. И. Темкин.*

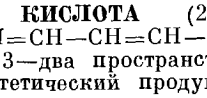
СОРБЕНТЫ — твердые вещества или жидкости, применяющиеся для поглощения газов, паров и растворенных веществ. Наиболее широкое распространение имеют: *активный уголь, силикагель, алюминия окись*, цеолиты (см. также *Ионитовые сита*). Особое место занимают синтетич. ионообменные смолы, представляющие собой нерастворимые в воде органические полиэлектролиты (см. *Иониты*). Жидкие С. применяются в химической промышленности (см. *Абсорбция*) и в качестве поглощающей фазы в газожидкостной хроматографии — таковы дибутилфталат, трикрезилфосфат, апьезон, сквалан и т. д. (см. *Хроматография*).

СОРБИНОВАЯ КИСЛОТА (2,4-гексадиеновая кислота) $CH_3—CH=CH—CH=CH—COOH$, молекулярный вес 112,13—два пространственных изомера (возможны 4); синтетический продукт имеет *транс-транс*-строение:



(I)

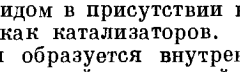
Изомер [I] — бесцветные игольчатые кристаллы; т. пл. 134°; т. кип. (с частичным разл.) 228°; d^{20} 1,2034; константа диссоциации $1,73 \cdot 10^{-5}$. Растворимость в *г*/100 *мл* растворителя при комнатной темп-ре: 0,16 в воде, 0,04 в 15%-ном NaCl; 1,3 в CCl_4; 5,0 в эфире; 9,2 в ацетоне, 12,0 в CH_3COOH (95%-ной); 14,5 в этаноле (95%-ном). Изомер I сравнительно легко возгоняется и перегоняется с водяным паром и др. Более высококипящими жидкостями (напр., диэтиленгликолем). Благодаря наличию сопряженных двойных связей С. к. отличается высокой химич. активностью. Помимо изомера [I], известен также *транс-цис*-изомер С. к. строения



(II)

Изомер (II) имеет т. пл. 35° и может быть получен изомеризацией гексенолактона в метаноловом р-ре, содержащем добавки метилата Na.

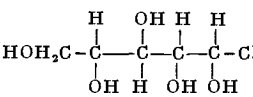
С. к. выделена А. Гофманном (1859) из сока рябины (Sorbus aucuparia). Наиболее распространенный способ синтеза С. к. основан на конденсации кетена с кротоновым альдегидом в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса как катализаторов. В результате такой конденсации образуется внутренний циклич. полиэфир 3-оксигексеновой к-ты, к-рый затем подвергают изомеризации в С. к. нагреванием в кислых или щелочных средах. С. к. применяют для консервирования различных пищевых продуктов и для синтеза очень многих ценных веществ, в том числе полимеров.



Производные С. к.: тетрабромкапроновая к-та, т. пл. 180—183°; этилсорбат, т. кип. 62° при 4,5 *мм*; вторичный бутиловый эфир С. к., т. кип. 105° при 17 *мм*, n_D^{20} 1,4846.

Лит.: Полянский Н. Г., Хим. пром-сть, 1963, № 1, 20; Овчарова Т. П., Засосов В. А., Бабичева О. Н., Применение сорбиновой кислоты в пищевой промышленности, М., 1960; Kirk, first suppl., N. Y., 1957, p. 840; Полянский Н. Г., Ж. аналит. химии, 1963, 18, вып. 7, 888. *Н. Г. Полянский.*

СОРБИТ (сорбитол, D-глюцитол) $C_6H_{14}O_6$, мол. в. 182,17 — оптически активный шестиатомный спирт, продукт восстановления D-глюкозы. Антипод С. наз. L-глюцитолом или D-гулитолом; смесь оптически активных D- и L-форм — D,L-глюцитолом (D,L-гулитолом).

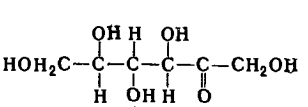


С. — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, кристаллизуется с 0,5 или 1 молекулой воды; т. пл. 110—111° (безводного) и 75° (моногидрата); мало растворим в холодном спирте, хорошо в горячем, в абс. спирте почти нерастворим; $[\alpha]_D$=—1,7° (в воде); при добавлении буры левое вращение С. переходит в правое, $[\alpha]_D$ = +1,4°. С. не восстанавливает Фелинга р-р, дает реакции многоатомных спиртов, окисляется до сахарной к-ты. При действии на С. бензальдегида в присутствии конц. H_2SO_4 образуется дибензальсорбит (т. пл. 162°). Получают С. каталитич. или электролитич. восстановлением D-глюкозы.

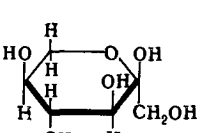
С. широко распространен в природе, встречается в водорослях, высших растениях; богаты С. многие фрукты. С. применяют как заменитель сахара в питании больных диабетом; кроме того, С. используют для произ-ва аскорбиновой к-ты и *сорбозы*.

Лит.: Шнайдман Л. О., Производство витаминов, М., 1958; Comprehensive biochemistry, ed. M. Florkin, E. H. Stotz, v. 5, Amst.—L.—N. Y., 1963. *Л. И. Линевич.*

СОРБОЗА $C_6H_{12}O_6$, мол. в. 180,16 — *моносахарид*, относящийся к группе кетогексоз (см. *Гексозы*). С. существует в виде оптически активных D-формы (псевдотагатоза) и L-формы (сорбиноза, сорбин) и оптически неактивного рацемата D,L-С. В природе встречается L-С.



Кето-L-сорбоза



α-L-сорбопираноза

С. — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворима в воде, плохо — в спирте, нерастворима в эфире. Для D-С. т. пл. 164°, $[\alpha]_D$= +42,9° (равновесная система в воде); для L-С. т. пл. 159—161°, $[\alpha]_D$= —43,7° (в воде) и 43,2—43,4° (равновесная система в воде); для D,L-С. температура плавления 162—163°.

С. дает общие реакции моносахаридов и реакции кетоз. При действии к-т на С. образуется оксиметилфурфурол. С. дает цветные реакции с резорцином, с барбитуровой и тиобарбитуровыми к-тами и др. фенольными реактивами образует гидразоны, озазоны и озотриазолы. Озазоны С. идентичны озазонам гулозы и идозы. С. образует гликозиды — сорбозиды и ацетали, легко реагирует с ацетоном. При восстановлении С. образуется шестиатомный спирт *сорбит*. Получают L-С. микробиологич. окислением D-сорбита;

синтетически — щелочной изомеризацией L-галактозы, диазометановым методом. D-С. получают аналогичными синтетич. способами из соответствующих D-производных; D,L-С.— смешением D- и L-форм или синтетически из соответствующих D,L-производных. L-С. является важным промежуточным продуктом в произ-ве L-*аскорбиновой кислоты* из сорбита.

Лит.: Шнайдман Л. О., Производство витаминов, М., 1958, с. 236; Advances in carbohydrate chemistry, 1952, 7,99.

Л. И. Линевич.

СОРБЦИЯ — поглощение газов, паров и растворенных веществ твердыми телами и жидкостями. Различают: 1) *адсорбцию* — поглощение поверхностью твердого тела или поглощение на границе раздела жидкость — жидкость и жидкость — газ (пар); 2) *абсорбцию* — объемное поглощение жидкостью или твердым телом; 3) *хемосорбцию* — поглощение с образованием химич. соединения; 4) *капиллярную конденсацию*, выражающуюся в образовании жидкой фазы в порах и капиллярах поглотителя.

СОРТНОСТЬ ТОПЛИВА (бензина) — показатель детонационной стойкости (антидетонационных свойств) авиабензинов на богатой смеси (см. *Октановое число*). С. т. определяется на малоразмерной моторной установке, состоящей из одноцилиндрового поршневого двигателя с впрыском топлива во впускной трубопровод, тормозного электродвигателя с динамометром, пульта управления с приборами и специальной аппаратурой, а также системы наддува (нагнетания) воздуха в цилиндр двигателя. С. т. определяют при строго постоянных условиях работы двигателя, к-рые характеризуются следующими показателями:

Число оборотов двигателя, *об/мин*	1800
Степень сжатия, постоянная	7
Угол опережения зажигания (до верхней мертвой точки), град.	45
Темп-ра охлаждающей жидкости, °С	190
Темп-ра нагнетаемого воздуха, °С	107
Давление воздуха (наддув), поступающего в цилиндр двигателя, *мм рт. ст.*	500—2000

Испытания проводят при начальной детонации топлива в цилиндре.

Принцип определения С. т. основан на сравнении детонационной стойкости испытуемого (неизвестного) образца с эталонами. Эталонным топливом служит изооктан и его смеси с тетраэтилсвинцом (ТЭС). Величина сортности эталонов установлена экспериментально, путем снятия детонационных характеристик на одноцилиндровых установках с цилиндрами полноразмерных авиационных поршневых двигателей воздушного охлаждения. При этих испытаниях для каждого эталона производился замер максимальных значений среднего индикаторного давления (P_i) в условиях начальной детонации. Полученные максимальные значения P_i для изооктана с различными количествами добавленного ТЭС, отнесенные к максимальному значению P_i, полученному на чистом изооктане, условно приняты за единицы С. т. Таким образом, С. т. показывает отношение P_i испытуемого топлива ($P_{i(\text{и.т.})}$) к P_i эталонного топлива ($P_{i(\text{э.т.})}$) при богатом составе рабочей смеси:

$$\text{С.т.} = \frac{P_{i\ (\text{и.т.})}}{P_{i\ (\text{э.т.})}} \cdot 100$$

Сортность топлива численно равна сортности эталона, к-рый при испытании на одноцилиндровом двигателе в стандартных условиях и на режиме начальной детонации показывает одинаковое с испытуемым топливом максимальное значение среднего индикаторного давления. С. т. показывает, насколько больше или меньше мощность (среднее индикаторное давление) при работе одноцилиндрового двигателя на испытуемом топливе по сравнению с работой его на изооктане, мощность на к-ром условно принята за 100% и С. т. за 100 единиц. Чем выше С. т., тем лучше его антидетонационные свойства на богатых смесях в условиях наддува.

Современные стандарты на авиационные бензины предусматривают оценку их детонационной стойкости на бедной и богатой смесях. Обозначается она дробью, числитель к-рой показывает октановое число, а знаменатель — С. т.; напр., бензины Б-91/115, Б-95/130 и т. д. имеют октановые числа по моторному методу 91 и 95, а С. т. соответственно 115 и 130. Бензин Б-100/130 имеет октановое число по температурному методу 100, а С. т. — 130. Ниже приводятся сорта нек-рых авиабензинов с 4 *мл/кг* Р-9.

Бензин прямой перегонки из сураханской отборной нефти	93/130
Бензин прямой перегонки Б-70 бакинских нефтей	89/103
Бензин тяжелой малгобекской нефти	91/89
Бензин прямой перегонки эхабинской нефти	89/101
Бензин каталитич. крекинга эмбенской нефти	95/125
Бензин каталитич. крекинга парафиновой нефти	94/119

Стандартный метод определения С. т. обеспечивает испытание бензинов с сортностью от 100 до 160. Бензины, имеющие сортность выше 160 или ниже 100, можно приближенно оценить путем испытания в смеси с низкосортным или высокосортным топливом и последующего вычисления сортности (сортность смешения). При добавлении к бензинам ТЭС сортность топлива повышается. Ниже приводится зависимость сортности технич. эталонного изооктана при добавлении к нему различных количеств ТЭС.

Количество ТЭС, *мл/кг*	Сортность	Количество ТЭС, *мл/кг*	Сортность
—	100	1,15	147
0,19	116	1,53	153
0,48	130	2,30	161
0,76	139		

Сортность углеводородов различного химич. состава и структуры с добавлением ТЭС (0,96 *мл/л*) приведена ниже.

Парафиновые углеводороды	
н-бутан	150
изобутан	160
н-пентан	2
изопентан	142
2,2-диметилбутан (изогексан)	152
2,3-диметилбутан	205
2,2,3-триметилбутан (триптан)	255
2,2,4-триметилпентан (изооктан)	154
Ароматические углеводороды	
бензол	220
толуол	250
этилбензол	250
изопропилбензол	250
н-пропилбензол	330
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	365
Нафтеновые углеводороды	
циклопентан	315
метилциклопентан	200
циклогексан	188
метилциклогексан	20
Олефиновые углеводороды	
пентен-1	115
циклогексен	100
2,4,4-триметилпентен-1	262

Лит.: Нефтепродукты. Методы испытаний, ч. 1, М., 1963; Забрянский Е. И., Зарубин А. П., Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив, М., 1958; Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, 2 изд., М., 1959.

А. П. Зарубин.

СОФЛОРОВОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

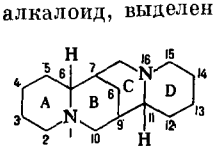
СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ЗАКОН (закон Ломоносова — Лавуазье) — общая масса (вес) веществ, вступающих в реакцию, равна общей массе (весу) продуктов реакции. Закон был открыт М. В. Ломоносовым в 1748 и им же экспериментально подтвержден в 1756 на примере обжигания металлов в запаянных сосудах. Широкое признание С. м. з. получил благодаря трудам А. Лавуазье, к-рый сформулировал его в 1789. С. м. з. лежит в основе количественных расчетов химич. реакций. С точки зрения современных представлений о связи между массой и энергией, закон не вполне точен. Так как химич. реакции сопровождаются поглощением или выделением энергии, должна соответственно меняться и масса реагирующих веществ. Однако энергетич. эффект в 1 *ккал* соответствует изменению массы приблизительно на $5 \cdot 10^{-11}$ *г*. Самой энергоемкой из всех обычных химич. реакций (по расчету на каждый грамм реагирующих веществ) является термич. диссоциация молекулы водорода H_2. Энергия этой реакции составляет на 1 *г* ок. 50 *ккал*, что соответствует изменению массы лишь на $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ *г*. Ввиду того, что эта величина лежит далеко за пределами точности аналитич. определения, рассматриваемый закон сохраняет все свое значение для химич. практики.

СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ЗАКОН — один из наиболее общих законов природы, утверждающий, что при любых взаимодействиях, имеющих место в изолированной системе, энергия этой системы остается постоянной и возможны лишь переходы из одного вида энергии в другой. В различных областях физич. или химич. явлений С. э. з. выражается в специфич. для данного круга явлений форме. В термодинамике С. э. з. формулируется след. образом: количество теплоты Q, сообщаемое системе, равно сумме прироста ее внутренней энергии ΔU и работы A, совершенной системой: $Q = \Delta U + A$ (см. *Первый закон термодинамики*). С. э. з. был открыт в 40-х гг. 19 в. Р. Майером, Дж. Джоулем и Г. Гельмгольцем. С. э. з. одинаково справедлив как для макромира, так и для микромира. В этом последнем случае в балансе энергии необходимо учитывать также энергию E частиц, связанную с их массой покоя m соотношением $E = mc^2$, где c — скорость света в вакууме. Таким образом, С. э. з. включает в себя в качестве частного случая и закон сохранения массы.

СПАЗМОЛИТИН (софолен, тразентин, хлоргидрат диэтиламиноэтилового эфира дифенилуксусной к-ты) $(C_6H_5)_2CHCOO(CH_2)_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, мол. в. 251,8 — бесцветные игольчатые кристаллы горького вкуса, т. пл. 112—115°; легко растворим в воде, спирте, нерастворим в эфире, бензоле. Получают С. переэтерификацией в вакууме при 60—80° 30—40 *мм* этилового эфира дифенилуксусной к-ты в среде $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ в присутствии небольшого количества алкоголята натрия; при этом отгоняется выделяющийся спирт и избыток диэтиламиноэтанола. Основание С. переводят обычными приемами в хлоргидрат. С. применяют при стенокардии, спастич. колитах, печеночной колике, язвенной болезни и др.

Лит.: Либерман С., Фармакология и токсикология, 1950, **13**, № 6, 18; Miescher K., Hoffmann K., Panizzon L., Helv. chim. acta, 1941, **24**, 458. *О. Ю. Магидсон.*

СПАРТЕИН (лупинидин), мол. в. 234,39 $C_{15}H_{26}N_2$ — алкалоид, выделенный впервые из растения Spartium Sooparium L. сем. бобовых (Leguminosae), позже был найден во многих растениях видов Cytisus, Lupinnus и др. Известен оптич. антипод С. — алкалоид *пахикарпин.*

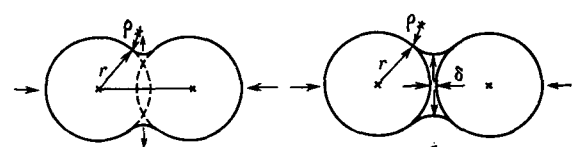


С. — бесцветная, маслянистая, быстро темнеющая на воздухе жидкость; т. кип. 188°/18 *мм* и 135°/1 *мм*; $[\alpha]_D = -5{,}4°$ (без растворителя), 16,42 (спирт); имеет горький вкус; плохо растворим в воде (1 : 328 при 22°), хорошо — в спирте, эфире и хлороформе; образует соли с одним или двумя эквивалентами к-т: моноиодгидрат, т. пл. 235°; дииодгидрат, т. пл. 258°; монопикрат, т. пл. 97°; дипикрат, т. пл. 208°; перхлорат, т. пл. 173°; иодметилат, т. пл. 240° (с разл.).

С. обладает 4 асимметрич. атомами: $C_{(6)}$, $C_{(7)}$, $C_{(9)}$ и $C_{(11)}$, но т. к. конфигурации у $C_{(7)}$ и $C_{(9)}$ зависимы благодаря метиленовому мостику $C_{(8)}$ (из-за возможности симметрии молекулы), то может быть только 6 оптически активных форм и лишь 3 возможных диастеромерных рацемич. форм. Из растений выделено 4 оптически активных изомера: l-С. d-С. (пахикарпин), l-α-изоспартеин (генистеин) и l-β-изоспартеин (пузиллин, спарталупин). Строение С. подтверждено многочисленными синтезами, в частности из α-пиридилуксусного эфира и иодистого метилена (с последующим гидрированием, циклизацией и восстановлением диамида). Известны многие алкалоиды, имеющие углеродный скелет С. (афиллин, лупанин, анагирин, термопсин, оксилупанин и др.). С. является ганглиоблокирующим препаратом, он менее активен, чем пахикарпин.

Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955; Boit H. G., Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1961. *А. Е. Васильев.*

СПЕКАНИЕ (окислов и силикатов) — упрочнение и уплотнение с усадкой порошкообразных веществ при их обжиге. С. в широком понятии — физико-химич. процессы, к-рые включают, кроме того, рост зерен или рекристаллизацию, минералообразование, перекристаллизацию через жидкую фазу, частичное плавление и др. Эти процессы придают продуктам обжига прочность, плотность, постоянство объема, химич. стойкость, высокие электрич. свойства и др. О степени С. судят по прочности, величине объемного веса, пористости, водопоглощению. При полном С. пористость материала равняется нулю, а его объемный вес и плотность равны друг другу. При условном полном С. прекращается усадка, но могут сохраняться замкнутые поры (фарфор). Частичное С. характеризуется наличием одновременно замкнутых и открытых пор в разных соотношениях (фаянс, огнеупоры массового назначения). В чистых однофазных материалах С. осуществляется обычно в твердой фазе. Заполнение пор при С., сближение центров зерен и усадка при твердофазном С. (см. рис., фиг. *а*) происходят благодаря



Спекание двух монокристаллических сфер радиуса с образованием шейки: *а* — в твердом состоянии; *б* — в присутствии жидкой фазы. Стрелки указывают сближение сфер (усадку) и направление перемещения вещества в пространство пор; ρ — радиус кривизны шеек; δ — толщина жидкостной прослойки.

перемещению вещества из зон контактов зерен в пространство пор с образованием шейки между зернами. В материалах массового назначения С. начинается в твердом состоянии, а с момента появления расплава идет в присутствии жидкой фазы, могущей значительно ускорить С.

По теории Б. Я. Пинеса, при твердофазовом С. перемещение вещества в поры и сближение зерен, что необходимо для уплотнения, являются результатом *самодиффузии* ионов по объему и поверхности зерен из

зоны их контактов в направлении пор под влиянием капиллярных сил. Возникающие вакансии диффундируют в противоположном направлении и погашаются на границах и у дефектов кристаллов. По другой теории, твердое вещество перераспределяется вязким (Я. И. Френкель) или пластич. течением также в результате объемной самодиффузии и под действием сил поверхностного натяжения (Кларк, Кеннон и Уайт, Маккензи и Шуттлеворт, Кингери и др.). По существу обе теории относятся к одному и тому же явлению объемной деформации частиц путем поверхностной (на ранней стадии С. и объемной) самодиффузии ионов и вакансий под влиянием поверхностного натяжения, стремящегося сократить свободные поверхности частиц (пор).

Уменьшение радиуса зерен исходного порошкообразного материала значительно ускоряет объемную диффузию и усадку в соответствии с оправдывающимися на практике соотношениями (Пинес, Кобл):

$$\Delta l/l_0 = \sqrt{Kt/r^3},\ \Delta l/l_0 = (K/r^3)^{2/5} t^{2/5}$$

где l_0 — длина образца, Δl — уменьшение длины, t — время, K — постоянная, r — радиус зерен.

Повышение темп-ры спекающихся твердых фаз, наличие в решетках последних большого числа дефектов ускоряют диффузию, а следовательно, и С. Газовая фаза также может в отдельных случаях влиять на С. Процесс С. вещества сильно ускоряется с ростом внешнего давления. При образовании твердых р-ров С. ускоряется, если валентность катиона добавки выше валентности катиона спекаемого окисла, а отношение ионных радиусов первого ко второму больше единицы. В присутствии жидкой фазы интенсивность С. определяется описанными свойствами твердых фаз, взаимодействием последних с жидкой фазой и в большой степени свойствами жидкой фазы. Действие жидкой фазы на С. заключается в стягивании зерен друг к другу капиллярными силами жидких шеек (см. рис., фиг. *б*), в перекристаллизации, т. е. растворении особенно мелких и дефектных кристаллов и зон контактов зерен с выделением более совершенных кристаллов в порах, где растворимость меньше, и в росте кристаллов. Главнейшим фактором, благоприятствующим С. с участием жидкой фазы, является наличие в расплаве большого числа групп, соответствующих до известной степени строению спекаемой твердой фазы. Строение же расплава определяется (и на этой основе м. б. регулируемо для ускорения С.) его составом, а следовательно, энергией взаимодействия катионов с анионами кислорода. Благоприятными для С. являются также низкая вязкость жидкости, хорошая смачиваемость твердых фаз, достаточно большое поверхностное натяжение на границе растворяющейся твердой фазы и расплава и малое — на границе жидкость — газ. Движущей силой как твердофазового, так и жидкостного С. является избыточная поверхностная энергия системы, проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящемся сократить свободные поверхности.

Лит.: Труды 2 совещания по огнеупорным материалам, М.—Л., 1941, с. 101; Бережной А. С., Огнеупоры, 1948, № 6, 256; Куколев Г. В., Ж. Всес. хим. о-ва, 1960, 5, № 2, 134; Будников П. П., Блюмен Л. М., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1949, вып. 16, № 2, 73; Пинес Б. Я., Ж. Всес. хим. о-ва, 1960, 5, № 2, 173; Усп. физ. наук, 1954, 52, вып. 4, 501; Френкель Я. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1946, 16, вып. 1, 29, 39; Будников П. П., Гинстлинг А. М., Реакции в смесях твердых веществ, М., 1961, с. 69; Процессы керамического производства, пер. с англ., под ред. П. П. Будникова, М., 1960, с. 150, 163; Черепанов А. М., Тресвятский С. Г., Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов, 2 изд., М., 1964.

Г. В. Куколев.

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ — см. *Поглощение света.*

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ (атомный эмиссионный) — метод, основанный на изучении спектра паров исследуемого вещества. Наличие в спектре характерных линий, присущих атомам данного элемента, свидетельствует о присутствии этого элемента в анализируемом объекте (качественный анализ). Интенсивность линий спектров элементов служит мерой концентрации последних (количественный анализ).

Метод широко применяют в научных исследованиях, с его помощью были открыты новые химич. элементы, определен состав небесных тел, состав ряда археологич. объектов и др. Вместе с тем С. а. является важнейшим аналитич. методом при изучении природных и промышленных материалов. Главные области практич. применения С. а.: разведка руд и минералов; контроль процессов обогащения; контроль плавки металлов и состава продукции металлургич. произ-в; проверка состава особо чистых и атомных материалов; контроль химич. состава сырья и полуфабрикатов во всех отраслях пром-сти; анализ почв, контроль чистоты газов и состава их смесей. Основные достоинства метода С. а.: большая скорость, высокая чувствительность и малая погрешность определений; малое количество вещества, требуемое для выполнения анализа; возможность автоматизации процесса анализа.

Испарение вещества пробы и возбуждение свечения его паров производят специальными приборами—источниками света для спектрального анализа. Наибольшее распространение имеют электрич. источники — генераторы дуги и искры (рис. 1 и 2). При С. а. р-ров часто применяют также различные пламена. При анализе газов пользуются газоразрядными трубками, питаемыми высокочастотными генераторами.

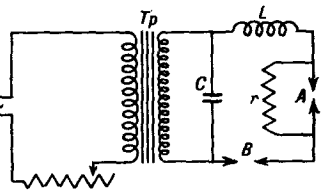


Рис. 1. Упрощенная схема управляемой конденсированной высоковольтной искры (генератор ИГ-3): T_p — высоковольтный трансформатор на 15000 *в*; C — конденсатор 0,01— 0,02 *мкф*; L — переменная индуктивность; A — аналитический промежуток; r — блокирующее многоомное сопротивление; B — постоянный вспомогательный промежуток с вольфрамовыми электродами.

Анализ веществ, проводящих электрич. ток, обычно выполняют, включая образцы этого вещества (цилиндрич. или дисковые) в качестве одного или обоих электродов дуги или искры. В первом случае вторым электродом служит стержень из графита, меди, алюминия или иного металла. Анализ непроводящих веществ, как правило, выполняют одним из следующих способов: а) помещают порошок анализируемого вещества в кратер угольного электрода; б) продувают порошок пробы через пламя дуги (рис. 3); в) растворяют пробу, а затем анализируют раствор.

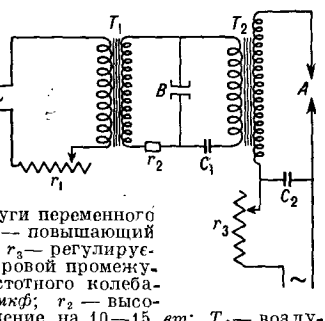


Рис. 2. Упрощенная схема дуги переменного тока (генератор ДГ-2): T_1— повышающий трансформатор на 3000 *в*; r_1 и r_3— регулируемые сопротивления; B — искровой промежуток; C_1— емкость высокочастотного колебательного контура ≈0,001 *мкф*; r_2 — высокоомное ($2 \cdot 10^6$ *ом*) сопротивление на 10—15 *вт*; T_2— воздушный трансформатор с коэффициентом трансформации ≈ 10; A — аналитический промежуток; C_2— блокирующая емкость≈ 0,5—1 *мкф*.

Для разложения излучения паров пробы в спектр и регистрации спектральных линий служат спектральные аппараты — визуальные, фотографич. и фотоэлект-

рич. Широкое распространение имеют визуальные приборы — стилоскопы и стилометры. Стилоскопы (рис. 4) служат гл. обр. для сортировки металла по маркам. Стилоскоп снабжен окуляром, перемещающимся вдоль спектра. Рассматривая спектр анализируемого объекта в окуляр, устанавливают наличие аналитич. линий, присущих атомам определенного легирующего элемента. Если в спектре имеются эти линии, то проба содержит данный элемент. Сопоставляя на глаз интенсивность аналитич. линий с интенсивностью линий сравнения, принадлежащих спектру основного вещества пробы, можно оценить концентрацию легирующего элемента.

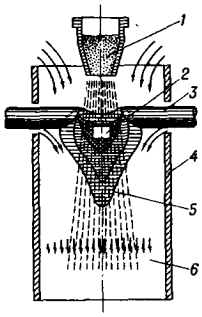


Рис. 3. Схема продувки: *1* — порошковая проба руды; *2* — рабочая зона пламени; *3* — обдуваемые электроды дуги; *4* — разрядная камера; *5* — пламя дуги; *6* — поток воздуха.

Аналогично устанавливают наличие и концентрацию остальных легирующих элементов в пробе. Точность подобных оценок вполне достаточна для определения марки металла. Основанием для этих оценок служат результаты предварительных наблюдений, выполненных над спектрами эталонных образцов металла, химич. состав к-рых точно установлен специальными анализами.

Стилоскопы применяют для сортировки сталей, латуней, бронз, алюминиевых, магниевых и др. сплавов в прутках, листах, чушках. Стилоскопами определяют также марки металла, из к-рого изготовлены детали узлов и машин, без их разборки и повреждения. Специальные малогабаритные облегченные стилоскопы служат для сортировки металлич. лома. Это позволяет эффективно использовать вторичный металл, содержащий ценные легирующие присадки.

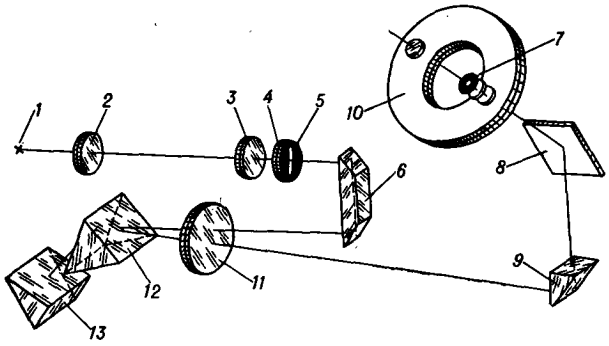


Рис. 4. Схема стилоскопа: *1* — источник света; *2*, *3* и *4* — осветительная система; *5* — щель постоянной ширины; *6* — трапециевидная призма; *7* — окуляр; *8* — зеркало; *9* — призма; *10* — фотометрический клин; *11* — объектив; *12* — неподвижная диспергирующая призма; *13* — поворачивающаяся диспергирующая призма с посеребренной гранью.

Визуальными приборами, снабженными фотометрич. устройством, можно измерять относительную интенсивность спектральных линий. Приборы такого типа — стилометры (рис. 5) — чаще всего служат для экспресс-анализов, выполняемых по ходу плавки черных и цветных металлов, а также для анализа шлаков. Относительная погрешность определений на стилометре 5%. Продолжительность анализа одной пробы на один элемент 2—3 мин. Приблизительно столько же времени продолжается подготовка металлич. пробы к анализу. Область концентрации определяемых элементов, наиболее благоприятная для визуального метода, обычно составляет от десятых долей процента до десятков процентов.

Наибольшее распространение имеют методы С. а., основанные на фотографич. регистрации спектров с помощью спектрографов для видимой, УФ- и вакуумной УФ-областей. Первые пригодны для получения спектрограмм (фотографий спектров) в области длин волн не короче 4000 Å, вторые — не короче 2000 Å, третьи — для регистрации еще более коротковолновой части спектра. В геологич. службе, металлургии, машиностроении, приборостроении и т. д. используются гл. обр. спектрографы для УФ-области (рис. 6).

Спектральные аппараты различаются не только по регистрируемой ими области спектра, но и по светосиле и дисперсии. Большая светосила прибора позволяет регистрировать слабое излучение. В спектре, снятом на приборе с большой дисперсией, разделяются спектральные линии с близкими длинами волн. Это особенно существенно при анализе веществ, спектр к-рых богат линиями. Кроме того, приборы большой дисперсии лучше выделяют спектральные линии над фоном сплошного спектра, всегда присутствующим в излучении источников света. Использование таких приборов позволяет повысить чувствительность определения малых концентраций элементов. Спектрограмму пробы обычно фотометрируют, пользуясь микрофотометром (рис. 7); в результате получают значения почернений аналитич. линий определяемых элементов и линий сравнения. Разность почернений ΔS пары линий, из к-рых одна принадлежит спектру определяемого элемента, а вторая спектру основы пробы, служит мерой относительной интенсивности этих двух линий. Относительная интенсивность, в свою

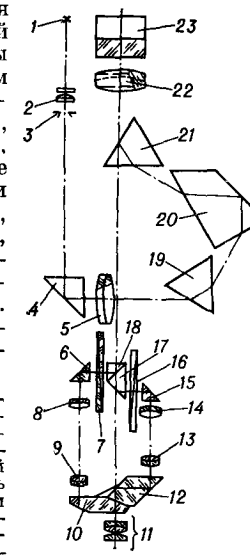


Рис. 5. Схема стилометра: *1* — источник света; *2* — конденсор; *3* — щель; *4* — поворотная призма; *5* — объектив коллиматора; *6* — поворотная призма; *7* — фотометрический клин (через к-рый проходит часть спектра, отраженного от полоски серебра); *11* — окуляр, в поле зрения к-рого фокусируются оба участка спектра посредством оборачивающих систем *8*, *9*, *13* и *14*; *10* и *12* — призмы, сводящие оба пучка на ось окуляра; *15* — поворотная призма; *16* — фотометрический клин; *17* — призма, на грани к-рой имеется полоска обращающего серебряного слоя; *18* — призма, на грани к-рой изображается спектр при помощи объектива *22* — зрительной трубы; *19*, *20* и *21* — диспергирующие призмы; *23* — поворотная призма.

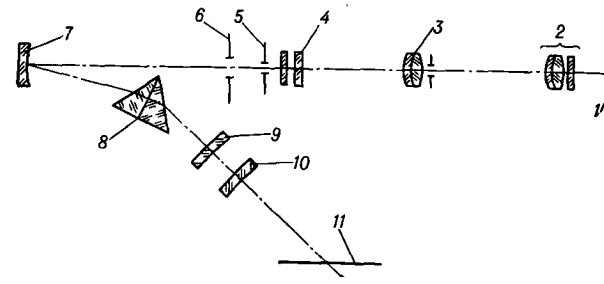


Рис. 6. Схема спектрографа ИСП-28: *1* — источник света; *2*, *3* и *4* — трехлинзовый конденсор; *5* — щель; *6* — диафрагма; *7* — зеркальный объектив коллиматора; *8* — диспергирующая призма; *9* и *10* — линзы объектива камеры; *11* — плоскость спектра.

очередь, есть функция концентрации c данного элемента в пробе. Связь между ΔS и c находят, фотометрируя линии спектров эталонных образцов, в к-рых

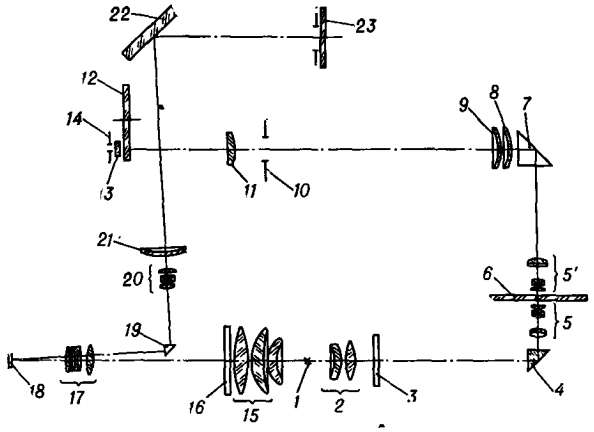


Рис. 7. Схема микрофотометра: *1* — лампа; *2* — конденсор; *3* — осветительная щель; *4* — прямоугольная призма; *5* — нижний микрообъектив, проектирующий щель *3* на фотопластинку *6*; *5'* — верхний фотообъектив; *7* — призма; *8* и *9* — линзы, проектирующие освещенный участок спектрограммы на наблюдательный экран, имеющий прямоугольный вырез. Свет проходит вырез, щель *10*, линзу *11*, круговой серый клин *12*, серый фильтр *13* и попадает на фотоэлемент *14*. В левом плече схемы свет лампы *1* проходит конденсор *15*, освещает шкалу *16*, находящуюся в фокусе объектива *17*, отражается от зеркала гальванометра *18*, отклоняется призмой *19*, дает изображение шкалы *16* перед объективом *20*. Это изображение проектируется в увеличенном виде объективом *20*, линзой *21* и зеркалом *22* на матовый экран *23*.

элемент, подлежащий определению, содержится в различных и притом точно известных концентрациях.

Имеется множество вариантов фотографич. метода С. а., приспособленных к особенностям самых разнообразных аналитич. задач. Анализ пробы на неск. элементов фотографич. методом занимает приблизительно 15 мин. Относительная погрешность определений весьма существенно зависит от конкретных условий, в общем ее можно оценить в 1,5—3%. Фотографич. методами С. а. можно определять элементы в концентрациях до десятков процентов. Нижняя граница, характеризующая чувствительность С. а., составляет 10^{-5}—10^{-8}% (при использовании специальных химич. и физич. приемов обогащения). В благоприятных случаях методы обогащения позволяют повысить чувствительность спектрального анализа в сотни раз.

Для контроля произ-ва однотипной продукции применяют фотоэлектрич. методы С. а., обладающие высокой точностью и большой скоростью измерения интенсивности спектральных линий в широких диапазонах значений интенсивности и длин волн. Погрешности фотометрирования линий не превосходят 0,3—0,5%. Относительную интенсивность аналитич. линий десятков элементов можно измерить за 30—60 сек. Такой прибор выдает первичную информацию об интенсивности спектральных линий в виде электрич. сигналов. Разработана аппаратура, автоматически преобразующая сигналы в сведения о результатах анализа. Эти данные поступают на вход электрич. пишущих и перфорирующих машин, а также устройств, служащих для передачи информации на расстояние (телетайп, световое табло). Применение фотоэлектрич. спектральных приборов в качестве датчиков открывает новые возможности в технике управления процессом произ-ва.

Высокая точность и большая скорость самого процесса анализа реализуются в полной мере только при наличии тщательно разработанных методик анализа и надлежащей организации всех вспомогательных операций: отбора пробы, ее транспортировки, подготовки пробы к анализу, подачи ее в спектральную установку, обработки и передачи результатов анализа.

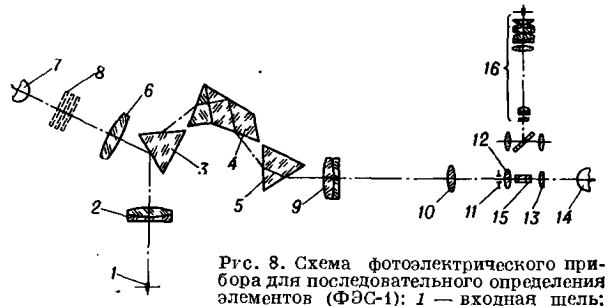


Рис. 8. Схема фотоэлектрического прибора для последовательного определения элементов (ФЭС-1): *1* — входная щель; *2* — объектив коллиматора; *3*, *4* и *5* — диспергирующие призмы; *6* — линза, направляющая свет на фотоэлемент *7* в канале сравнения; *8* — сменные серые фильтры; *9* и *10* — двухлинзовый объектив, фокусирующий спектр на выходную щель *11*; *12* и *13* — линзовая система, направляющая свет на фотоэлемент *14*; *15* — поворотное зеркало, направляющее свет в наблюдательный микроскоп *16*.

Общее время от начала отбора пробы до сообщения результатов анализа равно 3—5 мин.

Имеются различные типы фотоэлектрич. спектральных установок, одноканальных (рис. 8) и многоканальных (рис. 9). В практике металлургич. произ-ва

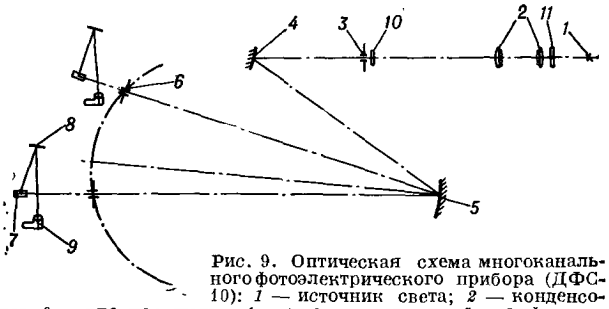


Рис. 9. Оптическая схема многоканального фотоэлектрического прибора (ДФС-10): *1* — источник света; *2* — конденсоры; *3* — входная щель; *4* — плоское зеркало; *5* — дифракционная решетка; *6* — выходная щель; *7* и *8* — проектирующая система; *9* — фотоэлемент; *10* — линза конденсорной насадки; *11* — защитная кварцевая пластинка.

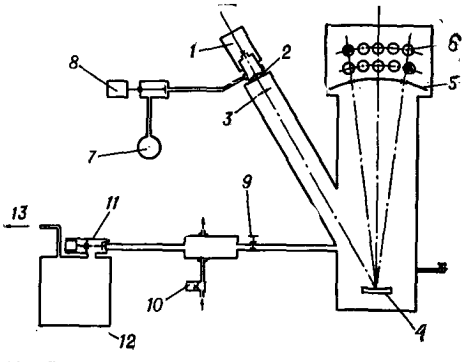


Рис. 10. Схема вакуумного фотоэлектрического прибора (ДФС-31): *1* — камера со штативом; *2* — осветительная линза; *3* — входная щель; *4* — дифракционная решетка; *5* — фокальная поверхность с выходными щелями; *6* — фотоумножители; *7* — баллон с аргоном; *8* — электромагнитный клапан; *9* — вентиль; *10* — гидроконтакт полупроводниковой ловушки; *11* — электромагнитный клапан; *12* — насос; *13* — выхлоп насоса.

широко используют многоканальные приборы со спектральным диапазоном от 2200 Å до 5500 Å. Для определения углерода, фосфора, серы, мышьяка и

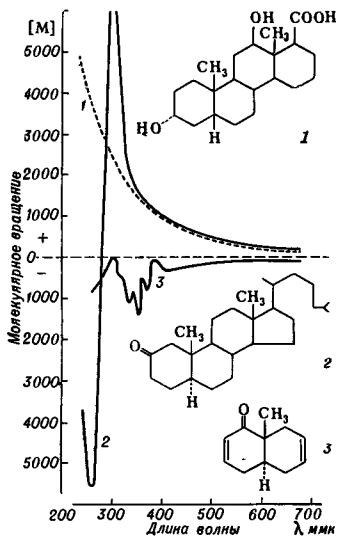
нек-рых других элементов по чувствительным линиям в далекой ультрафиолетовой части спектра служат вакуумные фотоэлектрич. установки со спектральным диапазоном 1600—3300 Å (рис. 10). Имеются также приборы с рабочим диапазоном 800—1500 Å, они особенно пригодны для определения концентрации газов.

Быстрота анализа на фотоэлектрич. установках позволяет в ряде случаев ускорить самый процесс произ-ва. Известны примеры увеличения выпуска продукции на металлургич. заводах на неск. процентов благодаря введению фотоэлектрич. методов С. а. Повышенная точность результатов позволяет вносить в плавки металлов лишь минимальные допускаемые технич. условиями количества дорогостоящих легирующих добавок.

Лит.: Свентицкий Н. С., Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа, М., 1961; Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. 1—2, М.—Л., 1951; Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов, М.—Л., 1948; Зайдель А. Н. [и др.], Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов, Л.—М., 1960; Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я., Спектральный анализ газовых смесей, 2 изд., М., 1963; Зайдель А. Н., Основы спектрального анализа, М., 1965; Бабушкин А. А. [и др.], Методы спектрального анализа, М., 1962.

С. М. Райский.

СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИЯ — физико-химич. метод исследования, основанный на изучении зависимости между длиной волны и величиной вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами. Графически такого рода зависимость изображается кривыми дисперсии оптич. вращения (ДВ). Последние могут быть нормальными (монотонно поднимающимися или опускающимися, соединение *1*, кривая *1*) и аномальными — с максимумами, минимумами или точками перегиба (соединения *2* и *3*, кривые *2* и *3* соответственно). Вещества, имеющие близкие или даже совпадающие величины вращения при D-линии натрия (589 *ммк*), могут обладать совершенно различной дисперсией вращения. Вместо числа (величины вращения при одной длине волны, обычно при D-линии натрия), служащего характеристикой оптически активного вещества в обычной (монохроматической) поляриметрии, С. дает возможность получить кривую. Общий вид кривой зависит прежде всего от природы оптически активного в-ва и мало изменяется под влиянием условий измерения (растворителя, темп-ры, концентрации). Таким образом, пользуясь С., можно получить новую спектральную характеристику в-ва, дополняя другие виды спектров. Наибольшую информацию о строении изучаемого в-ва можно получить из аномальных кривых ДВ. Аномальный ход таких кривых чаще всего связан с наличием эффекта Коттона, выражающегося в виде четкого максимума или минимума (см. кривую *2*), с одновременным проявлением циркулярного дихроизма — неравенства поглощения для правой и левой циркулярно поляризованной волны. Эффект Коттона, в свою очередь, связан с наличием оптически активных полос поглощения, располагающихся у большинства веществ в УФ-области спектра. Сравнение кривых ДВ с УФ-спектрами поглощения позволяет определить, какие группировки в молекуле вносят решающий «вклад» в оптич. вращение и, следовательно, находятся близко от центра асимметрии.



С. наиболее разработана для стероидных и тритерпеновых кетонов, дающих характерные кривые ДВ с аномалиями в области 250—350 *ммк*. Здесь установлены закономерности, связывающие такие кривые с химич. строением, конфигурацией и конформацией. Многие важные оптически активные соединения (аминокислоты, оксикислоты, терпеновые спирты, сахара) имеют в доступной для современных приборов области нехарактерные, нормальные («плавные») кривые ДВ. В этих случаях перед спектрополяриметрич. исследованием изучаемые вещества превращают в их производные, имеющие оптически активную полосу поглощения в близкой УФ-области и, следовательно, проявляющие эффект Коттона. Этим приемом впервые воспользовался Л. А. Чугаев в 1909—13, превращавший терпеновые спирты с их плавными кривыми ДВ в ксантогеновые производные, имеющие аномальные кривые ДВ. Большое значение С. приобрела при исследовании белков и полипептидов, где, пользуясь этим методом, можно, напр., судить о тонких изменениях (по-видимому, конформационного характера), происходящих в процессе денатурации белка. С уменьшением длины волны численная величина вращения обычно сильно возрастает, что делает С. удобной для решения аналитич. задач.

Для изучения кривых ДВ применяют приборы, наз. спектрополяриметрами и представляющие собой сочетание высококачественного поляриметра с монохроматором. Поскольку наиболее важным является изучение кривых ДВ в УФ-области спектра, вместо визуального отсчета в современных приборах применяется фотоэлектрический.

Лит.: Джерасси К., Дисперсия оптического вращения, пер. с англ., М., 1962; Клайн В., Усп. химии, 1962, 31, вып. 3, 385; Юфит С. С., Кучеров В. Ф., там же, 1962, 31, вып. 4, 474; Потапов В. М., Вестн. МГУ. Сер. 2, 1963, № 4, 3.

В. М. Потапов.

СПЕКТРОСКОПИЯ — учение о спектрах электромагнитного излучения, испускаемого, поглощаемого и рассеиваемого веществом. По диапазонам длин волн (λ) электромагнитного излучения различают: *радиоспектроскопию* ($\lambda > 1$ *мм*), оптическую С. (1 *мм* $> \lambda >$ 100Å), рентгеновскую С. (100Å $> \lambda >$ 0,1Å) (см. *Рентгеновские лучи*, *Рентгеноспектральный анализ*) и гамму-спектроскопию ($\lambda <$ 0,1Å) (см. *Гамма-лучи*, *Ядро атомное*). В оптическую С. (к-рую часто называют просто С.) входит С. видимого излучения (7600Å $> \lambda >$ 4000Å), *инфракрасная спектроскопия* (ИКС, $\lambda >$ 7600Å) и *ультрафиолетовая спектроскопия* (УФС, $\lambda <$ 4000 Å); к оптической С. относится также изучение спектров *комбинационного рассеяния света*, обычно исследуемых в видимой области. Возникновение оптич. спектров связано со строением атомов и молекул, а методы С. относятся к основным физич. методам изучения этого строения; на С. основаны *Спектральный анализ*, *Спектрофотометрия* и *Люминесцентный анализ*.

Лит. см. при соответствующих статьях.

М. Я. Ельяшевич.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ — раздел оптики, в к-ром исследуется зависимость интенсивности (или энергии) испускания, поглощения, отражения, рассеяния или иного преобразования света (излучаемого веществом или падающего на него) от длины волны. Различают спектрофотометрию в УФ-, видимой и ИК-областях спектра. С. широко применяется: а) для установления связи между спектрами поглощения различных (жидких, твердых, газообразных) веществ и их

химич. строением и составом; б) для количественного определения различных веществ. В последнем случае используют или непосредственное поглощение света р-ром определяемого вещества, напр. при анализе красителей, различных нефтяных фракций, нек-рых неорганич. веществ и т. д., или, чаще, определяемый компонент предварительно переводят химич. реакцией в соединение, имеющее характерный спектр поглощения.

Аналитич. абсорбционная С. основана на законе Бугера — Ламберта — Бера (см. *Поглощение света*) и применяется обычно для анализа примесей ($10-1\cdot10^{-7}$ %) в р-рах, минералах и т. д. Открываемый минимум вещества m можно рассчитать из ур-ния:

$$m=\frac{D\cdot S}{\varepsilon_\lambda}nA\cdot10^3\ (мкг) \qquad (1)$$

где D — оптич. плотность р-ра, S — эффективное сечение кюветы в *см*^{2}, ε_λ — молярный коэфф. погашения, n — число атомов элемента, входящих в молекулу соединения, поглощающего свет, A — ат. вес определяемого элемента. Снижение определяемого минимума можно достичь за счет: а) наименьшего значения оптич. плотности; б) увеличения значения молярного коэфф. погашения (на основе квантовой теории рассчитано, что не м. б. вещества с $\varepsilon>15\cdot10^4-20\cdot10^4$); в) уменьшения эффективного сечения кюветы (уменьшения конечного объема). При прочих оптимальных условиях применение микрокювет (ультрамикроспектрофотометрия), эффективное сечение к-рых на 1—3 порядка меньше, чем у обычных кювет, позволяет снизить открываемый минимум (m) до $10^{-9}-10^{-11}$ *г*.

Пользуясь *дифференциальным спектрофотометрическим методом* и методом спектрофотометрич. титрования, можно анализировать сплавы, минералы и т. д. на содержание основных компонентов с точностью 0,1—0,5%. Спектрофотометрич. методы анализа имеют след. достоинства: 1. Возможность работать в узкой области максимального светопоглощения $\lambda_{макс.}$, что значительно увеличивает чувствительность и точность определения. Напр., молярный коэфф. погашения р-ра хромата калия при 420 *ммк* равен $\varepsilon_1=610$, а при $\lambda_{макс.}=370$ *ммк* $\varepsilon_2=4812$, т. е. чувствительность определения одной и той же концентрации р-ра хромата калия при 370 *ммк* примерно в 8 раз выше, чем при 420 *ммк*. 2. При спектрофотометрич. определениях используется поглощение монохроматич. света, в результате чего зависимость поглощения света от концентрации является более прямолинейной. 3. Спектрофотометрич. методы применимы как для анализа одного вещества, так и для анализа систем, содержащих несколько компонентов.

Спектрофотометрич. анализ одного компонента проводится при выбранной длине волны либо одним из способов, описанных в фотоколориметрии, или по молярному коэфф. погашения ε_λ. В последнем случае, измерив оптич. плотность р-ра, по известным значениям ε_λ и l (толщина поглощающего слоя в *см*), рассчитывают концентрацию вещества (c): $c=D/\varepsilon_\lambda l$.

При анализе смеси веществ исходят из того, что оптич. плотность любой смеси, содержащей ограниченное число окрашенных компонентов, не взаимодействующих химически друг с другом, равна сумме оптич. плотностей компонентов смеси при той же длине волны. Если система содержит n окрашенных веществ, то проводят n независимых измерений оптич. плотности при n различных длинах волн $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ и составляют систему ур-ний:

$$D_{\lambda_1}=\varepsilon_{1\lambda_1}c_1l+\varepsilon_{2\lambda_1}c_2l+\ldots+\varepsilon_{n\lambda_1}c_nl$$
$$D_{\lambda_2}=\varepsilon_{1\lambda_2}c_1l+\varepsilon_{2\lambda_2}c_2l+\ldots+\varepsilon_{n\lambda_2}c_nl$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$D_{\lambda_n}=\varepsilon_{1\lambda_n}c_1l+\varepsilon_{2\lambda_n}c_2l+\ldots+\varepsilon_{n\lambda_n}c_nl$$

Решая эту систему из n линейных уравнений, находят значения $c_1, c_2, c_3, \ldots, c_n$.

Для измерения светопоглощения (светопропускания) жидких и твердых веществ в УФ-области служит нерегистрирующий фотоэлектрич. кварцевый спектрофотометр СФ-4; в видимой области — спектрофотометры СФ-4, СФ-5 и регистрирующие спектрофотометры СФ-10 и СФ-2М; пользуясь последними, можно также снимать спектры отражения твердых веществ. На приборах СФ-10 и СФ-2М результаты измерений автоматически записываются в виде спектральной кривой на специальном бланке. Для исследования в ИК-области применяют четыре типа отечественных серийных инфракрасных спектрофотометров: ИКС-11, ИКС-12, ИКС-6, ИКС-14. Первые три являются однолучевыми системами, четвертый — двухлучевой, автоматически записывающий процентное пропускание образца.

Лит.: Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, М.—Л., 1951; Синякова С. Н., Иванов Н. П., Ж. аналит. химии, 1952, 7, вып. 6, 349; Шишловский А. А., Прикладная физическая оптика, М., 1961; The encyclopedia of spectroscopy, ed. G. L. Clark, N. Y.—L., 1960; Chilton J. M., Analyt. Chem., 1953, 25, № 8; 1274; Mukhedkar A. J., Deshpande N. V., там же, 1963, 35, № 1, 47; Mellon M. G., Boltz D. F., там же, 1962, 34, № 5, 232; Лизогуб А. П., Спектральный анализ в органической химии, Киев, 1964; Кесслер И., Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, пер. с нем., М., 1964.

И. П. Калинкин.

СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ — см. *Спектрофотометрия.*

СПЕКТРЫ АТОМНЫЕ — см. *Атомные спектры.*

СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ — см. *Молекулярные спектры.*

СПЕРМАЦЕТ — см. *Воски.*

СПЕРМИДИН [N-(3-аминопропил)-тетраметилендиамин] $NH_2(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$, мол. в. 145,25 — бесцветное вещество, легко расплывающееся на воздухе, т. кип. 128—130°/14 *мм*; легко растворим в воде, спирте, эфире; дает фиолетовую окраску с нитропруссидом Na и ацетальдегидом в р-ре Na_2CO_3. С. — сравнительно сильное основание, образует трихлоргидрат, фосфат, т. пл. 207—209° (из водного спирта) и пикрат, т. пл. 210—212° (с разл.). Обладая основными свойствами, С. легко образует комплексы с кислотными группами *нуклеиновых кислот* и *нуклеопротеидов*.

С. содержится в животных и растительных тканях и микроорганизмах, где образуется синтезом из *путресцина* и *метионина*. Особенно большие количества С. содержатся в рибосомах бактерий. Возможно, что роль С., содержащегося в рибосомах, состоит в том, что он наряду с ионами Mg^{2+} связывает рибонуклеопротеидные частицы с относительно небольшим мол. весом в высокополимерные агрегаты, осуществляющие белковый синтез. С. может быть выделен из биологич. материала путем хроматографии на анионите и количественно определен в виде 2,4-динитрофенильного производного. С. может быть получен действием избытка жидкого аммиака на 4-амино-1-(3-бромпропиламино)-бутан.

Лит.: Горкин В. З., Усп. биол. химии, 1962, 4, 157; Guggenheim M., Die biogenen Amine, 4 Aufl., B., 1951.

В. Б. Спиричев.

СПЕРМИН [N, N′-бис-(3-аминопропил)-тетраметилендиамин] $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4\cdot NH(CH_2)_3NH_2$, мол. в. 202,35 — бесцветные игольчатые кристаллы, на воздухе быстро растекаются, т. пл. 55—60°, т. кип. 150°/5 *мм*; хорошо растворим в воде, низших спиртах, хлороформе, очень плохо — в эфире, бензоле и лигроине; устойчив к действию кислот и щелочей. С. является сравнительно сильным основанием, образует тетрахлоргидрат, т. пл. 310—311° (с разл.); тетрапикрат, т. пл. 246—247° (с разл.); с $CuCO_3$ С. дает фиолетовую окраску при кипячении.

Подобно *спермидину*, С. синтезируется в животных тканях из *путресцина* и активного *метионина*. Синтетически С. может быть получен след. образом:

$$H_2N(CH_2)_4NH_2+2C_6H_5O(CH_2)_3Br\longrightarrow\ldots\longrightarrow$$
$$\longrightarrow[\text{ряд промежуточных продуктов}]\ldots\longrightarrow C.$$

С. может быть получен также присоединением акрилонитрила к путресцину и каталитич. восстановлением образующегося 1,4-бис-(2-цианоэтиламино)-бутана. С. относится к биогенным полиаминам; присутствует во многих животных тканях (в сперме человека 260 *мг* на 100 *г* ткани, в поджелудочной железе 25—30 *мг*, в мышце 12 *мг*).

С. обладает способностью снижать кровяное давление и вызывать замедление пульса; внутривенное введение малых доз С. (0,15 *ммоль/кг*) вызывает тяжелые некротич. поражения почечных канальцев.

Лит. см. при ст. *Спермидин.* *В. Б. Спиричев.*

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ — реагенты, к-рые при условиях выполнения реакции дают положительный результат только с одним в-вом, напр. с ионами только одного элемента. Т. обр., специфичность, в отличие от селективности, не имеет градаций; реагенты могут быть или специфичными или не быть таковыми.

Указанное определение специфичности было принято на аналитич. секции Международного химич. конгресса (Париж, 1937). Использование этого определения встречает известные трудности, т. к. отнесение реагента к тому или иному классу зависит от степени его изученности. При малой изученности реагент можно считать специфичным; после более глубокого изучения, когда выясняется, что к реакции способны и др. соединения, реагент переводится в категорию неспецифич. Поэтому-то и высказываются мнения, что С. р. вообще не существует.

В литературе термин «специфичность» иногда употребляется неправильно как эквивалент термина «селективность». Поэтому встречаются выражения «высокоспецифическая реакция», «малоспецифический реагент» и др. Специфическими являются некоторые ферментативные и другие биологические и биохимич. реакции. В аналитич. химии С. р. известны лишь в очень небольшом числе, напр. крахмал для обнаружения свободного иода. Известны многочисленные реагенты для идентификации тех или иных соединений или ионов того или иного элемента. При выполнении реакций окрашенные соединения могут давать многие элементы. Но именно какую-то определенную окраску дает только один элемент. Напр., при реакциях на железо Fe(III) с ферроцианидами, на никель с диметилглиоксимом, на свинец с родизонатом возникают характерные окраски, к-рые дают только названные элементы. *В. И. Кузнецов.*

СПИН — собственный момент количества движения элементарной частицы, связанный со специфич. внутренней степенью свободы частицы (в отличие от орбитального момента количества движения, обусловленного перемещением частицы в пространстве) (от англ. spin — вращение). Для сложной частицы или системы частиц (атомное ядро, атом, молекула и т. д.) также вводят понятие С., к-рый определяется как векторная сумма С. составляющих ее элементарных частиц, в этом случае его называют также суммарным, или полным, С.

Поскольку С. является моментом количества движения, он обладает общими свойствами квантово-механич. момента (см. *Квантовая механика*), и величина спинового момента определяется ф-лой $M=\hbar\sqrt{s(s+1)}$, где $\hbar = h/2\pi$, а h — *Планка постоянная*, s — спиновое квантовое число (к-рое обычно называют просто С.); число возможных значений проекции С. на произвольным образом ориентированную ось равно $2s+1$. Характерным отличием С. от орбитального момента количества движения является то, что С. может принимать полуцелые значения. Для большинства элементарных частиц, напр. электрона, протона, нейтрона, μ-мезона, С. является полуцелым и равен $s={}^1/_2$. Исключение составляют фотон ($s=1$), π- и К- мезоны ($s=0$). Существенно, что *гиромагнитное отношение* для спинового движения в 2 раза больше, чем для орбитального движения. Это подтверждается всей совокупностью экспериментальных данных, указывающих на равенство собственного магнитного момента электрона одному магнетону Бора (см. *Магнитные свойства*), тогда как при справедливости обычного гиромагнитного отношения он должен был бы равняться половине магнетона Бора. С.— сугубо квантовая величина, при переходе к классич. механике он обращается в нуль.

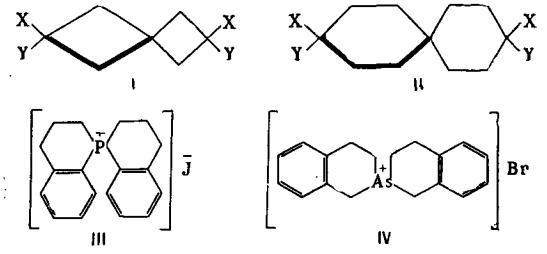
Гипотеза о С. была выдвинута Гаудсмитом и Уленбеком в 1925 до создания квантовой механики. Толчком к этому явилось открытие *Паули принципа.*

Существование С. было обосновано Дираком методами релятивистской квантовой механики. Дирак сформулировал волновое уравнение для электрона (1928), из к-рого наличие С. и все его свойства следовали автоматически. Прямое экспериментальное доказательство существования С. было получено в опытах Штерна и Герлаха. Пучок атомов, заведомо находящихся в состоянии с нулевым орбитальным моментом (H, Ag, щелочные металлы), пропускался через сильно неоднородное магнитное поле. Было зарегистрировано расщепление пучка на два. Величина расщепления соответствовала магнитному моменту, равному одному магнетону Бора, а факт двухкратного расщепления свидетельствовал о двух возможных ориентациях магнитного момента электрона. Открытие С. позволило объяснить целый ряд накопленных к тому времени экспериментальных фактов и, прежде всего, мультиплетность в *атомных спектрах.*

Понятие «С.» играет фундаментальную роль во всех квантово-механич. расчетах молекул (см. *Квантовая химия*). Энергия системы взаимодействующих частиц зависит от суммарного С. системы и в тех случаях, когда спиновые взаимодействия не учитываются (подробнее см. *Обменное взаимодействие*). Статистич. поведение системы частиц полностью определяется значением С. частицы: при целочисленном значении С. частицы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, при полуцелых значениях —статистике Ферми—Дирака (см. *Квантовая статистика*).

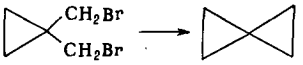
Лит.: Шпольский Э. В., Атомная физика, 3 изд., т. 2, М.—Л., 1951, гл. XV; Ельяшевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; Ван-дер-Варден В., Принцип запрета и спин, в сб.: Теоретическая физика 20 века, [пер. с англ.], М., 1962, с. 231; Кронигр Р., там же, с. 15. *И. Г. Каплан.*

СПИРАНЫ — ди- или полициклические соединения с одним общим атомом. Циклы С. обычно построены из одного вида атомов (гомоспираны) или двух и более видов (гетероспираны). У всех С. плоскости циклов взаимно-перпендикулярны и не имеют центра симметрии. Потому гомоспираны типа I и II, а также гетероспираны типа III и IV могут быть расщеплены на оптич. антиподы.

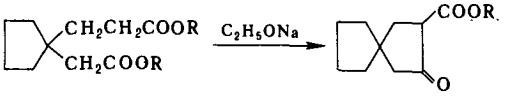


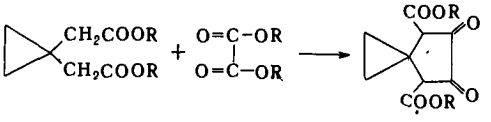
Важнейшие способы получения гомоспиранов основаны на циклизации *гемм*-двузамещенных циклич. соединений; при этом применяют обычные способы

внутримолекулярной циклизации, напр. по *Вюрца реакции*:

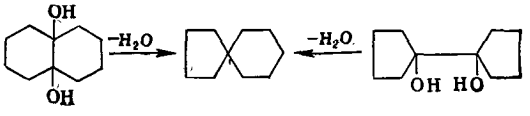


или внутримолекулярную и межмолекулярную конденсацию Дикмана (см. *Дикмана реакция*):

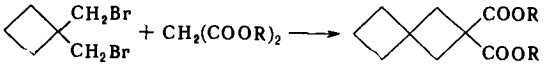




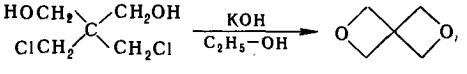
С. могут быть получены и пинаколиновой перегруппировкой других циклич. систем с сужением или расширением циклов, напр.:



Общим способом получения гомо-, а также нек-рых гетеро-С. является циклизация с малоновым эфиром, напр.:



Обычно же гетероспираны получают теми же способами, что и обычные гетероциклы, напр.:



В нек-рых случаях необходимы специальные методы.

По химич. свойствам С. мало отличаются от моноциклич. систем с тем же числом атомов в цикле, но, как правило, обладают меньшей устойчивостью.

Лит.: Richter V., The chemistry of carbon compounds, v. 2, 3 ed., N. Y., 1939. *А. Геворкян.*

СПИРТОВОЕ БРОЖЕНИЕ — см. *Брожение.*

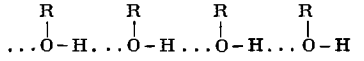
СПИРТЫ (алкоголи) — производные углеводородов, содержащие гидроксильную группу у насыщенного атома углерода (одноатомные С.). Известны также двухатомные (*гликоли*), трехатомные (*глицерины*) и *многоатомные спирты*. Различают С. алифатич., алициклич., ароматич., гетероциклич. рядов.

Соединения с ОН-группой при двойной С=С связи наз. *енолами*, а при углероде ароматич. кольца — *фенолами*.

В зависимости от характера углеродного атома, соединенного с ОН-группой, С. могут быть первичными ($-CH_2-OH$), вторичными ($>CH-OH$) и третичными ($\geqslant C-OH$).

Изомерия С. аналогична изомерии других монофункциональных производных углеводородов. Названия одноатомных С. обычно производят от названий радикалов: метиловый, пропиловый и т. д. По женевской номенклатуре названия С. образуют прибавлением к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода окончания «ол» и цифры, указывающей место ОН-группы (пропанол-1 и др.). Иногда для вторичных и третичных С. употребляют т. наз. рациональную номенклатуру, согласно которой все С. рассматривают как производные простейшего метилового С. или «карбинола» (например, третичн. бутиловый спирт называют триметилкарбинолом и т. д.). Нек-рые С. имеют тривиальные названия (древесный, винный и др.).

Физические и химические свойства. Низшие алифатич. С. — бесцветные жидкости. Спирты C_1 — C_3 обладают характерным алкогольным запахом и жгучим вкусом, C_4 — C_5 — сладковатым удушливым запахом. Высшие С. не имеют запаха; алициклич. С. обладают запахом мяты; третичные С. имеют запах плесени. В жидком и твердом состояниях молекулы С. ассоциированы водородными связями:



чем и объясняют их аномально высокие темп-ры кипения (так, темп-ра кипения CH_3OH 64,7°, тогда как у CH_3SH только 6,0° и т. д.).

Все С. легче воды, хорошо растворимы в органич. растворителях. Низшие алифатич. С. смешиваются с водой во всех отношениях. Спирты C_4 и C_5 растворимы в ней ограниченно ($C_5 \sim 10\%$), высшие практически нерастворимы; растворимость изомерных С. увеличивается от первичных к третичным.

Первичные С. образуют кристаллосольваты, напр. $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$, $CuSO_4 \cdot CH_3OH$. С водой и нек-рыми другими растворителями многие С. дают двойные и тройные *азеотропные смеси*.

Спирты	Т. кип. спирта, °С	Т. кип. водного азеотропа, °С	Содержание спирта в азеотропе, вес. %
CH_3OH	64,509	—	—
C_2H_5OH	78,235	78,174	96,0
н-C_3H_7OH	97,15	87,76	70,9
изо-C_3H_7OH	82,40	80,3	87,4
н-C_4H_9OH	117,726	92,7	57,5
изо-C_4H_9OH	99,529	87,5	72,7
$H_5C_2 \diagdown CHOH \diagup H_3C$	107,89	89,8	67,0
трет-C_4H_9OH	82,41	79,9	88,24
н-$C_5H_{11}OH$	138,06	95,8	45,6
изо-$C_5H_{11}OH$	132,00	95,15	50,4

С. — амфотерные соединения, их кислотные и основные свойства выражены очень слабо, $K = 10^{-16}$—10^{-19}, меньше, чем у воды. С щелочными, щелочноземельными и нек-рыми др. металлами они образуют солеобразные соединения — алкоголяты $NaOR$, $Ca(OR)_2$, $Al(OR)_3$ и др. — бесцветные гигроскопич. соединения, хорошо растворимые в С.; взаимодействие алкоголятов с водой является обратимой реакцией, равновесие к-рой сильно смещено в сторону их гидролиза:

$$RONa + H_2O \rightleftarrows ROH + NaOH$$

Алкоголяты щелочных металлов — истинные соли (связь О—Ме в них ионная); такие алкоголяты, как $Al(OR)_3$, перегоняются в вакууме (связь О—Ме ковалентная). Алкоголяты широко используются в органич. синтезе. При взаимодействии С. с металлоорганич. соединениями образуются смешанные алкоголяты, напр.:

$$ROH + R'MgX \longrightarrow ROMgX + R'H$$

Последняя реакция часто используется в лабораторной практике для количественного определения гидроксильных групп в С. (см. *Активный водород*). Вследствие наличия двух электронных пар на атоме кислорода С. могут образовать оксониевые соединения (с минеральными кислотами, BF_3, $AlCl_3$ и др.); нек-рые из пос-

ледних обладают ярковыраженными кислотными свойствами (а н с о л ь в о к и с л о т ы).

При действии на С. кислот образуются сложные эфиры (см. *Этерификация*). Ацилирование С. хлористым ацетилом, уксусным ангидридом, хлористым бензоилом (см. *Шоттен — Баумана реакция*), хлорангидридом 3,5-динитробензойной к-ты и хлорангидридом антрахинон-β-карбоновой к-ты часто используют для идентификации С. С этой же целью применяют реакции С. с арилизоцианатами и хлорангидридом дифенилкарбаминовой к-ты, приводящие к образованию хорошо кристаллизующихся эфиров карбаминовой к-ты, т. наз. *уретанов*:

$$C_6H_5-N=C=O \xrightarrow{ROH} C_6H_5NHCOOR$$

$$(C_6H_5)_2N-CO-Cl \xrightarrow[-HCl]{ROH} (C_6H_5)_2NCOOR$$

Окисление первичных С. ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др.) приводит к альдегидам и далее к кислотам, окисление вторичных С.— к кетонам; третичные С. в мягких условиях не окисляются, в более жестких — происходит отщепление воды и расщепление углеродного скелета. В пром-сти часто применяют каталитич. окисление кислородом воздуха (так получают CH_2O из CH_3OH, CH_3CHO и CH_3COOH из C_2H_5OH и др.).

Превращение первичных и вторичных С. в альдегиды и кетоны может быть достигнуто также дегидрированием (напр., пропусканием паров С. над Ni, Fe, Zn, Cu, Ag и др. металлами при 280—300°). С. легко дегидратируются с образованием (в зависимости от природы С. и условий реакции) простых эфиров и олефинов. Так, низшие первичные С. (C_1 — C_3) почти количественно образуют простые эфиры при нагревании (130—150°) с H_2SO_4, HCl и др., а также при пропускании паров С. над катализаторами, напр.: $Al_2(SO_4)_3$ (190—200°) и др.; вторичные С. в этих условиях дают смесь простых эфиров и алкенов, третичные даже в более мягких условиях превращаются почти нацело в олефины. Высшие С. также образуют в основном алкены. Повышение темп-ры во всех случаях приводит к преимущественному образованию олефинов. Гидроксильная группа в С. может быть замещена галогеном действием таких реагентов, как PCl_5, $SOCl_2$ (в присутствии пиридина) и др. Легче всего обменивают OH-группу третичные С. (напр., при простом смешении с конц. HCl).

С. могут быть использованы в качестве алкилирующих агентов (напр., метиловый спирт для алкилирования анилина над Al_2O_3 при 300—320°) и т.д. При нагревании в присутствии каталитич. количеств (едких щелочей, алкоголятов щелочных металлов и др.) С. конденсируются с образованием высших С., напр.:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH + Na \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-Na \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3CH_2CH_2CHO}$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3CH_2CH_2CH}{\|}}{C}-CHO \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{C}HCH_2OH$$

Одноатомные алифатич. С. обладают слабым наркотич. действием, нек-рые С. ядовиты. Так, CH_3OH — сильный нервный и сосудистый яд с резко выраженным кумулятивным действием.

С. встречаются в природе в виде эфиров жирных к-т (жиры — эфиры глицерина, *воска* — эфиры высокомолекулярных одноатомных С., *эфирные масла* — в основном состоят из сложных эфиров и т. д.). Нек-рые С. найдены в свободном состоянии; так, гексен-3-ол-1, т. наз. листовой алкоголь, содержится в зеленых листьях; цетиловый, мирициловый и нек-рые др. С. выделены из воска; бензиловый С. содержится в жасминном масле, β-фенилэтиловый С. является составной частью розового масла и т. д.

П о л у ч е н и е и п р и м е н е н и е. Одним из способов получения С. является гидролиз галогеналкилов. В пром-сти этот способ используют, напр., для получения амиловых С., бензилового С. и др. Гидролиз алкилсульфатов является важной стадией промышленного способа получения нек-рых С. из олефинов (этилового, изопропилового, триметилкарбинола и др.). Гидратация олефинов с получением С. может быть осуществлена в присутствии таких реагентов, как H_3PO_4, H_2SO_4 и др., а также гетерогенно (напр., для C_2H_4—W_2O_5, ZnO, 250—300° и 300 *ат*). Для получения С. часто используют восстановление карбонильных соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых к-т и др.) натрием, амальгамой натрия, литийалюминийгидридом, каталитич. возбужденным водородом и др. В пром-сти значительные количества нек-рых первичных С. (напр., *н*-бутилового, изооктилового, 2-этилгексанола и др.) готовят восстановлением альдегидов, получаемых *оксосинтезом*. Специфич. методом восстановления кетонов во вторичные С. является *Меервейна — Понндорфа — Верлея реакция*:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-CH_3 \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{Al(OR)_3}} R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-R + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Карбоновые к-ты восстанавливаются в первичные С. в жестких условиях (200—250°, 100—200 *ат*, медно-хромовый катализатор). В пром-сти этим способом получают многие высшие С., напр. цетиловый (восстановлением пальмитиновой к-ты), октадециловый (восстановлением стеариновой к-ты) и др. В лабораторной практике чаще восстанавливают не сами кислоты, а их производные, напр. сложные эфиры (см. *Буво — Блана восстановление*). Удобным лабораторным способом получения С. являются синтезы с использованием металлоорганич. соединений; первичные С., напр., получают взаимодействием магнийорганич. соединений с формальдегидом и окисями алкиленов; так, из окиси этилена и C_6H_5MgBr в пром-сти синтезируют β-фенилэтиловый С. (искусственное розовое масло). Вторичные С. получают из альдегидов и эфиров муравьиной к-ты, третичные — из кетонов, сложных эфиров карбоновых к-т, хлорангидридов, алкилкарбонатов и др.

Известны также и нек-рые др. способы. Так, напр., ряд С. (метиловый, *н*-пропиловый, изобутиловый и др.) получают каталитич. гидрогенизацией CO; нек-рые С. синтезируют конденсацией альдегидов с ненасыщенными соединениями:

$$HC{\equiv}CH + 2HCHO \xrightarrow[Cu]{H_2O} HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

Важным, еще не потерявшим промышленного значения источником получения нек-рых С. (напр., этилового, *н*-бутилового и др.) является ферментативное брожение сахаров.

Сравнительно недавно предложен метод синтеза высших С. при помощи алюминийорганич. соединений (т. наз. альфол-процесс):

$$2AlR_3 + 3O_2 \longrightarrow 2Al(OR)_3$$
$$Al(OR)_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3ROH$$

С.— практически очень важный класс органич. соединений; они являются полупродуктами в произ-ве красителей, синтетич. волокна, пластич. масс, душистых веществ, лекарственных препаратов, моющих средств, пластификаторов и др.; используются также во многих отраслях пром-сти как растворители, применяются для приготовления алкилирующих агентов и др. *В. Н. Фросин.*

СПИРТЫ СИВУШНЫХ МАСЕЛ — смесь первичных алифатич. спиртов (C_3—C_9), составляющая основу сивушных масел спиртового *брожения*. С.с. м. образуются в результате вызываемого дрожжами специфич.

распада белковых веществ сырья, подвергающегося брожению. Так, из лейцина образуется изоамиловый спирт (I) (см. *Амиловые спирты*), из изолейцина — оптически деятельный амиловый спирт (II), из валина — изобутиловый спирт (III) и т. д.:

$$(CH_3)_2CHCH_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOOH \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

I

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{*}{C}H-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}H-COOH \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{*}{C}H-CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

II

$$(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}H-COOH \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2CH-CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

III

Спирт (I), наз. также амиловым спиртом брожения и являющийся причиной запаха и вредности спиртасырца, и спирт (II) — главные компоненты сивушных масел. Некоторые их свойства приведены в таблице. В сивушных маслах содержится также немного

Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{25}	n_D^{25}
I	—117,2	131,6	0,8110	1,4056
II*	—70	128,0	0,8193	1,4107

* $[\alpha]_D^{20} = -5,90°$

н-пропилового и др. первичных алифатических спиртов. С. с. м. нашли применение в промышленности, гл. обр. для приготовления амилацетатов. Значительные количества спиртов I, II, III (а также *н*-пропилового спирта) получают из сивушных масел. *В. Н. Фросин.*

СПЛАВЫ — системы, состоящие из двух или нескольких металлов, а также системы из металлов и неметаллов, обладающие характерными свойствами, присущими металлич. состоянию. В более широком смысле к С. относятся все системы, полученные сплавлением металлов, неметаллов, окислов, сульфидов, солей, органич. веществ. В частности, неметаллич. С. являются естественные горные породы — гранит, гнейс, базальт и т. п., силикатные стекла, нек-рые неметаллич. продукты металлургич. произ-в — шлаки, штейны, флюсы и т. п. Наибольшее практич. значение в технике имеют рассматриваемые ниже металлич. С., обладающие, по сравнению с чистыми металлами, новыми ценными свойствами и отвечающие непрерывно растущим потребностям техники.

Многие С. как металлич. (напр., бронза, сталь), так и неметаллич. (стекло) были известны в глубокой древности и имели уже тогда обширное практич. применение. Однако почти до конца 19 в. создание новых С. шло чисто эмпирич. путем, т. к. вопрос об их физико-химич. природе был совершенно неясен. Химики 19 в. относили С. к т. наз. неопределенным соединениям. Хотя и признавалось существование химич. взаимодействия между компонентами С., но за очень немногими исключениями состав образующихся соединений установить не удавалось, вследствие невозможности выделить их в чистом виде методами препаративной химии: перегонки, кристаллизации, фильтрования и др. Только в конце 19 — начале 20 вв. началось широкое исследование С. методами металлографии и физико-химич. анализа, в частности — термич. анализа. К изучению С. была применена термодинамич. теория равновесий в системах из нескольких компонентов. Основополагающие работы в области С. в конце 19 — начале 20 вв. принадлежат: П. П. Аносову, Д. К. Чернову, Н. С. Курнакову, У. Робертс-Аустену, Ф. Осмонду, А. Ле-Шателье, Г. Тамману, Г. Розебому, Дж. Гиббсу.

С. можно классифицировать: 1) по числу компонентов — на двойные, тройные, четверные и т. д.; 2) по структуре — на гомогенные (однофазные) системы и гетерогенные (смеси), состоящие из нескольких фаз; последние могут быть стабильными (в равновесных С.) и метастабильными (в неравновесных С.); 3) по характеру металла, являющегося основой С., — на черные — сталь, чугун (см. *Железа сплавы*), цветные — на основе цветных металлов (см. *Алюминия сплавы*, *Меди сплавы*, *Никеля сплавы* и т. д.), С. редких металлов (см. *Вольфрама сплавы*, *Молибдена сплавы*, *Ниобия сплавы*, *Циркония сплавы* и др.), С. радиоактивных металлов — на основе урана и плутония; 4) по характерным свойствам — на тугоплавкие, легкоплавкие, высокопрочные, жаропрочные, твердые, антифрикционные, коррозионноустойчивые, износостойкие, проводниковые, с высоким электросопротивлением, магнитные и др.; 5) по технологич. признакам — на литейные (для изготовления деталей методом литья) и деформируемые (подвергаемые ковке, штамповке, прокатке, протяжке, прессованию и др. видам обработки давлением).

С. в общем случае не представляют собой простых смесей составляющих их компонентов; последние при сплавлении могут, в зависимости от их химич. природы, образовывать различные составляющие, входящие в структуру С., а именно: а) твердые растворы; б) химические (б. ч. металлические) соединения — напр. интерметаллиды, карбиды, нитриды, силициды, бориды, фосфиды и др.; в) смеси фаз — эвтектики, эвтектоиды, продукты перитектических и перитектоидных превращений, продукты выделений из твердого раствора и др.; в немногих случаях С. содержат химически простые тела (графит, кремний, свинец и др.), но чаще состоят из твердых растворов и химических соединений. В соответствии с отмеченным, часто сложным строением С., природа междуатомной связи в них может быть различной, поскольку она неодинакова для отдельных составляющих (см. *Металлические соединения*, *Твердые растворы*, *Эвтектика*). В основном в С. проявляется металлическая связь (см. *Металлы*).

С. может рассматриваться как физико-химическая многокомпонентная конденсированная система, к-рая в стабильном состоянии представляет совокупность фаз, находящихся в равновесии. В этом случае для анализа С. может быть применено *фаз правило*, выражаемое ур-нием для конденсированных систем. Строение С. в зависимости от состава и темп-ры выражается графически диаграммами состояния — двойными, тройными и более сложными (см. *Двойные системы*, *Тройные системы* и *Многокомпонентные системы*). Подобные диаграммы строятся обычно по кривым охлаждения и нагревания (см. *Термический анализ*) или путем применения других методов *физико-химического анализа*.

Ниже перечислены различные способы получения С. а) Кристаллизация расплава; последний образуется при нагревании шихты, представляющей смесь исходных компонентов, иногда с добавкой лигатур (т. е. заранее приготовленных промежуточных С. с большим содержанием вводимого элемента); в отдельных случаях сначала расплавляют более легкоплавкий металл — основу С., а затем в него вводят остальные компоненты до образования путем растворения однородного расплава. В большинстве случаев расплав-

ленные металлы образуют между собой однородные жидкие р-ры. Практич. несмешиваемость нек-рых жидких металлов (Fe — Pb, K — Zn и др.) объясняется неблагоприятным соотношением атомных объемов компонентов и особенностями строения их атомов. б) Металлокерамич. метод — метод *спекания*, основанный на нагревании под давлением смеси частиц твердых веществ (напр., карбидов) с порошкообразным металлом до расплавления последнего; при этом происходит связывание твердых частиц и образование монолитного С. (см. *Порошковая металлургия*). в) Метод диффузионного насыщения, при к-ром легирующий элемент проникает в твердый металл путем диффузии при высокой темп-ре. г) Метод возгонки (сублимации) одновременно нескольких металлов с последующей совместной их кристаллизацией из пара. д) Метод гальванич. осаждения, напр. латунирование, состоящее в одновременном осаждении меди и цинка (см. *Гальванотехника*).

Условия получения С. сильно влияют на их строение и свойства. В частности, темп-ра перегрева расплава и скорость его охлаждения при *кристаллизации* определяют среднюю величину кристаллитов. Для изменения строения затвердевших С. с целью получения необходимого комплекса механич. и физико-химич. свойств применяются след. способы их обработки: а) термич. обработка, состоящая в нагревании, выдержке и охлаждении С. с различными скоростями; сюда относятся операции закалки, отжига, отпуска и др. (см. *Термическая обработка металлов*); б) химико-термич. обработка, при к-рой изменяется не только строение, но и состав поверхностного слоя изделия; сюда относятся операции диффузионного насыщения углеродом (цементация), азотом (азотирование), азотом и углеродом одновременно (цианирование), кремнием (силицирование), алюминием (алитирование), хромом (хромирование) и др. элементами; в) холодная обработка давлением, основанная на использовании пластич. деформации с целью повышения твердости и прочности (наклеп, нагартовка); г) горячая обработка давлением, осуществляемая при нагревании и имеющая целью наряду с приданием изделию желаемой внешней формы и размеров изменение неудовлетворительного строения, полученного после литья; д) термомеханич. обработка, совмещающая операции термич. обработки и обработки давлением.

Для исследования С. используют разнообразные методы, позволяющие определять их состав, строение и свойства. Для определения состава служат след. методы: а) химич. анализ — качественный и количественный; для анализа промышленных С. разработаны также специальные методы технич. анализа; б) спектральный и рентгеноспектральный анализ, в частности локальный. Для определения строения С. служат: а) металлографич. анализ, основанный на наблюдении макроструктуры и микроструктуры С.; в последнее время наряду с оптическими металлмикроскопами для изучения тонкой структуры используются также электронные микроскопы; б) рентгеноструктурный анализ, позволяющий определять кристаллич. структуру отдельных составляющих С.; в) метод авторадиографии, позволяющий выяснять характер распределения элементов в различных структурных составляющих С. Косвенно об изменении структуры можно судить по данным термич. и дилатометрич. анализов и по изменению физич. и механич. свойств, наблюдаемому при изменении химич. состава, темп-ры, времени выдержки (см. *Качественный анализ*, *Количественный анализ*, *Рентгеноспектральный анализ*, *Рентгеноструктурный анализ*, *Радиография* и др.).

Для определения свойств С. служат разнообразные механич. испытания (см. *Механические свойства материалов*), измерение физич. свойств (электрических, магнитных, коэфф. расширения, теплопроводности и др.), испытания на коррозию (см. *Коррозия металлов*), определение кислотоупорности и т. д. Существуют также специальные методы дефектоскопии (рентгеновской, гамма-лучевой, ультразвуковой, магнитной, люминесцентной, цветной и др.), позволяющие обнаруживать пороки в изделиях из С. без их разрушения. Применение разнообразных методов исследования С. позволило установить глубокую связь между их составом и строением, с одной стороны, и разнообразными свойствами — с другой. Выяснение такой зависимости представляет основной путь создания С. с заданными свойствами, соответствующими их использованию в разнообразных условиях механического нагружения, темп-ры, химич. воздействия среды, радиационного облучения и влияния других внешних факторов.

К важнейшим физич. и физико-химич. характеристикам С. относятся электрич., тепловые, магнитные и механич. свойства, коррозионная стойкость, а также их жаропрочность. Изменением состава и структуры С. можно в широких пределах менять эти свойства и создавать новые весьма ценные в практич. отношении свойства, отсутствующие у чистых металлов.

Электрические свойства. Образование неупорядоченных твердых р-ров приводит к значительному понижению электропроводности С. (по сравнению с чистым металлом — основой С.) в результате рассеяния электронных волн на искажениях решетки, вызванных наличием чужеродных атомов. По мере роста степени упорядочения электропроводность возрастает в связи с постепенным восстановлением правильной периодичности электрич. поля внутри С., но все же остается ниже электропроводности чистого металла-основы, даже в полностью упорядоченных С. Образование интерметаллич. соединения по тем же причинам сопровождается нек-рым возрастанием электропроводности по сравнению с неупорядоченным твердым р-ром. У многих С. при низких температурах обнаружено свойство сверхпроводимости, причем даже в тех случаях, когда ни один из компонентов этих С. сам по себе не является сверхпроводником (напр., MoC или W_2C).

Тепловые свойства. Теплоемкость С. в первом приближении подчиняется правилу Неймана — Коппа и является аддитивным свойством. Она равна xC_1+yC_2, где C_1 и C_2 — уд. теплоемкости компонентов, а x и y — весовые концентрации их в С. Теплопроводность С. с изменением состава изменяется обычно так же, как электропроводность: при комнатной темп-ре отношение теплопроводности к электропроводности есть величина постоянная (закон Видемана—Франца). Величина термич. коэфф. линейного расширения С., как правило, занимает промежуточное положение между коэфф. линейного расширения чистых компонентов. Однако имеются две аномальные системы, Fe — Ni и Fe — Pt, в к-рых при определенном составе С. коэфф. линейного расширения может принимать значения почти в 10 раз меньше, чем у чистых компонентов (см. *Железа сплавы*).

Магнитные свойства. Образование твердого р-ра на основе ферромагнитного металла приводит к нек-рому возрастанию его коэрцитивной силы (увеличению магнитной твердости С.). Введение второго компонента сверх предела растворимости при комнатной темп-ре и связанное с этим выпадение новой фазы при остывании в значительно большей мере повышает коэрцитивную силу С. и тем сильнее, чем выше дисперсность включений второй фазы.

Малой коэрцитивной силой и сравнительно высокой магнитной проницаемостью (магнитомягкие материалы) обладают ферромагнитные металлы в чистом виде. Резкое повышение магнитной проницаемости (в сотни

раз по сравнению с чистыми компонентами) достигается в определенных С. Ni — Fe (т. наз. пермаллой, см. *Никеля сплавы*).

Механические свойства. Твердость и прочность С. непрерывно возрастают по мере увеличения концентрации твердого р-ра. Твердость повышается также при образовании в С. твердых металлич. соединений. Типичные твердые металлокерамич. С. (победит, видиа и др.) состоят, в основном, из твердых карбидов W, Ti и Ta, сцементированных кобальтом; реже присутствуют карбиды V, Mo и Cr; в последнее время используют бориды Zr и Ti, а также силициды Mo. Высокая твердость подобных С. достигается: 1) образованием карбидного непрерывного скелета; 2) уменьшением толщины прослойки «мягкой» (связующей) фазы, что приводит к более резко выраженной блокировке плоскостей скольжения и затруднению пластич. деформации (см. *Механические свойства материалов*).

Коррозионная стойкость. Сопротивляемость С. окислению и воздействию других агрессивных сред определяется гл. обр. их составом и структурой. В условиях электрохимич. коррозии (см. *Коррозия металлов*) при заданном составе наибольшей стойкостью обладают С. со структурой однородных твердых растворов, в к-рых благодаря отсутствию гальванич. пар не могут развиваться электрохимич. процессы. К числу атмосфероустойчивых С. относятся бронзы, латуни, нейзильбер, мельхиор, монель-металл, титановые С., нек-рые алюминиевые С. (см. *Меди сплавы*, *Никеля сплавы*, *Титана сплавы*, *Алюминия сплавы*). Высокой коррозионной стойкостью обладают нержавеющие хромоникелевые стали (см. *Железа сплавы*), имеющие однородное строение аустенита и содержащие в своем составе хром, к-рый образует при коррозии защитную окисную пленку. Многие кислотоупорные С. содержат большое количество кремния, способного при действии окислительных сред образовывать защитную пленку SiO_2 (см. *Химически стойкие материалы*). Для защиты от газовой коррозии, т. е. повышения жаростойкости, С. легируют хромом, алюминием или кремнием в количествах, достаточных для образования соответствующих защитных пленок Cr_2O_3, Al_2O_3 и SiO_2 (см. *Металлы*). Коррозионная стойкость может быть в ряде случаев значительно повышена применением антикоррозионных покрытий и методами диффузионного насыщения (хромированием, силицированием, алитированием и др.).

Жаропрочность. Сопротивляемость С. деформации и разрушению при высоких темп-рах определяется, в первую очередь, химич. природой металла, составляющего основу С. Технич. жаропрочные С. изготовляются (в порядке повышения жаропрочности) на основе Mg, Al, Ti, Fe, Ni и Co. Еще более жаропрочные С. изготовляются на основе Cr, Nb, Mo, Ta, Re и W (см. статьи о С. на основе соответствующих металлов). В последнее время в качестве основы жаропрочных С. успешно используются также тугоплавкие металлич. соединения, напр. Ni_3Al, Ti_3Al Ti_6Al и др. Разработаны след. основные пути повышения жаропрочности С.: 1) образование сложнолегированных твердых р-ров. При этом одновременное введение нескольких легирующих элементов приводит к возникновению более прочных межатомных связей и образованию поля упругих напряжений, препятствующих перемещению дислокаций. Во многих случаях наибольший уровень жаропрочности соответствует предельному насыщению твердого р-ра легирующими элементами. 2) Создание пространственного каркаса из жаропрочных металлич. соединений (карбидов, боридов и др.) вокруг зерен твердого р-ра С. Это затрудняет, в частности, рост зерен С. при нагреве (рекристаллизацию) и способствует повышению общей термич. устойчивости структуры. 3) Образование высокодисперсных структур, в к-рых твердый р-р упрочняется рассеянными частицами твердых металлич. соединений. Подобная структура может быть получена путем термич. обработки С., основанной на переменной растворимости легирующих элементов в основном металле при различных темп-рах и состоящей в закалке с последующим старением.

Технологические свойства. Деформируемые С. имеют в основном структуру твердых р-ров, обладающих высокой пластичностью; наличие в их структуре хрупкой эвтектики нежелательно. К ним относятся стали и многие С. на основе Al, Mg, Ti, Cu и др. Наоборот, для литейных С. эвтектика служит полезной составляющей, т. к. обладает хорошими литейными качествами (жидкотекучестью, малой усадкой, низкой темп-рой плавления, отсутствием ликвации при кристаллизации). Литейные качества С. зависят также от их темп-рного интервала кристаллизации. В случае большой разницы между точками начала и конца затвердевания и большого расстояния между ликвидусом и солидусом по горизонтали диаграммы состояния литейные качества невысоки, т. к. возникает пористость, дендритная ликвация и ухудшается жидкотекучесть. Лучшие литейные качества присущи С., имеющим узкий темп-рный интервал кристаллизации.

Типичными литейными С. являются чугуны, С. алюминия с кремнием (силумины), литейные бронзы и латуни, а также нек-рые специальные С.— легкоплавкие, содержащие легкоплавкие двойные и более сложные эвтектики (напр., сплав Вуда), мягкие и легкоплавкие припои (С. Pb, Sn и Bi), типографские С. на основе Pb, и др.

Лит.: Курнаков Н. С., Растворы и сплавы, в его кн.: Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940; Курнаков Н. С., Избранные труды, т. 1—3, М., 1960—1963; Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947; Бочвар А. А., Металловедение, 5 изд., М., 1956; Агеев Н. В., Химия металлических сплавов, М.—Л., 1941; Агеев Н. В., Природа химической связи в металлических сплавах, М.—Л., 1947; Уманский Я. С. [и др.], Физические основы металловедения, М., 1955; Юм-Розери В., Райнор Г. В., Структура металлов и сплавов, пер. с англ., М., 1959; Юм-Розери В., Введение в физическое металловедение, пер. с англ., М., 1965; Коттрелл А. Х., Строение металлов и сплавов, пер. с англ., М., 1959; Вульф Б. К., Тройные металлические фазы в сплавах, М., 1964; Лившиц Б. Г., Физические свойства сплавов, 2 изд., М., 1946; Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, пер. с англ., т. 1—2, М., 1962; Вол А. Е., Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1—2, М., 1959—1962 (издание продолжается); Юм-Розери В. [и др.], Диаграммы равновесия металлических систем, пер. с англ., М., 1956; Корнилов И. И., Физико-химические основы жаропрочности сплавов, М., 1961; Савицкий Е. М., Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов, М., 1956; Машиностроение. Энциклопедический справочник, т. 3 и 4, М., 1947; Справочник по машиностроительным материалам, т. 1—3, М., 1959; Конструкционные материалы. Энциклопедический справочник, т. 1—3, М., 1963—65; Jäneke E., Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen, 2 Aufl., Heidelberg, 1949.

Б. К. Вульф.

СПОНТАННОЕ ДЕЛЕНИЕ (самопроизвольное деление) — тип радиоактивного превращения, при к-ром тяжелое ядро распадается на осколки — ядра элементов середины периодич. системы Менделеева (см. *Радиоактивность*). Обычно образуются два таких осколка, редко испускается еще альфа-частица. С. д. сопровождается одновременным испусканием нескольких нейтронов и излучением гамма-квантов. Осколки С. д. испытывают β^--распад (см. *Бета-распад*), для нек-рых осколков характерно также следующее за β^--распадом испускание запаздывающих нейтронов (см. также *Осколки деления*).

СРЕДСТВА БОРЬБЫ С СОРНЯКАМИ — см. *Гербициды*.

СРЕДСТВА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ — изделия для воспламенения зарядов пороха или пиротехнич. со-

ставов, либо для возбуждения взрыва *инициирующих взрывчатых веществ* в капсюлях-детонаторах (см. *Средства инициирования*). Наиболее распространенные С. в. подразделяются на: а) капсюли-воспламенители и капсюльные втулки; б) электровоспламенители (электрокапсюли, пиропатроны); в) огнепроводы (*стопин, огнепроводный шнур*). С. в. приводятся в действие: капсюли-воспламенители и капсюльные втулки — ударом бойка или наколом жала; электровоспламенители — электрич. током; огнепроводы — лучом огня.

Капсюль-воспламенитель представляет собой металлич. колпачок, в к-рый запрессована навеска (0,01—0,05 *г* для патронных капсюлей-воспламенителей, 0,1—0,5 *г* для трубочных) воспламеняющего (т. наз. ударного) состава; типичным является смесь *гремучей ртути*, хлората калия и сульфида сурьмы; известны также некорродирующие составы, содержащие: нитрат бария, сульфид сурьмы и гремучую ртуть (или *тринитрорезорцинат свинца* с добавкой *тетразена*). Капсюли-воспламенители применяют: патронные — для воспламенения порохового заряда в патронах стрелкового оружия или дополнительного воспламенителя в капсюльных втулках артиллерийских выстрелов; трубочные — для воспламенения усилителей, замедлителей и капсюлей детонаторов в снарядных трубках и взрывателях.

Капсюльные втулки — средства воспламенения больших пороховых зарядов в артиллерийских патронах; состоят из латунного корпуса, заряда дымного пороха, капсюля-воспламенителя и приспособления (наковальни), обеспечивающего его воспламенение при ударе бойка.

Электровоспламенители, основным элементом к-рых является мостик накаливания; применяют для дистанционного взрывания капсюлей-детонаторов, капсюлей-воспламенителей (электрокапсюли) и пиропатронов, употребляемых для воспламенения топлива в ракетах. Пиропатроны снаряжают высококалорийными пиротехнич. составами [напр., смесью $Al + KClO_4$ или составом, содержащим 32—54% сплава Zr/Ni (1:1), 26—50% $KClO_4$, 15—17% $Ba(NO_3)_2$ и 3% этилцеллюлозы].

Огнепроводы — см. *Огнепроводный шнур* и *Стопин*.

Лит. см. при ст. *Средства инициирования*.

А. А. Шидловский.

СРЕДСТВА ИНИЦИИРОВАНИЯ — небольшие заключенные в защитную оболочку заряды *инициирующих взрывчатых веществ*, детонирующие при относительно слабом ударе, трении или нагревании и дающие при этом т. наз. инициирующий импульс — сильную ударную волну, способную возбудить детонацию вторичных *взрывчатых веществ*.

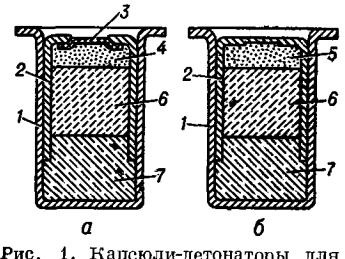


Рис. 1. Капсюли-детонаторы для взрывателей боеприпасов: *а* — лучевой; *б* — накольный; *1* — гильза; *2* — чашечка; *3* — сетка; *4* — тринитрорезорцинат свинца; *5* — накольный состав; *6* — азид свинца; *7* — тетрил.

Основными С. и. являются капсюли-детонаторы и электродетонаторы.

К С. и. относят также изделия, предназначенные для передачи детонации на нек-рое расстояние (детонирующий шнур). Иногда термин «С. и.» распространяют и на устройства, дающие тепловой импульс (луч пламени), т. е. на *средства воспламенения*. С. и., применяемые для взрывных работ в пром-сти, называют средствами взрывания.

Капсюль-детонатор (рис. 1) представляет собой гильзу с запрессованными в нее инициирующим (первичный заряд) и, обычно, вторичным взрывчатым веществом (вторичный заряд). Капсюли-детонаторы с вторичным зарядом наз. комбинированными, без него — простыми. В качестве первичного заряда в основном используют *гремучую ртуть* (иногда с добавкой 7—10% бертолетовой соли) и *азид свинца* с *тринитрорезорцинатом свинца* или накольным составом; в качестве вторичного заряда — *тетрил*, *тетранитропентаэритрит* (тэн), *гексоген*. Детонация первичного заряда в т. наз. лучевых капсюлях-детонаторах м. б. вызвана капсюлем-воспламенителем, электровоспламенителем или огнепроводным шнуром; детонация накольных капсюлей-детонаторов вызывается наколом жала.

Электродетонатор (рис. 2) — устройство, состоящее из капсюля-детонатора и находящегося в одной гильзе с ним электровоспламенителя.

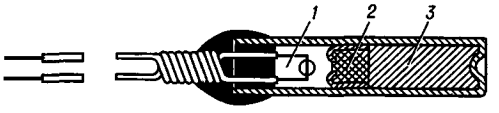


Рис. 2. Электродетонатор: *1* — электровоспламенитель; *2* — инициирующее взрывчатое вещество; *3* — вторичное взрывчатое вещество.

Детонирующий шнур представляет собой тонкий (ок. 2 *мм* диаметром) столбик взрывчатого вещества (обычно тетранитропентаэритрита), заключенный в гибкую оболочку из нескольких слоев нитяных оплеток с водонепроницаемым покрытием; применяется для передачи детонации на значительное (подчас до сотен *м*) расстояние.

С. и. позволяют применять в качестве взрывчатых такие вещества, вызвать взрыв к-рых с помощью обычных механич. или тепловых воздействий очень трудно.

Лит.: Горст А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, 2 изд., М., 1957; Будников М. А. [и др.], Взрывчатые вещества и пороха, М., 1955.

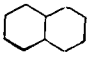
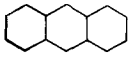
Б. Н. Кондриков.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ — количество энергии, выделяющееся при присоединении электрона к нейтральному атому, молекуле или радикалу. С. к э. выражается в электрон-вольтах и относится большей частью к 0°К или к 298° К.

Квантово-механич. расчеты С. к э. дают достоверные результаты лишь для простых систем. Так, в хорошем согласии с результатами экспериментальных определений находятся рассчитанные значения С. к э. для H и Li. Существует ряд экспериментальных методов определения С. к э., хотя точность получаемых значений в большинстве случаев неудовлетворительна. К числу наиболее употребительных методов можно отнести: 1) метод электронного удара (определение потенциала появления отрицательных ионов в масс-спектрах); 2) метод достижения равновесия в пламени (определяется константа равновесия реакции присоединения электрона); 3) оценка по кинетике электродных процессов на ртутном капельном электроде; 4) оценка из значений энергии кристаллич. решетки; 5) определение по значениям теплоты сольватации; 6) нахождение из анализа спектроскопич. данных. Значения С. к э. нек-рых атомов, молекул и радикалов приведены в таблице. Отрицательные значения С. к э. означают, что присоединение электрона в этих случаях сопровождается поглощением энергии.

Образовавшийся отрицательный ион часто является неустойчивым, причем распад его может сопровождаться диссоциацией молекулы с образованием отрицательного осколка — иона. Типичным примером является реакция $CCl_4 + e^- \rightarrow CCl_3^{\cdot} + Cl^-$.

Значение величин С. к э. важно для лучшего понимания природы химич. связи рассматриваемых соединений, а также необходимо для изучения явлений,

Атом	С. э. (*эв*)	Молекула или радикал	С. э. (*эв*)
H	0,747	H_2	−0,72
He	0,19	CH	~1,65
Li	0,82	CH_2	−0,95
Be	−0,19	CH_3	~1,08
B	0,33	C_2H_4	−1,81
C*	2,1±0,9; 1,12±0,06	C_2H_5	1,4
N	0,05	C_3H_7	1,0
O	1,465±0,005	$H_2C{=}CH{-}CH_2$	2,1
F	3,58; 3,:0	C_6H_6	−0,54
Na	0,47; 0,84	$C_6H_5CH_2$	1,8
Al	0,52	$C_6H_5CH{=}CH_2$	−0,29
Si	1,46		0,65
P	0,77		
S	2,07; 2,15; 2,33		1,19
Cl	3,81; 3,76; 3,70		
K	0,82	Cl_2	≤1,70
Cu	2,4	CCl_3	≥2,10±0,35
Se	3,7±2; 1,7	OH	2,65; 1,73
Br	3,54±0,06	O_2	0,87±0,13
Ag	2,5	CO_2	~3,8
J	3,29	NH_2	1,21
Au	2,1		
Hg	1,54		

* Несколько значений приведено в тех случаях, когда имеются данные, полученные различными методами.

связанных с образованием отрицательных ионов. Образование отрицательных ионов играет большую роль в процессах радиационной химии и физики верхних слоев атмосферы (подробнее см. *Ионы*).

Лит.: Веденеев В. И. [и др.], Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, М., 1962; Бучельникова Н. С., УФН, 1958, 65, вып. 3, 351; Pritchard H. O., Chem. Revs, 1953, 52, № 3, 529; Massey H. S. W., Negative ions, 2 ed., Cambridge, 1950. *И. Г. Каплан.*

СТАБИЛИЗАТОРЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ — см. *Противовуалирующие вещества* и *Стабилизирующие вещества*.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ — придание дисперсным системам агрегативной устойчивости путем снижения склонности частиц дисперсной фазы к *коагуляции*. Стабилизация замедляет осаждение (*седиментацию*) частиц и тем самым повышает и кинетич. устойчивость системы. В суспензиях С. д. с. часто сопровождается *пептизацией* существовавших ранее агрегатов. С. д. с. достигается введением в дисперсионную среду т. наз. стабилизаторов (диспергаторов, эмульгаторов, пенообразователей), к-рые, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы (частиц суспензии, капель эмульсии, пузырьков пены), изменяют условия их взаимодействия со средой.

К стабилизаторам относятся две группы веществ: а) неорганич. электролиты и б) органич. поверхностно-активные вещества. Электролиты приводят к возникновению на частицах одноименных электрич. зарядов, взаимное отталкивание к-рых преобладает над силами сцепления частиц. Основное значение в такой ионной стабилизации имеет величина электрокинетич. потенциала поверхности, зависящая от строения *двойного электрического слоя*, образовавшегося вокруг частиц. Адсорбционные слои поверхностно-активных веществ, снижая поверхностное натяжение на границе раздела частица — среда, связывают часть дисперсионной среды и образуют вокруг частицы защитную сольватную (в водной среде — гидратную) оболочку. В этом случае С. д. с. возникает как результат лиофилизации поверхности частиц. В эмульсиях, т. е. системах, состоящих из двух жидких фаз, может быть осуществлен особый случай предельно сильной стабилизации поверхностно-активными веществами в результате такого резкого снижения поверхностного натяжения на границе обеих фаз, когда оно становится близким к нулю (0,1 *эрг/см*^{2} и ниже). В этом случае склонность капель к коалесценции устраняется влиянием энтропийного фактора, стремящегося распределить дисперсную фазу равномерно по всему объему дисперсионной среды; эмульсии образуются самопроизвольно без затраты работы на диспергирование и становятся термодинамически (бесконечно) устойчивыми.

Стабилизующее действие ионов электролитов и поверхностно-активных веществ различно по эффективности. Ионная стабилизация заметным образом проявляется только в водных дисперсных системах с малым содержанием дисперсной фазы, напр. в гидрофобных золях (коллоидных р-рах) и в очень разб эмульсиях и суспензиях, в к-рых эффективность соударений частиц вследствие теплового движения и, следовательно, вероятность коагуляции невелика. В концентрированных же системах как водных, так и неводных — технич. эмульсиях, суспензиях, пенах, для устойчивости к-рых требуется сильная стабилизация, последняя может быть достигнута только с помощью поверхностно-активных веществ, адсорбционные слои к-рых структурированы и обладают повышенной прочностью или вязкостью. К этим стабилизаторам относятся *полуколлоиды* — мыла и высокомолекулярные соединения (защитные коллоиды) типа сапонинов, желатины, белков и др.

Стабилизация эмульсий возможна также с помощью твердых эмульгаторов — высокодисперсных порошков, частицы к-рых, избирательно смачиваясь по разным участкам поверхности той или другой фазой эмульсии, концентрируются на поверхности раздела и защищают капли от коалесценции бронирующими оболочками.

Лит.: Рабинерсон А. И., Проблемы коллоидной химии, Л., 1937; Наука о коллоидах, под ред. Г. Р. Кройта, пер. с англ., т. 1, М., 1955; Ребиндер П. А., Конспект общего курса коллоидной химии, [М.], 1950; Пасынский А. Г., Коллоидная химия, 2 изд., М., 1963; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964. *А. Б. Таубман.*

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ — производится для уменьшения скорости термоокислительного, светового и других видов старения (см. *Старение полимеров*). Для торможения старения к полимерам добавляют антиоксиданты, фотостабилизаторы, антирады и др. Антиоксиданты тормозят цепной аутоускоряющийся процесс термич. деструкции. Цепи окисления чаще всего развиваются через образование алкильных и перекисных радикалов по реакциям:

$$ROO^{\cdot}+RH \xrightarrow{k_1} ROOH+R^{\cdot}, \quad R^{\cdot}+O_2 \xrightarrow{k_2} ROO^{\cdot}$$

В отсутствии антиоксиданта цепи обрываются в основном в результате рекомбинации радикалов $ROO^{\cdot}$.

Обрыв цепей антиоксидантом HJ обычно происходит по схеме: $ROO^{\cdot}+HJ \xrightarrow{k_3} ROOH+J^{\cdot}$. Концентрация активных центров n возрастает согласно ур-нию: $\frac{dn}{dt} = W_и + \varphi n - knx$, где $W_и$ — скорость инициирования, φ — фактор аутокатализа, x — концентрация антиоксиданта, k — константа скорости реакции антиоксиданта с активными центрами реакции.

Расход антиоксиданта описывается ур-нием:

$$-\frac{dx}{dt}=knx$$

Если $\varphi > kx$, окисление ускоряется, если $\varphi < kx$ — идет с постоянной очень малой скоростью. Значение концентрации антиоксиданта, отвечающее условию $\varphi - kx = 0$, носит название критич. концентрации ($x_{кр}$). Ясно, что $x_{кр}=\varphi/x$. При концентрации антиок-

сиданта меньше $x_{кр}$ окисление полимера аутоускоряется. Если $x > x_{кр}$, то до тех пор, пока концентрация антиоксиданта не уменьшится до критич. значения, идет медленная стационарная реакция, а затем скорость поглощения кислорода начинает быстро возрастать (рис. 1). Установлено, что антиоксиданты не

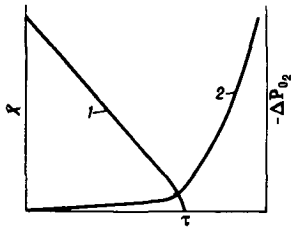


Рис. 1.

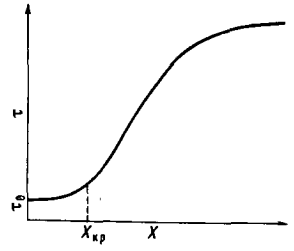


Рис. 2.

Рис. 1. Изменение концентрации антиоксиданта [1] и давления кислорода [2] при цепной реакции окисления полимера (τ — период индукции).

Рис. 2. Типичная кривая зависимости периода индукции от концентрации антиоксиданта.

только обрывают цепи окисления, но могут инициировать окисление, а также повышать вероятность вырожденных разветвлений вследствие большой вероятности реакции гидроперекиси с антиоксидантом:

$$ROOH + HJ \longrightarrow RO^{\cdot} + H_2O + J^{\cdot}$$

Период индукции τ практически не изменяется при внесении в полимер антиоксиданта в концентрации меньше критической (рис. 2). При дальнейшем повышении x наблюдается быстрое возрастание τ, после чего рост периода индукции вновь резко замедляется. Это замедление связано с повышением вероятности инициирования и разветвления. Если вероятность разветвления при распаде гидроперекиси по ур-нию

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_4} RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O$$

обозначить через δ, то $x_{кр.}$ определится из ур-ния:

$$x_{кр.} = \frac{\delta}{1-\delta}\frac{k_1}{k_3}[RH]$$

Из последнего ур-ния видно, что стационарная реакция и критич. концентрация антиоксиданта наблюдаются только при условии $\delta < 1$, т. е. когда при распаде гидроперекиси в среднем получается меньше одного активного радикала.

В качестве антиоксидантов применяется большое число соединений, относящихся к различным классам.

1) Алкилфенолы, у к-рых алкильные заместители находятся в положениях 2,4 и 6, напр. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол).

2) Бифенолы, напр. 2,2-ди-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол)метан (антиоксидант 2246).

3) Ароматические амины — производные *n*-фенилендиамина, дифениламина и гидрированного хинолина, напр. N-изопропил-N-фенил-*n*-фенилендиамин (антиоксидант 4010-А), 2,2,4-триметил-1, 2-дигидрохинолин (ацетонанил).

4) Фосфиты — в основном эфиры пирокатехинфосфористой к-ты, напр. 2, 6-ди-*трет*-бутил-4-метил — фениловый эфир пирокатехинфосфористой к-ты. Следует отметить, что сами эфиры пирокатехинфосфористой к-ты не тормозят окисление. При их гидролизе постепенно выделяется пирокатехин и другие стабилизаторы, к-рые в малых концентрациях являются эффективными антиоксидантами. Хорошими антиоксидантами для полиамидов, полиформальдегида и нек-рых других полимеров являются стабильные азотнокисные радикалы, напр. 2,2,6, 6-тетраметилпиперидонокись или 2,2,6,6-тетраметил-4-этилпиперидонокись.

Ряд органич. сульфидов способен разрушать гидроперекиси без образования радикалов:

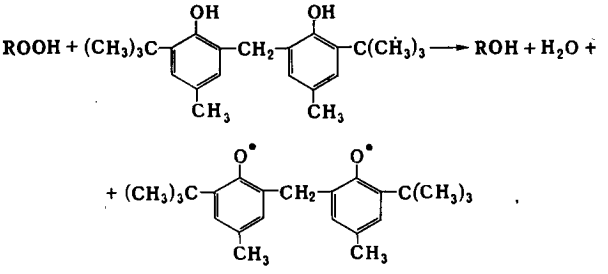
$$ROOH + R'SR'' \xrightarrow{k_6} ROH + R'\overset{O}{\overset{\|}{S}}R''.$$

Таким образом, введение сульфидов способствует торможению окисления. Критич. концентрация антиоксиданта в присутствии сульфидов определяется ур-нием:

$$x_{кр} = \frac{\delta k_1 k_4 [RH]^2}{(1-\delta) k_4 k_3 [RH] + k_3 k_6 [R_2S]}$$

Как видно из этого ур-ния, введение в полимер сульфида должно резко уменьшить $x_{кр.}$ и, следовательно, повысить эффективность антиоксиданта. Подобную роль играет, напр., дидецилсульфид при введении в *полипропилен*, стабилизированный слабым антиоксидантом — 2,6-ди-*трет*-октил-4-метилфенолом. Каждый из этих ингибиторов окисления лишь незначительно замедляет старение полимера. В смеси же они удлиняют период индукции окисления полипропилена при 200° и давлении кислорода 300 *мм рт. ст.* до 450 мин. Такое взаимное усиление эффективности антиоксидантов наз. синергизмом. Повышение эффективности антиоксиданта может наблюдаться и в том случае, когда атом серы, способный разрушать гидроперекиси, и гидроксил, обрывающий цепи окисления, находятся в одной молекуле. Примером такого весьма эффективного антиоксиданта является ди-*трет*-бутил-*n*-крезолсульфид, имеющий фирменное название САО-6.

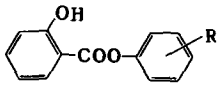
Следует отметить, что разрушать гидроперекиси без образования активных радикалов могут не только органич. сульфиды, но и нек-рые бифенолы. Так, антиоксидант 2246, по-видимому, может реагировать с гидроперекисями по реакции:



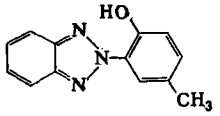
При термоокислительной деструкции нек-рых полимеров выделяются летучие продукты, напр. формальдегид в случае полиформальдегида и хлористый водород в случае поливинилхлорида. При этом для стабилизации наряду с антиоксидантом необходимо вносить в полимер вещество, связывающее летучий продукт. В полиформальдегид вместе с антиоксидантом вносят полиамид для связывания CH_2O, а в поливинилхлорид — соли жирных к-т или эпоксидные соединения для связывания HCl.

Фотостабилизаторы ингибируют фотолиз (в отсутствии кислорода) и фотоокисление. Механизм их действия изучен меньше, чем механизм действия антиоксидантов. Предполагают, что фотостабилизаторы поглощают химически действующие лучи света либо преобразуют химически активные лучи света в неактивные. В последнем случае имеет место фотолюминесценция, причем в соответствии с законом Стокса излучаются более длинноволновые лучи света по сравнению с поглощаемыми. В качестве фотостабилизаторов для различных полимеров применяют следующие группы соединений:

1) Производные бензофенона, напр. 2-окси-4-октилоксибензофенон, к-рый ингибирует атмосферное старение пленок полиолефинов;

2) Эфиры салициловой кислоты общей формулы  , применяющиеся для светостабилизации полиолефинов и поливинилхлорида;

3) Производные 1,2,3-триазола, напр. тинувин-П.



Антирады — стабилизаторы, к-рые тормозят старение полимеров под влиянием радиоактивных излучений. γ-Лучи и другие виды радиоактивных излучений вызывают образование в полимере радикалов, что приводит к сшиванию цепей или к деструкции макромолекул. В качестве антирадов можно применять ароматич. соединения с конденсированными кольцами, а также нек-рые стабильные радикалы.

Для борьбы с механодеструкцией изделий, подвергающихся переменной нагрузке, применяют различные стабилизаторы, способные улавливать радикалы. Механизм действия стабилизаторов против механодеструкции и против усталости полимеров изучен очень слабо.

Лит.: Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, М., 1964; Нейман М. Б., Усп. химии, 1964, 33, вып. 1, с. 28; Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н., Торможение процессов окисления жиров, М., 1961; Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ., М., 1959; Городон Г. Я., Стабилизация синтетических полимеров, М., 1963. *М. Б. Нейман.*

СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА (в фотографии) — вещества, применяемые для торможения «химического» созревания *эмульсий фотографических* и роста вуали при хранении *фотографических светочувствительных материалов* (галогенидосеребряных). В качестве С. в. известны комплексные соли Hg, Au, Pt, Pa и др. тяжелых металлов, а также соли Ag и Au. В эмульсионной технологии наиболее распространены гетероциклич. соединения (производные пиридина, имидазола, бензимидазола, тиазола, бензтиазола, бензоксазола, триазола, тетразола, тетразоиндена — триазоиндолицина, пентазоиндена и вещества, молекулы к-рых сочетают эти циклы). Стабилизация производится введением водных либо других р-ров С. в. в жидкую фотографич. эмульсию перед ее нанесением на подложку. Обычные концентрации С. в. $5\cdot10^{-4}$ — $5\cdot10^{-3}$ *моля/моль* Ag.

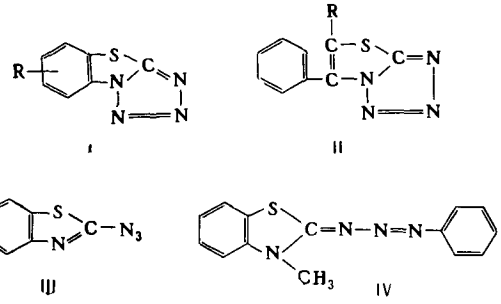
По механизму действия различают:

1. С. в., образующие труднорастворимые серебряные соли (С. в. I), с произведением растворимости меньшим или равным произведению растворимости соответствующего галогенида серебра, используемого в фотографич. эмульсии.

Вещество	Произведение растворимости (25°)
Хлористое серебро	$1,7\cdot10^{-10}$
Бромистое серебро	$6,3\cdot10^{-13}$
Бензимидазолат серебра	$3,2\cdot10^{-13}$
2-Метилбензимидазолат серебра	$6,3\cdot10^{-13}$
5-Нитробензимидазолат серебра	$6,2\cdot10^{-12}$
1-Фенил-5-меркаптотетразолат серебра	$1,1\cdot10^{-14}$
2-Меркаптобензоксазолат серебра	$2,5\cdot10^{-16}$
5-Метил-7-окси-1,3,4-триазоиндолицинат серебра	$1,7\cdot10^{-12}$(20°)

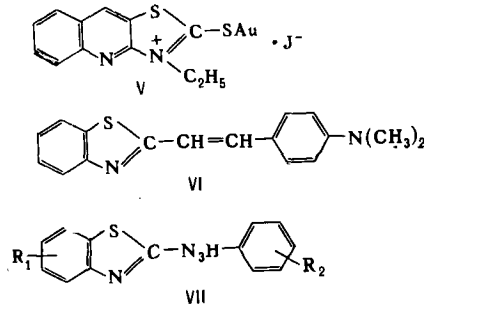
С. в. I являются кислотами либо амфотерными веществами, способными вытеснять галогенид-ион с поверхности галогенидосеребряной фазы и тормозить перекристаллизационный процесс при синтезе фотографич. эмульсии. С. в. I адсорбируются на эмульсионной твердой фазе монослоями и препятствуют тем самым течению топохимич. реакций созревания эмульсии и вуалированию готового фотографич. слоя при его хранении. Связывая Ag-ион, С. в. I влияют на соотношение ионов в эмульсионной жидкой фазе и поэтому не могут быть применены для стабилизации эмульсий при $pAg < 8$. Большинство этих веществ тормозит процесс проявления.

2. С. в., образующие ионно-дипольные соединения с поверхностью галогенидосеребряной фазы (С. в. II). Наиболее изучены производные тетразолобензтиазола (I), тиазолотетразола (II), бензтиазолилазида (III) с алкил-, арил-, алкокси-, галогено-, нитро-, ацетиламинозаместителями, а также нек-рые бензтиазолилтриазены, напр. (IV).



Стабилизирующее действие С. в. II связано с их необратимой адсорбцией на микрокристаллах галогенида серебра, при этом степень заполнения поверхности не превышает 5%. Адсорбированные молекулы С. в. II имеют полярную структуру с длиной диполя ок. 3,6 Å. В случае конденсированных тетразолов это происходит в результате тетразоло-азидной таутомерии. В отличие от С. в. I, С. в. II не влияют на концентрацию ионов серебра в эмульсии и могут быть использованы для стабилизации при $pAg < 8$. В концентрациях больших, чем оптимальные для стабилизации, С. в. II тормозят процесс проявления.

3. С. в., обладающие одновременно свойствами сенсибилизаторов (С. в. III), напр. вещества (V, VI и VII), где R_1 = H, Alk, Ar; R_2 = H, SO_3H, COOH.



Все изученные С. в. III — ортохроматич. сенсибилизаторы. Механизм стабилизирующего действия С. в. III не изучен, но, по-видимому, сходен для одних веществ с С. в. II, для других — с С. в. I.

Лит.: Фаерман Г. П. [и др.], Усп. научной фотографии, 1957, 5, 75, 81, 95, 107, 114; Шеберстов В. И., там же, 1960, 7, 25; Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960; Иванов Б. М. [и др.], Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1963, 8, вып. 4, 253; вып. 6, 419. *Б. М. Иванов, В. А. Боголюбский.*

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ — см. *Изотопы*.

СТАЛЬ — см. *Железа сплавы.*

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ — эталоны для химич. и спектрального анализа. С. о. представляют собой различные материалы, химич. состав к-рых точно установлен по ряду элементов. С. о. применяют для контроля химич. состава сырья (руд, агломератов, концентратов, флюсов, огнеупоров и др.), полупродуктов (штейнов, шлаков и др.) и продукции (металлов, сплавов и др.), металлургической и машиностроительной (металлообрабатывающей) пром-сти на содержание в них тех или иных компонентов.

С. о. должны отвечать следующим требованиям: 1) содержание элементов в С. о. не должно меняться как в процессе измерения (анализа), так и при хранении в течение достаточно длительного времени; 2) истинным (в пределах допустимой, регламентированной, погрешности) значением величин, характеризующих С. о. по содержанию эталонированных элементов; 3) однородностью химич. состава по всей массе С. о.; однородность должна обеспечить полную тождественность отбираемых от него навесок для анализа на протяжении всего срока пользования С. о.; 4) физич. состоянием, соответствующим предусмотренным методикой, применяемой для выполнения контроля химич. состава материала; напр., С. о. сплавов для химич. анализа д. б. в виде мелкой стружки, приготовленной на токарных станках и пропущенной через дробитель специальной конструкции; С.о. сплавов для спектрального анализа представляют собой монолитные стержни (электроды); С. о. руд, ферросплавов, нек-рых чистых металлов, шлаков, флюсов, огнеупоров готовят в виде порошков.

Состав С. о. должен быть установлен с точностью большей, чем требуется при установлении химич. состава анализируемого производственного образца. Для этого анализ С. о. проводят различными методами в нескольких лабораториях н.-и. институтов и заводов высококвалифицированными химиками-аналитиками и физиками-спектроскопистами; из ряда результатов выводят «установленное содержание» для каждого элемента. Расхождение («отклонения») между результатом определения содержания данного элемента в С. о., полученным при его анализе для текущего контроля и приведенным в свидетельстве «установленным» содержанием, регламентируется соответствующими допусками. С. о. должны обладать повышенной однородностью материала. Однородность С. о. должна быть поставлена в зависимость от точности химич. анализа. С. о. считается однородным, если отклонения от «идеальной» однородности будут находиться за пределами точности химич. анализа и практически не влиять на его результаты. Допустимая предельная степень неоднородности материала С. о. по эталонированным элементам принята равной 0,1—0,2% от величины, характеризующей воспроизводимость наиболее точного (арбитражного) метода анализа, применяемого для определения содержания соответствующего элемента. Напр., точность метода ± 0,003%, допустимая предельная степень неоднородности ± 0,0003—0,0006%. Т. обр., химич. однородность материала С. о. количественно связана с величиной точности определения элемента и должна количественно учитываться в процессе приготовления С. о.

Недостаточная однородность материала вызывает непостоянство (невоспроизводимость) результатов анализа и приводит к неправильному установлению химич. состава С. о. Основной задачей в приготовлении материала С. о. является повышение, по сравнению с исходным материалом, равномерности распределения компонентов. Это достигается измельчением исходного материала и дальнейшим тщательным его перемешиванием.

С. о. являются основным критерием для оценки правильности проведенного контроля качества продукции металлургич. и металлообрабатывающей промышленности по ее химич. составу.

Лит.: Дымов А. М., Технический анализ руд и металлов, 5 изд., М., 1949; Соловьев В. М., Заводск. лабор., 1939, 8, № 2.

В. В. Степин.

СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ — условно принятые термодинамич. состояния чистых веществ и компонентов р-ров. Для большинства термодинамич. функций в настоящее время доступно определение только изменения их в том или другом процессе, но не абсолютных значений их. При сопоставлении изменений этих функций разных веществ в каких-нибудь аналогичных процессах принято относить эти изменения к сравнимому начальному (или конечному) состоянию этих веществ, к-рое определяется по принятому для данной цели условию и обозначается в таких случаях как С. с.

В качестве С. с. чистого газа принимается при каждой темп-ре такое, большей частью гипотетическое состояние, в к-ром летучесть равна давлению и равняется 1. Можно считать, что при обычных условиях ($p = 1$ *атм*) состояние несжижаемых при комнатной темп-ре газов не сильно отличается от С. с. Для чистых жидкостей или твердых тел в качестве С. с. принимается для каждой темп-ры реальное состояние жидкости или твердого тела под давлением, равным 1 *атм*. При существовании разных модификаций в качестве С. с. принимают форму, к-рая в термодинамич. отношении является наиболее устойчивой в данных условиях. В случае растворов в качестве С. с. для растворителя обычно принимают состояние чистого растворителя. Для растворенного вещества С. с. будет его состояние в бесконечно разб. р-ре, когда активность вещества принимается равной концентрации (обычно — молярной доле или, для р-ров электролитов,— молярности, см. *Концентрация*).

Представление о С. с. широко используется в термодинамике химических реакций. Для термохимич. расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям (см. *Теплота образования*). Это обусловлено тем, что тепловые эффекты зависят от темп-ры и, в меньшей степени, от давления (для реакций в р-рах — от концентрации). В термохимии в качестве С. с. принимают состояние веществ, в к-ром они находятся при данной темп-ре и $p=1$ *атм* (как уже указывалось, для газов состояние при $p = 1$ *атм* большей частью существенно не отличается от С. с.). Стандартные термодинамич. параметры химич. реакций относятся к такому состоянию реакционной системы, в к-ром каждый из компонентов реакции находится в С. с. (см. *Термодинамика химическая*). Для реакций, в к-рых участвуют два или большее число веществ в газообразном состоянии, этому условию более или менее удовлетворяет С. с., когда парциальное давление каждого из них равно 1 *атм* (общее давление будет соответственно больше). В качестве стандартной темп-ры, к к-рой обычно относятся различные справочные значения в химич. термодинамике, в настоящее время обычно принимают темп-ру 25°С = =298,15° К. Следует отметить, что физич. реализуемость существования вещества в С. с. не является обязательной. Напр., в расчетах может фигурировать величина *теплоты образования* газообразной H_2O при 25° С в С. с., хотя подобное состояние ($p = 1$ *атм*) для газообразной воды при 25°С не реализуемо.

Лит.: Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953.

СТАНДАРТНЫЕ ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ— р-ры с точно известной концентрацией реактива; применяются в качестве основных рабочих р-ров

во всех методах титриметрич. анализа. При титриметрич. анализе для расчета результатов устанавливают количество С. т. р., затраченного на взаимодействие с определяемым веществом по определенной реакции. Поэтому точность расчетов существенно зависит от точности установления концентрации соответствующего С. т. р.

Концентрацию С. т. р. чаще всего выражают нормальностью, т. е. количеством грамм-эквивалентов вещества в 1 *л*. Для практич. целей нередко пользуются также значением титра — количеством вещества в граммах на 1 *мл*. С целью экономии времени на расчеты иногда пользуются также значением титра, выраженным в граммах того вещества, к-рое определяют данным С. т. р. Так, выражение «титр соляной к-ты по карбонату натрия, равный 0,005» (обозначение: $T_{HCl/Na_2CO_3}=0{,}005$) обозначает, что 1 *мл* данного С. т. р. соляной к-ты эквивалентен 0,005 *г* карбоната натрия. Для установления нормальности С. т. р. применяют след. методы.

а) Весовой — применяется редко, т. к. требует много времени.

б) По точной навеске чистого препарата рабочего реактива определенного состава, после растворения навески в определенном объеме воды или другого растворителя. Метод характеризуется высокой точностью, однако применяется довольно редко, т. к. наиболее важные реактивы различных методов титриметрич. анализа трудно получить в виде препаратов определенного состава. Так, напр., даже химически чистые препараты NaOH содержат примеси карбонатов, а также влагу. Из точных навесок чистых препаратов готовят С. т. р. соляной к-ты, бихромата калия, иода и нек-рых др. реактивов.

в) По исходным веществам, т. е. по точным навескам различных веществ, состав к-рых точно отвечает определенной ф-ле. Метод характеризуется высокой точностью и может применяться во всех случаях титриметрич. анализа.

Наиболее распространены следующие исходные вещества. Нормальность С. т. р. соляной к-ты устанавливают по навеске буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$); применяют также безводный карбонат натрия. Нормальность С. т. р. щелочи устанавливают по щавелевой к-те ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Последний препарат пригоден также для установки нормальности перманганата калия. Основной С. т. р. иодометрии — тиосульфат натрия, устанавливают по бихромату калия (иодометрич. методом). В аргентометрии р-р нитрата серебра устанавливают по безводному хлориду натрия.

При установке С. т. р. комплексонометрии — этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), пользуются чистым препаратом карбоната кальция или металлич. цинком, после их растворения в к-те. Для точных анализов в комплексонометрии рекомендуют в качестве исходного вещества пользоваться чистым образцом того металла (или его соли), к-рый предполагают титровать. Кроме названных выше, известно много др. исходных веществ.

г) По С. т. р. др. веществ. Метод обычно менее точен, по сравнению с предыдущими, однако он является простым и поэтому широко применяется. Часто в каждом методе титриметрич. анализа только один С. т. р. устанавливают по исходному веществу, а остальные С. т. р. устанавливают по первому С.т. р. Для расчетов пользуются ф-лой: $N_1V_1 = N_2V_2$, где N и V — нормальность и объем соответствующих р-ров.

Метод применяется также для контроля С. т. р. различных других методов. Подобные методы рекомендуют также для контроля точности установки нормальности. Для этого сравнивают два С. т. р. различных веществ, установленных по разным исходным веществам.

д) По фиксаналам или стандарт-титрам. Обычно ампула стандарт-титра (фиксанала) содержит 0,1 *г-экв* данного вещества. Для применения такую ампулу осторожно разбивают в специальном приспособлении, чаще всего «бойком» в воронке. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу и разбавляют до определенного объема. Полученный р-р используют непосредственно как С. т. р. или с помощью этого р-ра устанавливают нормальность другого С. т. р. При пользовании стандарт-титром необходимо соблюдать определенные условия. Так, стандарт-титры перманганата калия или щавелевой к-ты необходимо растворять в воде, свободной от пыли или примесей органич. веществ. Для этого воду предварительно перегоняют в присутствии перманганата и щелочи.

В различных методах титриметрич. анализа применяют различные С. т. р. Наиболее важные следующие: в методах кислотно-основного титрования — С. т. р. соляной к-ты и щелочи. В окислительно-восстановительных — р-ры перманганата калия и тиосульфата натрия; эти р-ры можно использовать как С. т. р. только через нек-рое время после приготовления. Нек-рые С. т. р., напр. бихромат калия или бромат калия, более устойчивы, лучше сохраняются и могут применяться тотчас после приготовления. Устойчивы также р-ры аргентометрии. Для приготовления основного С. т. р. комплексонометрии — р-ра ЭДТА, следует очищать воду от следов тяжелых металлов. Для такой очистки лучше всего пользоваться ионитными методами.

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. В., Количественный анализ, 2 изд., М., 1962; Кольтгоф И. М., Стенгер В. А., Объемный анализ, пер. с англ., т. 1, М.—Л., 1950. *А. К. Бабко.*

СТАНДАРТ-ТИТРЫ — см. *Стандартные титрованные растворы.*

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ — процесс, при к-ром под влиянием различных факторов изменяется состав и структура полимерных молекул. В результате старения обычно ухудшаются механич. и электрич. свойства полимеров. Различают два вида С. п. — деструкцию, при к-рой длинные цепочки полимерных молекул расщепляются, и структурирование — образование трехмерного полимера (см. *Структурирование полимеров*). С. п. при высоких темп-рах в отсутствии кислорода обычно наз. термич. деструкцией. С. п. значительно ускоряется в присутствии кислорода или воздуха. Окисление полимера может инициироваться под влиянием тепла (термоокислительная деструкция) и света (фотоокислительная деструкция). Деструкция под влиянием γ-лучей носит название радиационной, а под действием механич. сил (напр., при вальцевании) механохимической. Часто С. п. развивается под влиянием различных агрессивных жидкостей или газов, напр. кислот, щелочей и газообразного хлора. Во всех случаях деструкция может сопровождаться структурированием. При деструкции мол. вес полимера падает, а при структурировании возрастает.

Термическая деструкция в большинстве случаев является радикально-цепной реакцией без разветвлений. Скорость ее максимальна в начале процесса. При инициировании деструкции чаще всего полимерная цепочка рвется на части, причем в основном по связи С—С. Хотя энергия этой связи около 80 *ккал*, эффективная энергия активации термич. деструкции обычно не более 30—50 *ккал*, что связано с цепным механизмом реакции. При повышении темп-ры скорость деструкции возрастает.

При термич. деструкции карбоцепных полимеров разрывается связь С—С и образуются макрорадикалы, напр. в случае *полиэтилена* радикалы следующего строения: $\sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2$

Этот радикал может отщепить молекулу этилена $CH_2=CH_2$, причем затрата энергии на разрыв связи С—С частично компенсируется энергией, выделяющейся при образовании двойной связи. Такой процесс можно назвать деполимеризацией. Наряду с деполимеризацией может происходить изомеризация первичного радикала, связанная с миграцией атома водорода — от одного атома углерода к другому. При изомеризации радикала I может образоваться радикал II

$$\sim CH_2-CH_2-CH_2-\underset{II}{\dot{C}H}-CH_2-CH_3$$

Радикал II может отщепить молекулу бутена-1.

Изомеризация макрорадикалов наблюдалась при термич. распаде *полипропилена*, *полиэтиленоксида*, *полипропиленоксида*, *полиоксиметилена* и др. полимеров. В результате изомеризации макрорадикалов при термич. распаде полиоксиметилена в небольших количествах образуются метилформиат и метиловый спирт. Образование этих продуктов указывает на радикальный характер процесса. Термич. распад начинается либо с концов макромолекул, либо с середины по закону случая. В первом случае процесс тем медленнее, чем больше мол. вес полимера. Если распад происходит по закону случая, то его скорость не зависит от молекулярного веса.

Термоокислительная деструкция полимеров — цепная реакция с вырожденными разветвлениями. Разветвляющими агентами являются гидроперекиси, альдегиды и другие промежуточные продукты, окисляющиеся легче, чем исходный полимер. Для окисления полимера характерно автоускорение. Поэтому в начале процесса обычно наблюдается период индукции τ, к-рый сокращается при повышении темп-ры и давления кислорода. Часто о кинетике термоокислительной деструкции судят по скорости поглощения кислорода. Количество поглощенного кислорода x на первых стадиях процесса хорошо описывается ур-нием Н. Н. Семенова: $x = Ae^{\varphi t}$, где φ — фактор аутокатализа, А — константа, t — время. На более поздних стадиях аутоускорение постепенно уменьшается и делается отрицательным.

Чаще всего окисление полимера прекращается, когда расходуется лишь малая часть кислорода и окисляется только 10—20% полимера. Очевидно, что при окислении наряду с ускоряющим продуктом образуется также продукт, тормозящий реакцию. Продукт этот нелетуч и находится не в газовой фазе, а в самом деструктированном полимере. Поэтому добавление небольшого количества продуктов деструкции к чистому полимеру обычно сильно замедляет окисление. В нек-рых случаях удалось выделить и идентифицировать тормозящий продукт, образующийся при термоокислительной деструкции. В случае *поликарбоната* таким продуктом является дифенилолпропан, в случае поливинилхлорида — по-видимому, соединение с системой сопряженных связей.

Благодаря образованию тормозящих продуктов, кривые поглощения кислорода при окислении ряда полимеров имеют S-образную форму. Если ур-ние Н. Н. Семенова хорошо описывает лишь начальную стадию разветвленного цепного процесса окисления, то весь процесс может быть описан полуэмпирич. ф-лой, предложенной Б. М. Коварской:

$$\frac{\alpha-x}{\beta+x}\cdot\frac{\beta}{\alpha}=e^{-\gamma t}$$

где x — количество поглощенного кислорода при окислении полимера, t — время, α, β и γ — постоянные параметры. При малых значениях x по сравнению с α это ур-ние преобразуется в ур-ние Н. Н. Семенова. При окислении нек-рых полимеров, напр. полиформальдегида и полиэтиленоксида, тормозящий продукт не образуется в заметных количествах, и окисление проходит до конца. Тормозящий продукт, образующийся при окислении, недостаточно эффективен. Окисление проходит довольно глубоко, причем механич. и электрич. свойства полимера резко ухудшаются. Поэтому для сохранения свойств полимера при его переработке и длительной эксплуатации необходимо вводить в него эффективные стабилизаторы (см. *Стабилизация полимеров*).

Фотодеструкция полимеров идет под влиянием лучей света, способных поглощаться полимером. Наиболее активны лучи с длиной волны от 300 до 400 *ммк*. Поглощающими центрами чаще всего являются карбонильные и другие кислородсодержащие группы, а также ароматич. соединения. В присутствии кислорода свет инициирует цепную окислительную реакцию. При фотоокислении резко увеличивается число СО-групп в полимере. Часто происходит выделение легко летучих продуктов. В результате фотоокисления резко падает механич. прочность полимера и повышается его хрупкость. Наиболее опасно фотоокисление для пленочных и текстильных материалов. Поэтому в полимеры, к-рые идут для их изготовления, необходимо вводить фотостабилизаторы.

Радиационное С. п. происходит под влиянием γ-лучей и других радиоактивных излучений. При этом в полимере возникают свободные радикалы, отдельные цепи сшиваются с образованием трехмерной сетки. Рекомбинация радикалов ниже темп-ры стеклования чрезвычайно затруднена. При более высоких темп-рах радикалы рекомбинируют сравнительно быстро. Образование сетчатых структур замедляет рекомбинацию (см. *Радиационно-химические превращения полимеров*).

О механохимич. деструкции полимеров см. *Механохимия полимеров*.

Лит.: Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, М., 1964; Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ., М., 1959. *М. Б. Нейман.*

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА устанавливает связь между термодинамич. свойствами системы, построенной из множества частиц, и свойствами самих частиц. Эта связь осуществляется через статистическую сумму, или сумму по состояниям системы, Z.

Для замкнутой системы, находящейся в тепловом равновесии с внешней средой (канонич. ансамбль), квантовомеханич. выражение для Z имеет вид:

$$Z=\sum_n e^{-E_n/kT}$$

где суммирование производится по всем n допустимым квантовым состояниям системы, характеризующимся энергией E_n, k — постоянная Больцмана и T — абс. темп-ра. Классич. выражение для Z получается заменой суммирования интегрированием по фазовому пространству координат q и импульсов p:

$$Z_{\text{класс}}=\iint e^{-H(p,q)/kT}dp\,dq$$

где $H(p, q)$ — гамильтониан системы. Это выражение является хорошим приближением для Z при условии, что интервал энергий между любыми соседними квантовыми состояниями мал по сравнению с kT.

С. т. определяет зависимость свободной энергии (изохорного потенциала) системы F от Z следующим образом:

$$F=-kT\ln Z$$

откуда на основании общих соотношений термодинамики могут быть найдены все остальные свойства системы, в т. ч. и уравнение состояния, как функции Z и ее производных по темп-ре. Полученные т. обр. формулы справедливы для любой системы, построен-

ной из взаимодействующих частиц, т. е. для твердых тел, жидкостей, газов и плазмы. В частности, с помощью С. т. получены нек-рые важные результаты, касающиеся теории термодинамич. свойств кристаллич. веществ, плотных газов, жидкостей, р-ров электролитов и т. д. Однако при наличии сильных взаимодействий между частицами расчет Z представляет значительные трудности, связанные с недостатком данных об энергетич. состояниях таких систем.

С. т. достигла наибольших успехов в описании свойств идеального газа, т. е. системы, построенной из молекул, способных обмениваться энергией при столкновениях, но во всех других отношениях независимых друг от друга. Энергия межмолекулярных взаимодействий в такой системе пренебрежимо мала, а общая энергия равна сумме энергий отдельных молекул. В частности, для идеального невырожденного (см. *Квантовая статистика*) газа (т. е. газа, характеризующегося невысокими плотностями и не очень низкими темп-рами), состоящего из N тождественных молекул, величина Z может быть представлена через сумму по состояниям одной молекулы Q:

$$Z = Q^N/N!$$

где

$$Q = \sum_i p_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}$$

Здесь ε_i — энергия i-го квантового уровня молекулы, ε_0 — энергия самого низкого (нулевого) уровня, соответствующего минимальным значениям всех квантовых чисел молекулы, и p_i—статистич. вес i-го уровня.

Термодинамич. свойства одного моля ($N_0 = 6{,}02252 \cdot 10^{23}$ *молекул/моль*) идеального газа выражаются через Q и ее производные по темп-ре простыми соотношениями. Так, для внутренней энергии

$$E^\circ - \overset{\circ}{E}_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v$$

для энтальпии

$$H^\circ - \overset{\circ}{E}_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p$$

для свободной энергии изохорного потенциала

$$F^\circ - \overset{\circ}{E}_0 = -RT \ln \frac{Q}{N} - RT$$

для изобарного потенциала

$$G^\circ - \overset{\circ}{E}_0 = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

для энтропии

$$S^\circ = R \ln \frac{Q}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p$$

для теплоемкости при постоянном объеме

$$\overset{\circ}{C}_v = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_v$$

для теплоемкости при постоянном давлении

$$\overset{\circ}{C}_p = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_p$$

В этих формулах R — универсальная газовая постоянная ($R = 1{,}98717$ *кал/моль·град*) и $\overset{\circ}{E}_0$ — внутренняя энергия газа при 0° К, или нулевая энергия газа. Индекс «°» означает, что данная величина относится к *стандартному состоянию*, т. е. состоянию идеального газа при давлении 1 *атм*.

Для вычисления Q необходимо знать все энергетич. уровни молекулы. В общем случае отдельные виды движения в молекуле взаимосвязаны, однако с различной степенью приближения их можно трактовать как независимые, и тогда сумма по состояниям молекулы может быть представлена в виде произведения отдельных составляющих, а термодинамич. свойства — в виде сумм соответствующих величин. Наиболее оправданным с точки зрения квантовой механики является разделение суммы по состояниям на составляющие, связанные с поступательным движением молекул и с внутримолекулярными движениями:

$$Q = Q_{\text{пост.}} Q_{\text{вн.}}$$

Составляющие поступательного движения являются простыми функциями мол. веса M, темп-ры и объема (или давления) газа:

$$Q_{\text{пост.}} = \left(\frac{2\pi MkT}{N_0 h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{p}$$

где h — постоянная Планка. Тогда при $p = 1$ *атм* ($v = 1$ *см*^{3})

$$\frac{\left(E^\circ - \overset{\circ}{E}_0\right)_{\text{пост.}}}{T} = \overset{\circ}{C}_{v\,\text{пост.}} = 2{,}9807 \text{ кал/моль·град}$$

$$\frac{\left(H^\circ - \overset{\circ}{E}_0\right)_{\text{пост.}}}{T} = \overset{\circ}{C}_{p\,\text{пост.}} = 4{,}9679 \text{ кал/моль·град}$$

$$\overset{\circ}{S}_{\text{пост.}} = 6{,}86344 \lg M + 11{,}43907 \lg T - 2{,}3150 \text{ кал/моль·град}$$

Расчет внутримолекулярных составляющих сложнее и обычно производится на основании молекулярных постоянных, получаемых при исследованиях *атомных спектров* и *молекулярных спектров*. Для атомов (одноатомных молекул) $Q_{\text{вн.}}$ представляет собой сумму по электронным состояниям атома; для молекул $Q_{\text{вн.}}$ — сумма по электронным, колебательным и вращательным состояниям молекулы. При вычислении термодинамич. свойств идеальных газов методами С. т. обычно не учитываются составляющие, обусловленные спином ядер; вычисленные т. обр. величины наз. иногда виртуальными или практическими.

Наиболее точный метод расчета $Q_{\text{вн.}}$ заключается в непосредственном суммировании по всем внутримолекулярным состояниям; однако такой способ требует большого объема расчетов, в особенности при высоких темп-рах, и может быть эффективно осуществлен только для простейших молекул при использовании быстродействующих электронных счетных машин. На практике расчет $Q_{\text{вн.}}$ чаще производится с помощью различных приближенных методов, самым простым из к-рых является метод, основанный на предположении о том, что вращение молекул — жесткое, а колебания — гармонические (т. наз. приближение «жесткий ротатор—гармонич. осциллятор»). В этом приближении

$$Q_{\text{вн.}} = Q_{\text{эг.}} Q_{\text{вр.}} Q_{\text{кол.}}$$

Здесь составляющая электронного движения

$$Q_{\text{эл.}} = p_м$$

где $p_м$ — статистич. вес основного электронного состояния молекулы (возбужденные электронные состояния в этом приближении, как правило, не принимаются во внимание); составляющая жесткого ротатора для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$Q_{\text{вр.}} = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB_0}$$

и для нелинейных многоатомных молекул

$$Q_{\text{вр}} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{A_0 B_0 C_0} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3}$$

Здесь σ — число симметрии молекулы, A_0, B_0 и C_0— вращательные постоянные и c — скорость света. Составляющая гармонич. осциллятора для двухатомных молекул

$$Q_{\text{кол.}} = (1 - e^{-u})^{-1}$$

и для многоатомных молекул

$$Q_{\text{кол.}} = \prod_i (1 - e^{-u_i})^{-d_i}$$

где $u_i = (hc/kT)\nu_i$ и ν_i — основная частота молекулы в $см^{-1}$, d_i — степень вырождения i-й частоты.

Тогда

$$\frac{(E^\circ - E_0^\circ)_{\text{эл.}}}{T} = \frac{(H^\circ - E^\circ)_{\text{эл.}}}{T} = C^\circ_{v\ \text{эл.}} = C^\circ_{p\ \text{эл.}} = 0$$

$$S^\circ_{\text{эл.}} = 4{,}57563 \lg p_м \ \textit{кал/моль·град}$$

для любых молекул

$$\frac{(E^\circ - E_0^\circ)_{\text{вр.}}}{T} = \frac{(H^\circ - E_0^\circ)_{\text{вр.}}}{T} = C^\circ_{v\ \text{вр.}} = C^\circ_{p\ \text{вр.}} = 1{,}9872 \ \textit{кал/моль·град}$$

$$S^\circ_{\text{вр.}} = 4{,}57563\,[\lg T + \lg (I_0 \cdot 10^{39}) - \lg \sigma] - 0{,}7811 \ \textit{кал/моль·град}$$

для двухатомных и линейных многоатомных молекул (I_0 — момент инерции в $г \cdot см^2$),

$$\frac{(E^\circ - E_0^\circ)_{\text{вр.}}}{T} = \frac{(H^\circ - E_0^\circ)_{\text{вр.}}}{T} = C^\circ_{v\ \text{вр.}} = C^\circ_{p\ \text{вр.}} = 1{,}9872 \ \textit{кал/моль·град}$$

$$S^\circ_{\text{вр.}} = 6{,}86344 \lg T + 2{,}28781 \lg (I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 4{,}57563 \lg \sigma - 0{,}0342 \ \textit{кал/моль·град}$$

для многоатомных нелинейных молекул ($I_A \cdot I_B \cdot I_C$ — произведение главных моментов инерции в $г^3 \cdot см^6$)

$$\frac{(E^\circ - E_0^\circ)_{\text{кол.}}}{T} = \frac{(H^\circ - E_0^\circ)_{\text{кол.}}}{T} = 1{,}98717 \sum_i d_i \frac{u_i}{e^{u_i} - 1} \ \textit{кал/моль·град}$$

$$C^\circ_{v\ \text{кол.}} = C^\circ_{p\ \text{кол.}} = 1{,}98717 \sum_i d_i \frac{u_i^2\, e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} \ \textit{кал/моль·град}$$

$$S^\circ_{\text{кол.}} = -4{,}57563 \sum_i d_i \lg (1 - e^{-u_i}) + 1{,}98717 \sum_i d_i \frac{u_i}{e^{u_i} - 1} \ \textit{кал/моль·град}$$

для любых молекул (в случае двухатомных молекул в суммах берется только один член и $d_i = 1$); $hc/k = 1{,}43879$ $см \cdot град$.

Приближение «жесткий ротатор — гармонич. осциллятор», как правило, дает удовлетворительные результаты при сравнительно низких темп-рах (до 1000—3000° К). Уточнение этого приближения обычно производится с помощью различных поправок, учитывающих ангармоничность колебаний, нежесткость вращения (т.е. эффекты центробежного растяжения и взаимодействия колебаний и вращения), мультиплетность электронных состояний, наличие возбужденных электронных состояний и т. д. Эти поправки обычно имеют существенное значение при высоких темп-рах, выше 2000—3000°К (исключение составляет поправка на мультиплетность основного электронного состояния); при более высоких темп-рах, выше 6000—10000° К, важную роль играют также эффекты ограничения сумм по колебательным и вращательным уровням, число к-рых в молекуле является конечным.

Важным применением С. т. является расчет химич. равновесий по данным о термодинамич. свойствах веществ (см. *Равновесие химическое*, *Термодинамика химическая*). Константа равновесия химич. реакции при постоянном давлении K_p связана с изменением изобарного потенциала в процессе реакции соотношением

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ$$

или в ином виде

$$R \ln K_p = \Delta \left(-\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T} \right) - \frac{\Delta E_0^\circ}{T}$$

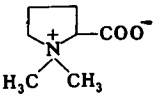
где ΔE_0° — изменение нулевой энергии в процессе реакции, или тепловой эффект реакции при 0° К, а функция $-\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T}$, обозначаемая часто как Ф*, имеет простую зависимость от Q

$$\Phi^* = R \ln \frac{Q}{N}$$

и обычно приводится в таблицах термодинамич. свойств.

Лит.: Глесстон С., Теоретическая химия, пер. с англ., М., 1950; Годнев И. Н., Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, М., 1956; Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. 1—2, М., 1962; Майер Дж., Гепперт-Майер М., Статистическая механика, пер. с англ., М., 1952. *В. С. Юнгман.*

СТАХИДРИН — N-метилированное производное *пролина*



Относится к числу *бетаинов*, встречается во многих растениях.

СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (октадекановая кислота) $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, мол. в. 284,47, известна в трех модификациях (A, B, C); наиболее стабильная форма C, в к-рую при 54° переходит форма A и при 46° — форма B; формы A и C возникают при кристаллизации С. к. из уксусной к-ты при 30°, форма B выделяется при медленном испарении эфирного р-ра вещества при комнатной темп-ре, форма C образуется при кристаллизации расплавленной к-ты. С. к. — бесцветные кристаллы; т. пл. 69,6°; т. кип. 376,1°/760 *мм*, 291°/100 *мм*; d_4^{70} 0,849, d_4^{90} 0,835; n_D^{60} 1,4374, n_D^{80} 1,4296; поверхностное натяжение 28,9 (70°), 22,9 (158°) *дин/см*; вязкость 0,094 (70°), 0,056 (90°), 0,0107 (200°) *пуаз*. Растворимость С. к. в *г*/100 *г* растворителя при 20°: растворитель: C_6H_6; $CHCl_3$; C_2H_5OH; CH_3COOH; растворимость 2,4; 6,0; 2,25; 0,12.

С. к. в смеси с пальмитиновой к-той (стеарин) выделяется при прессовании охлажденного гидролизата животных жиров. Для выделения чистой С. к. к горячему спиртовому р-ру стеарина постепенно прибавляют спиртовый р-р ацетата магния, первые порции осадка являются стеаратом магния (дробное осаждение). С. к. получают также гидрированием олеиновой к-ты, кислотным расщеплением цетилацетоуксусного эфира и др. способами:

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{H_2} CH_3(CH_2)_{16}COOH$$

$$CH_3CO{-}\overset{\overset{C_{16}H_{33}}{|}}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{NaOH} CH_3(CH_2)_{16}COOH$$

С. к. применяют для получения октадецилового спирта, октадецил- и метилоктадециламинов, при нефелометрич. определении кальция, магния, лития. Щелочные соли С. к. являются поверхностно-активными веществами.

Эфиры С. к. и глицерина и нек-рых других спиртов (простые и сложные липиды) широко распространены в природе и играют очень важную роль в процессах жизнедеятельности организмов. С. к. находится в нек-рых видах нефти. *Э. Е. Нифантьев.*

СТЕАРОЛОВАЯ КИСЛОТА октадецин-9-овая кислота $CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH$, мол. в. 216,18— бесцветные кристаллы; нерастворима в воде, мало растворима в холодном спирте, хорошо — в горячем спирте, эфире; т. пл. 48,5°, т. кип. 189—190/1,8 *мм*; $n_D^{54,5}$ 1,4510, $n_D^{61,5}$ 1,4484. При обработке дымящей азотной к-той С. к. превращается в 9,10-дикетостеариновую к-ту, при окислении перманганатом калия — в пеларгоновую и корковую к-ты:

$$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH \xrightarrow{HNO_3} CH_3(CH_2)_7COCO(CH_2)_7COOH$$

$$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3(CH_2)_7COOH + HOOC(CH_2)_7COOH$$

Синтезируют С. к. нагреванием до 100° 9,10-дибромстеариновой к-ты со спиртовой щелочью. С. к. содержится в природных маслах, напр. в оливковом и миндальном. *Э. Е. Нифантьев.*

СТЕАТИТ (клиноэнстатит) — керамич. материал, изготовляемый из т а л ь к а при его нагревании и отличающийся высокими диэлектрич. характеристиками. Превращение талька в кристаллич. фазу — клиноэнстатит — происходит след. образом. При нагревании талька, состав наиболее чистых разновидностей к-рого колеблется от 3 $MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ до $4MgO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$ (содержание Fe_2O_3 не более 0,8%), до 700—900° образуется γ-фаза — энстатит, к-рый при 1000—1200° превращается в β-фазу, а при 1250—1300° в α-фазу — клиноэнстатит $MgO \cdot SiO_2$. При этих превращениях образуется стекловидная фаза, в состав к-рой входят MgO, SiO_2 и примеси, находившиеся в исходном материале. В зависимости от сырья и вводимых в керамич. массу добавок молекулярный состав различных видов С. колеблется в пределах: 1,202—1,476 SiO_2; 0,058—0,281 Al_2O_3; 0,876—0,962 MgO; 0,00—0,023 CaO; 0,00—0,017 Na_2O; 0,007—0,046 K_2O. Свойства стеатитовой керамики зависят в основном от содержания в ней кристаллич. фазы — клиноэнстатита, а также от количества и свойств связывающей кристаллы стекловидной фазы. Основные физич. свойства стеатитовой керамики см. *Керамика*, табл. 8.

Наиболее простым способом изготовления стеатитовых изделий является механич. обработка кусков высококачественного природного талька на металлообрабатывающих станках с последующим обжигом при темп-ре не ниже 900°. При более высоких требованиях к стеатитовым изделиям применяют технологич. методы, принятые в керамич. произ-ве (см. *Керамика*). Стеатитовые изделия сложной формы с гладкой поверхностью получают в металлич. формах из термопластич. (парафинового) шликера. Для обжига С. пользуются малогабаритными печами с точным регулированием темп-рного режима.

С. применяют в электро- и радиотехнике как изоляторы различного назначения и ассортимента. Отличительной особенностью С., как диэлектрика, являются более низкие, чем у фарфора и др. изоляторов, диэлектрич. потери в довольно широком диапазоне темп-р. Высокая прочность и относительно легкая обрабатываемость С. в разных стадиях производства благоприятствует его применению в различных аппаратах и приборах, не воспринимающих высоких ударных нагрузок. По отношению к агрессивным реагентам С. уступает фарфору и высокоглиноземистой керамике.

Лит.: Б о г о р о д и ц к и й Н. П., Ф р и д б е р г И. Д., Высокочастотные неорганические диэлектрики, М., 1949. Б у д н и к о в П. П. [и др.], Технология керамики и огнеупоров, М., 1962. *И. А. Булавин.*

СТЕКЛО — аморфный изотропный материал, получаемый переохлаждением расплавов неметаллич. окислов и бескислородных соединений. В отличие от кристаллич. тел, плавящихся при нагревании, С. при повышении темп-ры постепенно размягчается вплоть до образования расплава; при этом постепенно изменяются свойства С. Переход С. из жидкого состояния в твердое — обратимый процесс. Затвердевшее С., будучи переохлажденной системой, находится в состоянии неустойчивого равновесия и при определенных темп-рных условиях может закристаллизоваться. Это свойство С. используется при получении стеклокристаллич. тел (см. *Ситаллы*).

Материалами, склонными к переохлаждению и переходу в стеклообразное состояние, являются гл. обр. *силикаты*, бораты, фосфаты. Наибольшее распространение получили силикатные С., представляющие собой неопределенное химич. соединение кремнезема с др. окислами.

Существует несколько гипотез строения С.— кристаллитная, непрерывной беспорядочной сетки и др. Кристаллитная гипотеза предполагает наличие в неупорядоченном кремнеземном каркасе С. областей, в к-рых в небольших участках (15—25 Å) упорядоченность приближается к кристаллич. структуре. По гипотезе непрерывной беспорядочной сетки наличие участков высокой упорядоченности отрицается, структура С. изображается в виде бесконечной, вполне однородной, сетки из тетраэдров SiO_4, связанных между собой только через кислород.

Ф и з и к о - х и м и ч е с к и е с в о й с т в а с т е к л а зависят от его химич. состава, условий варки, формования и последующей термич и химич. обработки. Важнейшими свойствами С., определяющими условия его варки, формования и отжига, являются вязкость и поверхностное натяжение. Процессы стеклообразования, формования изделий и затвердевания С. протекают в широком интервале значений вязкости (от 10^2 *пуаз* при 1400° до 10^{15} *пуаз* при комнатной темп-ре). При вязкости 10^{13} *пуаз* С. затвердевает. Темп-ра, при к-рой С. достигает вязкости 10^{13} *пуаз*, наз. т е м п е р а т у р о й с т е к л о в а н и я.

Физич. свойства С. характеризуются след. данными:

Вязкость, *пуаз:*	
в начале размягчения	$4,5 \cdot 10^7$
при спекании	10^9
при отжиге	10^{13}—$4 \cdot 10^{14}$
Поверхностное натяжение, *дин/см*	220—380
Плотность, *г/см³*:	
силикатного	2,2—2,5
оптического	до 7
пеностекла	0,1—0,3
Модуль упругости, *кг/мм²*	4800—8300
Прочность, *кг/мм²*:	
при сжатии	50—200
при изгибе	10—25*
при растяжении	3,5—10**
Твердость (по шкале Мооса)	5—7
Микротвердость, *кг/мм²*	480—1000
Уд. теплоемкость, *кал/г·град*	0,08—0,25
Коэфф. теплопроводности, *кал/см·сек·град*	0,0017—0,0032***
Коэфф. термич. расширения	$5 \cdot 10^{-7}$—$200 \cdot 10^{-7}$
Термостойкость, °С:	
обычного силикатного	80—90
боросиликатного	200—250
кварцевого	до 1000
Коэфф. преломления	1,48—1,53
Коэфф. дисперсии	58—70
Диэлектрич. проницаемость:	
кварцевого	3,8
силикатного	6,5—8
свинцового	16
Диэлектрич. прочность, *кв/см*:	
кварцевого	350—400
силикатного	160—640

* У отожженного и закаленного С. в 5—6 раз больше.
** Кроме *стекловолокна*.
*** Пеностекла 0,00018—0,00025.

С.— химически стойкий материал, однако почти нет С., к-рые в той или иной степени не реагировали бы с водой. Химич. устойчивость С. по отношению к воде характеризуется 5 гидролитич. классами — по количеству щелочей и др. растворимых компонентов, переходящих в р-р при титровании 0,01 н. HCl (см. табл. 1).

Таблица 1. Гидролитическая классификация стекол

Гидролитический класс	Количество 0,01н.HCl в *мл*, израсходованное на титрование
I — не изменяемые водой стекла	0—0,32
II — устойчивые стекла	0,32—0,65
III — твердые аппаратные стекла	0,65—2,8
IV — мягкие аппаратные стекла	2,8—6,5
V — неудовлетворительные стекла	6,5 и больше

Химич. устойчивость большинства силикатных промышленных С. относится к границе II и III гидролитич. классов или к началу III гидролитич. класса.

Производство стекла складывается из подготовки сырьевых материалов, смешивания этих материалов и приготовления однородной шихты, варки, формования и отжига С.; в нек-рых случаях требуется химич., механич. и термич. обработка отформованных изделий. Характерной особенностью технологии С. является общность методов подготовки сырья, составления шихты и варки С. для различных произ-в.

Сырьевые материалы, применяемые в произ-ве С., делятся на главные стеклообразующие материалы и вспомогательные материалы. Главными стеклообразующими материалами являются: чистые кварцевые пески, сода, поташ, сульфат натрия, известняк, доломит, борная к-та или бура, фосфорная к-та или фосфаты, чистый глинозем или каолин, полевой шпат, сурик или глет, окись цинка и др. К вспомогательным материалам относятся: красители, обесцвечивающие вещества, окислители, восстановители, осветлители. В качестве красителей применяют закиси кобальта и никеля, окислы железа, хрома, марганца, меди, урана, селен, сернистый кадмий, хлорное золото и др. Обесцвечивающими веществами являются: селен, закись кобальта, окись марганца. В качестве окислителей в стекольную шихту вводят натриевую или калиевую селитру, мышьяковистый ангидрид, перекись марганца; восстановителями являются уголь, кокс, виннокаменная соль, соединения олова. Для получения малопрозрачного «молочного» С. применяют криолит, фтористый кальций, кремнефтористый натрий, а также соли фосфорной к-ты и соединения олова. Осветлителями, т. е. материалами, облегчающими процесс удаления из стекломассы газовых пузырьков, являются азотнокислый аммоний, сульфат аммония, хлористый натрий, трехокись и пятиокись мышьяка и др.

К сырьевым материалам для стекольной шихты предъявляются высокие требования в отношении их чистоты. Так, в кварцевом песке допускается не свыше 0,03—0,05% окислов железа, а для произ-ва оптич. С. не свыше 0,002%. Зерна кварцевого песка не должны быть окатанной формы: размер зерен 0,15—0,40 *мм*. Все материалы, применяемые для составления шихты, должны быть однородными по химич. составу и не превышать допустимой влажности.

Сырьевые материалы подвергаются сушке и измельчению (кварцевый песок только сушат). Все материалы просеиваются и поступают в бункеры в виде порошков строго определенного гранулометрич. состава. Стекольная шихта должна быть однородной; однородность шихты не должна быть нарушена в процессе ее транспортировки в стекловаренную печь, т. к. от этого зависит получение хорошо проварившейся однородной стекломассы.

Варка стекла производится в ванных и горшковых печах (см. ниже, Стекловаренные печи); она может быть разделена на собственно варку, осветление — гомогенизацию и охлаждение (студку) С. Собственно варка С., складывается из силикатообразования и стеклообразования. Реакции силикатообразования протекают в твердой фазе. Процесс стеклообразования начинается по достижении 1200—1240°. Для шихт, содержащих кремнезем, углекислые кальций, магний и натрий, может быть приведена след. схема процессов, протекающих между компонентами шихты при нагревании (см. табл. 2).

Таблица 2. Схема реакций в стекольной шихте

Темп-ра, °C	Основные процессы, протекающие в шихте
< 300	$MgCO_3 + Na_2CO_3 \rightleftarrows MgNa_2(CO_3)_2$
< 400	$CaCO_3 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaNa_2(CO_3)_2$
340—620	$MgNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_3 \longrightarrow MgSiO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2$
450—700	$MgCO_3 + SiO_2 \longrightarrow MgSiO_3 + CO_2$
585—900	$CaNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2$
912	Полное разложение $CaCO_3$
700—900	$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$
600—920	$CaCO_3 + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + CO_2$
780—880	Появление жидкой фазы за счет эвтектик силикатов магния и натрия с кремнеземом и двойных углекислых солей с Na_2CO_3
980—1150	$MgO + SiO_2 \longrightarrow MgSiO_3$
1010—1150	$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$
1200—1240	Стеклообразование

Варка С. в заводских условиях производится при 1400—1450°, осветление и гомогенизация при 1500°, студка при 1200°. Проварившаяся стекломасса, как правило, содержит большое число видимых газовых включений (пузырьков), удаление к-рых происходит в зоне осветления при максимальной темп-ре и минимальной вязкости С.

Формование стекла можно осуществить всеми известными в технике методами. Чаще всего формование С. производится прессованием, выдуванием, прессовыдуванием, вытягиванием, прокаткой. Отформованное одним из этих способов изделие подвергается особой термич. обработке — отжигу, цель к-рого снятие неравномерных опасных напряжений, возникших в изделии в результате резкого охлаждения. Для этого изделие помещают в печь отжига в зону с темп-рой примерно на 20—30° ниже темп-ры стеклования, выдерживают при этой темп-ре, а затем постепенно, медленно охлаждают. Процессом, противоположным отжигу, является закалка С., достигаемая резким, но равномерным охлаждением С., нагретого до темп-ры, близкой к темп-ре размягчения; в результате в С. возникают равномерно распределенные напряжения. Закалка значительно повышает механич. прочность С.

Формование изделий из С. почти полностью механизировано. Ручное формование применяется только при изготовлении изделий сложной конфигурации и нек-рых бытовых и художественных изделий. В зависимости от химич. состава применяемой стекломассы формование стеклоизделий производят в интервале темп-р 800—1100° (при вязкости 10^4—$4 \cdot 10^3$ *пуаз*) след. методами.

а) Прессованием на ручных, полуавтоматич. и автоматич. прессах. Этим методом изготовляют стеклянную тару, бытовые стеклянные изделия, строительно-

архитектурные детали, стеклянные блоки, линзы, водомерные стекла и др. Формование стекла прессованием производят на машинах различных конструкций. Основными формующими элементами прессовочных машин являются: форма (рис. 1), пуансон, формовое кольцо и поддон, выталкивающий готовое изделие. Изделия сложной формы прессуют в разъемных формах. К методу прессования должно быть отнесено и моллирование, применяемое гл. обр. в произ-ве оптич. С. Куски затвердевшего С. помещают в форму и медленно разогревают; размягчаясь, С. заполняет форму под действием собственного веса или при прессовании.

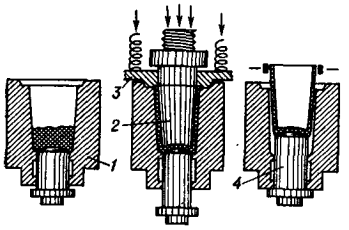


Рис. 1. Схема формования полых изделий методом прессования: *1* — форма; *2* — пуансон; *3* — формовое кольцо; *4* — поддон.

б) Прессовыдуванием, применяемым при изготовлении широкогорлой тары — консервных банок, бутылок и др. Процесс осуществляется в два приема. Капля С. подается в черновую форму (рис. 2), где отпрессовывается заготовка (пулька), затем пулька переносится в чистовую форму, в к-рой выдувается изделие.

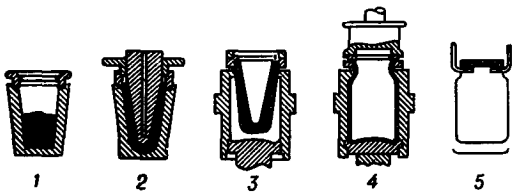


Рис. 2. Схема прессовыдувания: *1* — капля стекла в черновой форме; *2* — прессование заготовки (пульки) пуансоном; *3* — перенос пульки в чистовую форму; *4* — выдувание изделия в чистовой форме; *5* — извлечение изделия из формы.

в) Выдуванием (ручным, машинным), при помощи к-рого изготовляют бытовые, художественные, химико-лабораторные и др. С. Ручное выдувание производится стеклодувной трубкой (полый железный стержень, слегка утолщенный в конце), на к-рую набирается С., а затем выдувают изделие (вначале вне формы, а в конечной стадии в форме).

Машинным выдуванием производятся бутылки, парфюмерная и аптечная посуда, тонкостенные стаканы, электроколбы. Стекломасса подается в непрерывнодействующие машины капельными (фидерными) или вакуумными питателями. Капельный питатель (рис. 3) периодически подает в форму машины порцию С. В машинах с вакуумным питанием стекломасса засасывается в форму из вращающейся керамич. ванны, расположенной у стекловаренной печи. Стеклоформирующие машины для производства полого тарного С. делятся на фидерные и вакуумные. На фидерных машинах (рис. 4) капля С. подается вначале в опрокинутую черновую форму, после чего полученная заготовка передается в чистовую. Машины, работающие по этому методу, могут формовать до 22—27 тысяч 0,5-*л* бутылок в сутки. В вакуумных машинах (рис. 5) стекломасса вначале засасывается в черновую форму и в дальнейшем пулька выдувается в чистовой форме. Производительность этих машин до 35—45 тысяч 0,5-*л* бутылок в сутки.

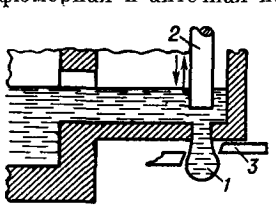


Рис. 3. Схема капельного питателя (фидера): *1* — капля стекла; *2* — керамич. плунжер для выталкивания капли; *3* — ножницы.

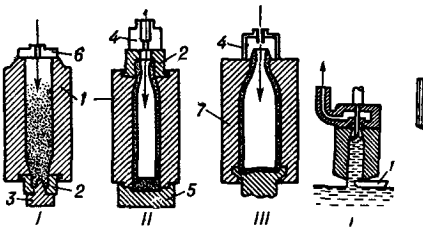


Рис. 4.

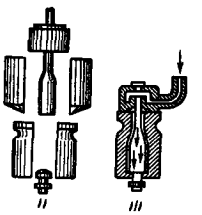


Рис. 5.

Рис. 4. Схема формования изделия на бутылочных машинах с фидерным питанием: I и II — капля стекла в черновой форме (расположенной горлом вниз — I и вверх — II); III — баночка перенесена в чистовую форму (для окончательного выдувания бутылки); *1* — черновая форма; *2* — горловое кольцо; *3* — палец для оформления горла бутылки; *4* — дутьевая головка; *5* — поддон; *6* — крышка; *7* — чистовая форма.

Рис. 5. Формование изделий на бутылочных вакуумных машинах: I — поступление стекломассы в черновую форму; II — перенос пульки в чистовую форму; III — выдувание бутылки в чистовой форме; *1* — нож.

г) Вытягиванием, посредством к-рого формуют листовое (оконное) С., стеклянные трубки, стеклянное волокно. Формование листового С. (толщиной до 6 *мм*) производится на машинах вертикального и горизонтального вытягивания. Принцип формования ленты С. при вертикальном вытягивании (рис. 6) заключается в непрерывном оттягивании стекломассы, поступающей в щель «лодочки» из шамотного огнеупора, погруженной в стекломассу. Выходящая из щели «лодочки» стекломасса проходит между 2 холодильниками с проточной водой, после чего затвердевшая лента С. транспортируется валиками машины вверх. Разновидностью этого метода является вытягивание С. со свободной поверхности стекломассы (безлодочный метод). По мере движения в шахте машины С. отжигается. Скорость формования этими методами ленты С. толщиной ок. 2 *мм* составляет 75—120 *м/час*.

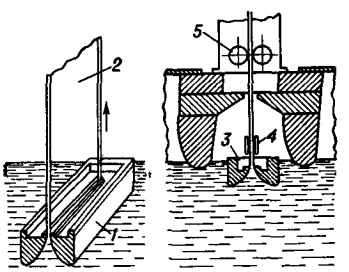


Рис. 6. Схема вертикального вытягивания стекла: *1* — лодочка; *2* — лента стекла; *3* — расположение лодочки в подмашинной камере; *4* — холодильники; *5* — валики.

При горизонтальном вытягивании (рис. 7) стекломасса захватывается зубчатыми валиками со свободной поверхности С. Вначале лента перемещается вертикально, затем, когда С. находится еще в пластичном состоянии, лента на нек-рой высоте перегибается через специальный валик под прямым углом и в горизонтальном положении транспортируется в отжигательную печь. Скорость движения ленты при горизонтальном вытягивании 120—130 *м/час*.

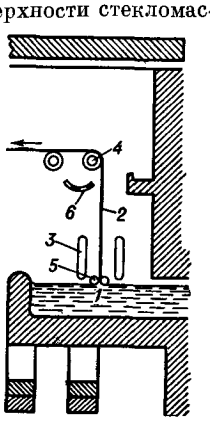


Рис. 7. Схема горизонтального вытягивания стекла: *1* — стекломасса; *2* — лента С.; *3* — холодильники; *4* — перегибной вал; *5* — бортоформующие ролики; *6* — подогреватель.

Методом вертикального и горизонтального вытягивания изготовляют также тонкостенные трубки. Особенностью формования трубок является совмещение процесса вытягивания с дутьем. Наибольшее распространение получил метод горизонтального вытягивания трубок (рис. 8). Стекломасса вытягивается из камеры, пристроенной к стекловаренной печи, стекает на вращающийся полый мундштук, установленный под углом 8—12°, обволакивает его и под давлением вдуваемого в мундштук воздуха образует в конце мундштука грушевидную полость, постепенно переходящую в трубку. Этим методом можно вытягивать трубки диаметром 1,8—4,5 *мм* при скорости вытягивания от 10 до 160 *м/час*.

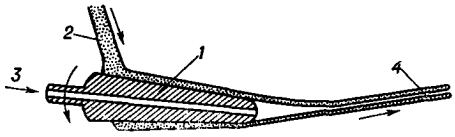


Рис. 8. Схема горизонтального вытягивания трубок: *1* — вращающийся мундштук; *2* — стекломасса; *3* — направление подачи воздуха; *4* — вытянутая трубка.

д) Прокаткой, посредством к-рой формуют листовое С., толщиной свыше 6 *мм*. Наиболее производительным является метод непрерывной прокатки (рис. 9). Стекломасса непрерывной струей прокатывается между двумя металлич. валками, охлаждаемыми водой. Лента С. с помощью транспортирующих валиков подается в отжигательную печь. Скорость движения ленты при прокатке С. толщиной 6 *мм* равна 120—240 *м/час*, при прокатке 8—10-*мм* С. 100—120 *м/час*. Так как С. после прокатки имеет неровную, шероховатую поверхность, его в дальнейшем шлифуют и полируют.

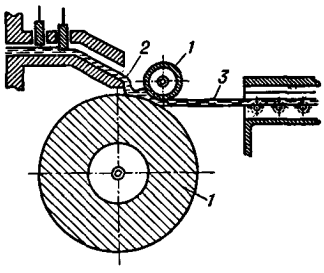


Рис. 9. Схема непрерывной прокатки листового С.: *1* — прокатные валы; *2* — стекломасса; *3* — лента С., поступающая в печь отжига.

Несколько особое положение занимает способ формования нового теплоизоляционного материала — пенностекла. Шихта, состоящая из 95—97% стеклянного порошка и 5—3% газообразователей (известняка, кокса), помещается в металлич. форму и подвергается интенсивному нагреву при 850—875°. При этой темп-ре спекаются зерна С., а образовавшиеся в результате разложения газообразующих добавок газы пронизывают высоковязкую стекломассу и вспучивают ее. После отжига и охлаждения получается пористый материал с высокими теплоизоляционными свойствами и большой механич. прочностью.

С. широко применяется в народном хозяйстве (в строительстве промышленных и гражданских сооружений, для произ-ва стекловолокна и стеклопластиков, в различных областях техники — оптике, точном приборостроении, светотехнике, в электровакуумной пром-сти, оборудования химич. лабораторий, в произ-ве стеклянной тары, бытовых и художественных изделий). Многообразием областей, в к-рых применяется С., объясняется большое разнообразие его химич. составов. В табл. 3 приводятся примерные составы нек-рых промышленных С.

Таблица 3. Химический состав некоторых стекол (в %)

Вид стекла	SiO_2	Al_2O_3+ +Fe_2O_3	B_2O_3	As_2O_3	CaO	MgO	BaO	PbO	Na_2O	K_2O
Листовое вертикального вытягивания	70—72	1—2	—	—	7—8	3—4	—	—	14—15	—
Листовое прокатанное	72—78	1—2	—	—	10—11	3—4	—	—	12—13	—
Бутылочное	74—75	1—2	—	—	5—6	3—4	—	—	15—16	—
Электровакуумное	72—73	1—2	—	—	5—6	3—4	—	—	16—17	—
Химико-лабораторное № 23	68,6	1,8	2,5	—	8,4	0,8	—	—	9,7	6,1
Иенское «20»	75,7	5,2	6,9	—	1,3	—	3,6	—	6,2	1,2
Стекло 846	74,0	3,0	3,0	—	10,0	—	—	—	10,0	—
Циркониевое Ц-32	68,4	4,4	ZrO_2 3,1	—	6,7	2,5	—	—	14,7	—
Термостойкое (пирекс)	81,0	2,0	12,0	—	0,5	—	—	—	4,5	—
Термометрическое	67,5—72,0	2,5—5,0	2,12	—	—	—	—	—	11—14	—
Посудное	70—74	0—2	—	—	5—10	0—4	—	—	15—17	—
Хрусталь	55—57	—	—	—	—	—	—	30—35	10—13	—
Оптическое:										
крон (К)	72,0	—	8,15	0,20	1,35	0,45	—	—	7,20	10,45
флинт (Ф)	47,0	—	—	0,20	—	—	—	46,40	—	6,35

Лит.: Китайгородский И. И. [и др.], Технология стекла, 3 изд., М., 1961; Справочник по производству стекла, под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича, т. 1—2, М., 1963; Ботвинкин О. К., Физическая химия силикатов, 2 изд., М., 1955; Эйтель В., Физическая химия силикатов, пер. с англ., М., 1963; Китайгородский И. И., Кешишян Т. Н., Пеностекло, М., 1953.

Т. Н. Кешишян.

Стекловаренные печи — основные агрегаты стекольного произ-ва, в к-рых производится варка С. и получение стекломассы; делятся на печи периодического и непрерывного действия.

Печи периодического действия — пламенные, в основном горшковые (рис. 10), реже ванные, печи, используемые для выработки малых количеств различных С. (оптических, технических, цветных, хрусталя). При плавке кварцевого С., когда температура должна быть выше 1600°, применяют электрич. печи. Горшковые печи, которые, как и ванные, в основном бывают регенеративными, выкладывают, используя *огнеупорные материалы* (в рабочей камере — под и нижние части стен из шамота, верхняя часть стен и свод из динаса). Загрузка сырья и выработка С. обычно ведутся вручную. Горшки, как правило, изготовляют из шамота: периодичность замены 1—3 месяца (при произ-ве оптич. С. горшок служит 1 варку).

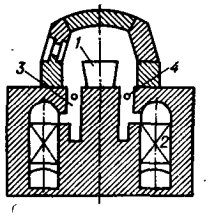


Рис. 10. Схема горшковой печи с нижним пламенем: *1* — горшок; *2* — регенератор; *3* — колодец для сбора С.; *4* — подвод топлива.

Печи непрерывного действия (ванные печи — рис. 11 и 12) состоят из бассейна и пламенного пространства. Бассейн разделяется на

2 части — варочную (зоны варки и осветления) и студочную, часто совмещаемую с выработочной. Раздели-

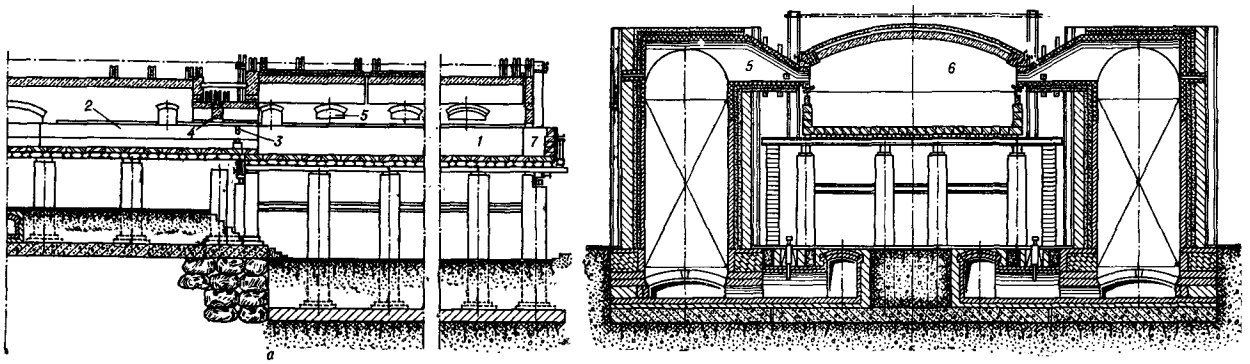


Рис. 11. Ванная печь для листового стекла: *а* — продольный разрез; *б* — поперечный разрез; *1* — варочная часть; *2* — зона студки; *3* — заградительное приспособление в области стекломассы (керамические брусья «лодки» или охлаждаемые водой трубы); *4* — перегородка в области пламенного пространства; *5* — горелки; *6* — пламенное пространство; *7* — загрузочный карман.

лительные устройства представляют собой каналы — протоки, соединяющие у дна варочный и студочный (выработочный) бассейны (рис. 12), или преграды — лодки (большие шамотные брусья) или охлаждаемые водой трубы (рис. 11), разделяющие бассейн у поверх-

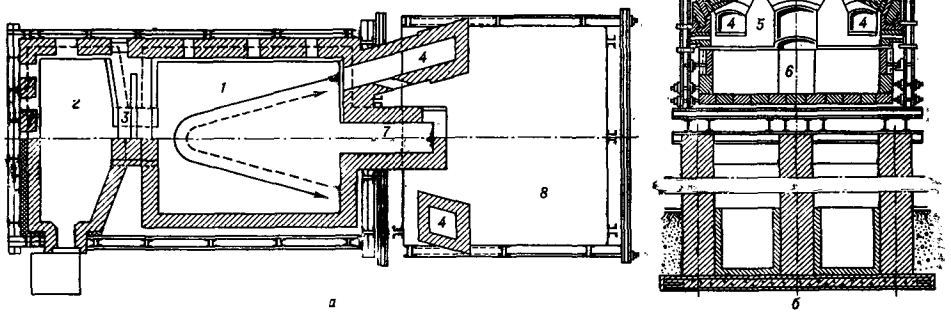


Рис. 12. Ванная печь для штучного или трубчатого С.: *а* — горизонтальный разрез; *б* — поперечный разрез; *1* — варочная часть; *2* — выработочная часть; *3* — проток; *4* — горелка; *5* — пламенное пространство; *6*, *7* — загрузочные карманы; *8* — регенераторы.

ности. Стекловаренные печи для произ-ва листового С. имеют ширину до 10—12 *м*; площадь зеркала варочной части 80—350 $м^2$; глубина бассейна 1,2—1,5 *м*. У таких печей имеется большой просвет под лодками или трубами, что способствует обмену стекломассы между студочной и варочной частями (печи с развитой конвекцией). Другие виды С. получают в печах, имеющих протоки — каналы, соединяющие варочную часть с выработочной; такие печи более экономичны, чем печи с лодками. Печи с площадью варочной части бассейна более 50 $м^2$ являются печами с поперечным пламенем — в них горелки расположены вдоль оси печи и факел пламени движется перпендикулярно ее продольной оси (см. рис. 11). Печи меньших размеров для удобства развития факела и обогрева большей частью имеют горелки, расположенные с торца печи (рис. 12). В пламенном пространстве варочную часть от студочной разделяют решетчатыми экранами или посредством сниженных секций свода. Бассейн выкладывают из крупных брусьев (дно обычно из шамотных); наиболее разъедающиеся верхние ряды брусьев бассейна в варочной части изготовляют из стойких материалов — литых циркономуллитовых и муллитовых, кварцевых и др., снабжая их искусственным охлаждением. В выработочной части бассейн имеет тепловую изоляцию. Пламенное пространство и грелки выкладывают из динаса. Влеты горелок также выкладывают и из более стойких материалов — литых и др.

В последние годы применяют также печи других типов, в частности с электрическим и комбинированным (газоэлектрическим) обогревом.

Для тепловой обработки С. (отжига, закалки, моллирования и др.) применяют вспомогательные печи, из к-рых наиболее распространены отжигательные. Они делятся на печи периодического (камерные) и непрерывного (туннельные, шахтные) действия. Отжигательные печи обычно механизированные — в них изделия передвигаются на транспортерах. Вспомогательные печи обогреваются продуктами сгорания топлива или электричеством.

Лит.: Гинзбург Д. Б., Стекловаренные печи, 2 изд., М., 1948; Кузяк В. А., Печи для отжига стекла, М., 1952; Гюнтер Р., Ванные стекловаренные печи, пер. с нем., М., 1958; Степаненко М. Г., Пути совершенствования ванных стекловаренных печей, М., 1960; Справочник по производству стекла, под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича, т. 1—2, М., 1963.

Д. Б. Гинзбург.

СТЕКЛО КВАРЦЕВОЕ — *стекло*, содержащее не менее 99% SiO_2 и обладающее рядом свойств, не характерных для стекол др. состава. Физич. свойства С. к. характеризуются след. данными:

Т. размягч.	1300°
Коэфф. линейного термич. расширения	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Теплопроводность, *ккал/м·час·град*	1,0—1,2
Теплоемкость, *кал/г·град*	0,213
Температуропроводность, $см^2/сек$	0,0068
Диэлектрич. проницаемость	3,2
Тангенс угла диэлектрич. потерь	$2 \cdot 10^{-4}$
Объемная электропроводность, $ом \cdot см^{-1}$	$1 \cdot 10^{-16}$
Пробивное напряжение, *кв/мм*	45
Модуль упругости, $кг/мм^2$	3200
Пределы прочности, $кг/см^2$:	
при сжатии	7—8 тыс.
при изгибе	1100—1200
при растяжении	600—650
при ударном изгибе, $кг \cdot м/см^2$	1,2—2
Микротвердость, $кг/мм^2$	795
Коэфф. дисперсии	67,9
n_D	1,458
Термич. устойчивость (при резком перепаде темп-р)	1000°

Кроме того, С. к. имеет наибольшую, по сравнению с другими стеклами, газопроницаемость, особенно для гелия и водорода; полоса поглощения 2,72 *мк*, что связано с наличием в его структуре OH-ионов; обладает высоким пропусканием в области 250—4700 *ммк*.

С. к. обладает наивысшей, по сравнению с др. стеклами, химич. стойкостью по отношению к воде и кислым агрессивным средам. Так, напр., при воздействии конц. HCl (*d* 1,19) в течение 120 часов при 20° потеря в весе С. к. составляет 25 *мг/см*^{2}, в то время как при действии 1%-ного р-ра NaOH потеря в весе в тех же условиях составляет 160 *мг/см*^{2}.

С. к. получают 2 видов: непрозрачное и прозрачное; последнее, в свою очередь, подразделяют на оптическое и обычное прозрачное. Непрозрачное С. к. получают сплавлением чистого кварцевого песка с последующим прессованием полученного сплава (блоки С. к.) или его обработкой дутьевым способом. Прозрачное С. к. получают расплавлением хрусталя, жильного кварца или синтетич. кремневой к-ты. Степень чистоты исходных материалов должна быть очень высокой, особенно при получении оптич. С. к. Количество примесей в исходном сырье в зависимости от требований, предъявляемых к готовому стеклу, составляет от 10^{-2} до 10^{-6}%. Плавление сырых материалов для получения С. к. производится в графитовом тигле, нагреваемом в индукционной печи, или сплавлением непосредственно в пламени кислородно-водородной горелки. Сплошные изделия из прозрачного С. к. производят формованием кусков монолита, размягченного при повышенной темп-ре до пластич. состояния на прессах. Выдувные изделия (химич. аппаратура, колбы) получают стеклодувной обработкой кварцевых трубок, изготовляемых вытягиванием из расплава монолита прозрачного С. к.

С. к. применяют для изготовления лабораторной посуды, тиглей, оптич. изделий, изоляционных материалов (особенно для высоких темп-р), изделий, стойких к темп-рным колебаниям, а также в новейшей технич. аппаратуре, в мощных источниках света и др.

Лит.: Ботвинкин О. К., Запорожский А. И., Кварцевое стекло, М., 1965 (в печати); Китайгородский И. И. [и др.], Технология стекла, 3 изд., М., 1961.

О. К. Ботвинкин.

СТЕКЛО РАСТВОРИМОЕ — бесцветный или слегка окрашенный в зеленый или желтый цвета, прозрачный затвердевший расплав, состоящий из щелочных силикатов; брутто формула С. р. $R_2O \cdot mSiO_2$, где R_2O—Na_2O или K_2O, а *m*— число молекул SiO_2. Отношение числа молекул SiO_2 к числу молекул R_2O наз. кремнеземистым модулем, к-рый определяет растворимость и др. свойства С. р.; его величина колеблется от 2 до 4,5 *м*.

С. р. получают сплавлением смеси кварцевого песка с содой или с сульфатом натрия и углем в непрерывно действующих стекловаренных печах по технологии, аналогичной для промышленного нерастворимого *стекла*. Получаемый расплав наз. «силикат-глыбой», а быстро охлажденный в проточной воде, получаемый в виде мелких зерен,— «силикат-гранулятом». С. р. получают также обработкой аморфного кремнезема конц. р-рами едких щелочей во вращающихся автоклавах (или безавтоклавным путем). С. р. применяют гл. обр. в виде водных р-ров, наз. жидким стеклом, разной модульности и концентрации. Водные р-ры С. р. химически активны — вступают во взаимодействие с многими твердыми, жидкими и газообразными веществами, обладают клейкостью и вяжущими свойствами. В закрытых сосудах эти р-ры хорошо сохраняются, на воздухе разлагаются (тем больше, чем выше кремнеземистый модуль); при нагревании разлагаются с выделением аморфного кремнезема; кислоты выделяют гель кремнезема.

В технике широко применяются гл. обр. натриевое С. р. и его водные р-ры. Технич. требования, предъявляемые к натриевому С. р. (силикат-глыба) и его водным р-рам (жидкому стеклу), регламентированы ГОСТ 917—41 и 962—41.

Водные р-ры С. р. (жидкое стекло) применяют для изготовления кислотоупорных цементов, силикатных красок, холодных глазурей, пористых силикатных изделий (фильтров и др.), тепло- и звукоизоляционных материалов и изделий, для упрочнения грунтов и пористых материалов, строительства автострад, шоссейных дорог, в качестве клеящего и уплотняющего вещества в бумажно-картонажной, обойной, электроизоляционной и пищевой пром-сти и др., а также для электродуговой сварки и анодной резки металлов, изготовления газонепроницаемых и уплотнительных обмазок, литейных форм и как противокоррозионное средство.

Калиевое жидкое стекло, по сравнению с натриевым, имеет более рыхлую структуру, более гигроскопично и дает менее стабильные клеевые швы, чем натриевое. Однако калиевые клеи при одной и той же плотности р-ра имеют более высокую вязкость, и поэтому их швы более эластичны.

Лит.: Григорьев П. Н., Матвеев М. А., Растворимое стекло, М., 1956; Матвеев М. А., Растворимость стеклообразных силикатов натрия, М., 1957; Матвеев М. А., Рабухин А. И., Ж. Всес. хим. о-ва, 1963, 8, № 2, 205; Жидкое стекло. Материалы Координационного совещания по производству и применению жидкого стекла в строительстве, Киев, 1963.

М. А. Матвеев.

СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ — непрерывный переход полимера при охлаждении из структурно-жидкого в твердое аморфное состояние (стекло). С. п. имеет общую природу со стеклованием низкомолекулярных жидкостей. Стеклообразное состояние термодинамически нестабильно, но практически весьма устойчиво; ниже темп-ры стеклования перестройка структуры полимера и его кристаллизация идут очень медленно. С понижением темп-ры структура ближнего порядка в низкомолекулярной жидкости и в полимере непрерывно и постепенно изменяется вследствие перегруппировки молекул или *сегментов макромолекул*. Скорость перегруппировок, зависящая от времени релаксации τ (см. *Релаксация*), с понижением темп-ры уменьшается и при нек-рой темп-ре, наз. темп-рой стеклования T_g, структура жидкости или полимера фиксируется (поэтому С. п. при охлаждении наз. структурным). Полимер можно застекловать не только понижением темп-ры, но и повышением давления (в последнем случае возрастает межмолекулярное взаимодействие и уменьшается свободный объем).

Все физические величины, напр. объем, теплосодержание, модули упругости, логарифм вязкости, изменяются с темп-рой по кривым двух типов (рисунок 1). Темп-ра стеклования обычно определяется как точка пересечения в области стеклования экстраполированных зависимостей, наблюдаемых по обе стороны от нее. Отличие стеклования от фазовых превращений состоит прежде всего в том, что оно имеет кинетическую, а не термодинамич. природу. Это, в частности, проявляется в неограниченном возрастании темп-ры стеклования при

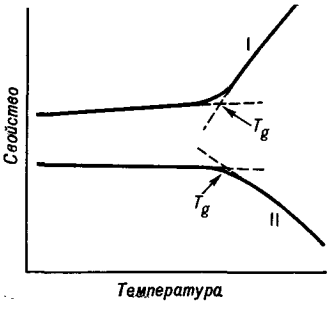


Рис. 1. Два типа температурных зависимостей свойств аморфных полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

увеличении скорости охлаждения и в резком различии температурных зависимостей физич. свойств стекла в области размягчения при скоростях нагревания, больших и меньших скорости охлаждения, при к-рой получено стекло. При С. п. ни при каких условиях не наблюдаются поверхности раздела фаз между структурно-жидким и стеклообразным состоянием полимера. Полимерные стекла, полученные при различных скоростях охлаждения, имеют различные структуры. Отжиг еще больше изменяет структуру стекла в сторону увеличения плотности. Иначе говоря, структура стекла сильно зависит от его тепловой истории. Различные по структуре стекла одного полимера при нагревании с одинаковой скоростью будут иметь различные темп-ры размягчения.

Одно и то же стекло при нагревании с различными скоростями также будет иметь различные темп-ры размягчения и различные температурные зависимости свойств. Для процессов стеклования и размягчения существует правило: при увеличении скорости охлаждения (нагревания) на один порядок темп-ра стеклования (размягчения) возрастает на величину 0,03 T_g.

Структурное С. п., рассмотренное выше, не связано с механич. воздействиями. При известных условиях (достаточно быстрые воздействия) высокоэластический полимер, а также низкомолекулярная жидкость ведут себя, как твердые упругие тела. Для низкомолекулярных жидкостей на практике трудно реализовать переход в упругое состояние, т. к. время релаксации τ при темп-рах выше темп-ры плавления чрезвычайно мало (напр., для воды 10^{-11}—10^{-12} *сек*). Однако в полимерах кинетич. единицами являются сегменты цепных макромолекул, мол. масса к-рых почти на два порядка больше, чем мол. масса низкомолекулярных жидкостей, что вместе с особенностями строения полимеров обусловливает значительно большие величины времен релаксации. Поэтому в полимерах переход из высокоэластич. состояния в упругое практически легко реализуется и аморфные полимеры с уменьшением времени действия силы θ из вязкого состояния переходят в высокоэластическое, а затем — в стеклообразное. То же самое происходит и при понижении темп-ры, если θ = const. Из стеклообразного состояния полимер можно вновь перевести в высокоэластич. либо увеличением периода действия силы (уменьшением частоты), либо уменьшением времени релаксации, что достигается повышением темп-ры при θ = const. Таким образом, природа перехода полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние при уменьшении времени действия силы, как и в случае структурного стеклования, — молекулярно-кинетическая. Однако такой переход в стеклообразное состояние не связан с замораживанием структуры и происходит всегда выше T_g. Темп-ры структурного стеклования T_g и механич. «стеклования» $T_м$ не зависят друг от друга, т. к. первая определяется скоростью охлаждения, а вторая — временным режимом механич. воздействия (временем θ, частотой колебаний ω).

Амплитуда деформации ε полимера при периодич. изменении напряжения с увеличением темп-ры возрастает до тех пор, пока не достигает практически предельного значения, а модуль снижается до значения, характерного для модуля высокоэластичности. При переходе через темп-ру $T_м$ происходит деформационное размягчение, коэфф. механич. потерь проходит через максимум (рис. 2), к-рому соответствует амплитуда деформации образца, примерно равная $0{,}1\varepsilon_\infty$ (ε_∞ — предельная амплитуда высокоэластич. деформации). Если $T_м$ определять как темп-ру, к-рой соответствует максимум механич. потерь, то ее следует рассматривать как темп-ру, при к-рой теряется 90% высокоэластичности при данных условиях испытания (частоте, форме колебания).

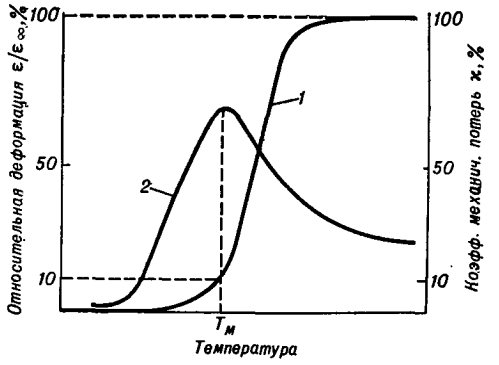


Рис. 2. Изменение относительной деформации (1) и механич. потерь (2) при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластич. состояние.

В соответствии с рассмотренной выше природой перехода полимера из высокоэластич. состояния в стеклообразное можно сформулировать следующие основные свойства механич. «стеклования»:

1. Механич. «стеклование» происходит только в структурно-жидком состоянии полимера, т. е. всегда выше T_g. Поэтому $T_м$ всегда выше или же практически равна T_g.

2. С увеличением частоты приложения периодич. силы $T_м$ возрастает; основное ур-ние процесса механич. «стеклования» имеет вид: $T_м^{-1} = B_1 - B_2 \lg\omega$, где B_1 и B_2 — постоянные.

Лит.: Александров А. П., Лазуркин Ю. С., Ж. техн. физики, 1939, 9, вып. 14, 1249; Кобеко П. П., Аморфные вещества, М.—Л., 1952; Бартенев Г. М., Лукьянов И. А., Ж. физ. химии, 1955, 29, вып. 8, 1486; Волькенштейн М. В., Птицын О. Б., Ж. техн. физики, 1956, 26, вып. 10, 2204; Бартенев Г. М., ДАН СССР, 1956, 110, № 5, 805; Бартенев Г. М., Зайцева В. Д., Высокомолек. соединения, 1959, 1, № 9, 1309; Шишкин Н. И., Ж. техн. физики, 1956, 26, вып. 7, 1461.

Г. М. Бартенев.

СТЕКЛОВОЛОКНО — искусственное волокно с гладкой поверхностью и строго цилиндрич. формы, получаемое вытягиванием или расчленением расплавленного *стекла*. Существуют 2 основных вида С.: непрерывное длиной 10 *км* (и более) и диаметром 3—12 *мк*, напоминающее натуральный или искусственный шелк, и штапельное длиной 1—50 *см* и диаметром 0,5—20 *мк*, по внешнему виду похожее на хлопок или шерсть. Штапельное С. диаметром меньше 1 *мк* наз. ультратонким, 2—4 *мк* — супертонким.

Получение непрерывного С. 1. Фильерный способ. Схема получения С. по этому способу приведена на рис. 1. В бункер *1* установки загружают отсортированные стеклянные шарики, к-рые автоматически поступают в платино-родиевый сосуд *2* электропечи, где они плавятся. Стекломасса вытекает из фильер *3* стеклоплавильного сосуда и в виде волокон

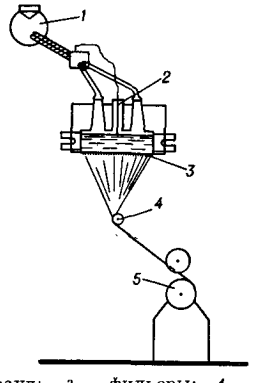


Рис. 1. Схема произ-ва непрерывного С. фильерным способом: *1* — бункер; *2* — платино-родиевый сосуд; *3* — фильеры; *4* — замасливающее устройство; *5* — съемная бобина.

вытягивается с большой скоростью (3000 *м/сек* и выше) при помощи наматывающего аппарата. Полученное С. диаметром 3—12 *мк* смачивается в замасливающем устройстве замасливателями, формируется в стеклянную нить, наматывается на съемную бобину *5*

наматывающего аппарата и передается на текстильную переработку. В качестве замасливателей применяют быстрозастывающие эмульсии на основе парафина, водные р-ры клеящих веществ, а также другие композиции, облегчающие вытягивание стеклянных нитей. Содержание замасливателя в нити не должно превышать 2—3%. Замасливатель наносится для связывания элементарных волокон в единую первичную нить, предохранения С. от истирания и склеивания первичных нитей на бобине, а также от вредного влияния внешних факторов (напр., влаги при изготовлении стеклопластиков). Кроме того, замасливатель должен обладать след. свойствами: совмещаться с любой смолой, предназначенной для изготовления слоистых пластиков, и не оказывать на последние вредного воздействия (напр., не ухудшать диэлектрич. свойства или радиопрозрачность); обладать хорошей адгезией к стеклу, иметь вязкость, равную 7—8 *спуаз* (для безобрывной выработки С.).

Производительность установки при выработке волокна диаметром 5—7 *мк* достигает 50 *кг/сутки* и резко повышается с увеличением диаметра волокна. Для более производительного вытягивания непрерывного С. применяют также стеклопрядильные агрегаты, объединяющие несколько установок.

2. Штабиковый метод. Волокно с помощью вращающегося барабана вытягивается из стеклянных штабиков (d = 3—6 *мм*), закрепляемых в кассеты (по 70—100 шт.). Этим способом изготовляют волокно диаметром 6—25 *мк*. Производительность штабикового способа 2—5 *кг* волокна в час.

Получение штапельного С.

1. Центробежный способ (рис. 2) основан на действии центробежных сил на стекломассу *1*, поступающую на вращающийся с большой скоростью огнеупорный рифленый диск *2*. Под действием центробежной силы расплавленное стекло отбрасывается к краям диска. Образующееся волокно *3* поступает в приемную камеру; средний диаметр волокна 15—30 *мк*. Недостаток центробежного способа — значительное количество отходов в виде «слезок», а также большая неравномерность волокна.

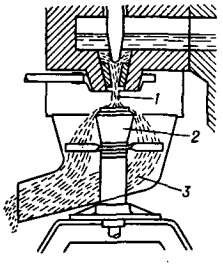


Рис. 2. Схема произ-ва штапельного С. центробежным способом: *1* — стекломасса; *2* — диск; *3* — волокно.

2. При дутьевом способе стекломасса из стекловаренной ванной печи поступает в фидер, в дно к-рого вмонтирован обогреваемый электрич. током платинородиевый питатель в виде фильерной пластины или сосуда. Стекломасса тонкими струями (ок. 2 *мм*) вытекает из фильер питателя и подвергается воздействию потока энергоносителя (перегретого пара, газа или сжатого воздуха). Образующиеся при раздуве волокна попадают в вертикальную камеру волокнообразования, а затем на дальнейшую переработку.

3. Ультратонкое и супертонкое волокна получают по схеме, приведенной на рис. 3. Из фильер *1* платинородиевого стеклоплавильного сосуда вытягивают первичные волокна диаметром 100—200 *мк*, к-рые через стеклопитатель подаются в высокотемп-рный газовый поток, выходящий из сопла камеры сгорания со скоростью 250—300 *м/сек*. Под действием газового потока первичные волокна размягчаются и раздуваются в тонкие короткие волокна диаметром 0,5—2 *мк*. Образующееся ультратонкое волокно поступает на приемный конвейер *5* и наматывающий барабан, где оно пропитывается синтетической смолой и подвергается термообработке в сушильно-полимеризационной камере.

Свойства С. Стекловолокна и изделия из них обладают высокими механич. и термич. свойствами, химич. устойчивостью, являются хорошими диэлектриками и теплоизоляционными материалами. Химич. состав стекол, широко применяемых для произ-ва С., приведен в табл. 1. Напр., для получения прочных материалов электроизоляционного и конструкционного назначения применяют С. из бесщелочного алюмо-, боросиликатного стекла; для теплоизоляции и фильтрации — из алюмомагнезиального или натриево-, кальциевосиликатного состава; для высокотемп-рной техники — тугоплавкие волокна из кварцевого стекла (100% окиси кремния), кремнеземного состава (96—98% окиси кремния) или каолиновое (50% окиси кремния и 50% окиси алюминия).

Таблица 1. Химический состав стекол, широко применяемых для произ-ва стекловолокна

Стекло	Вид волокна	Содержание окислов в %					
		SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
Бесщелочное алюмо-, боросиликатное	Непрерывное	54	14	10	16	4	не более 2
Алюмомагнезиальное	То же	71	3	—	8	3	15
Натриево-, кальциевосиликатное	Штапельное	56	5	—	22	6	11

Механич. свойства С. зависят от химич. состава стекла, его однородности, методов произ-ва, окружающей среды и темп-ры. Зависимость прочности С. бесщелочного алюмо-, боросиликатного состава, получаемого различными способами, приведена в табл. 2. Повышенное содержание щелочей в составе стекла резко снижает прочность С. (до 100—150 *кг/мм²*). С уменьшением диаметра волокон их прочность возрастает.

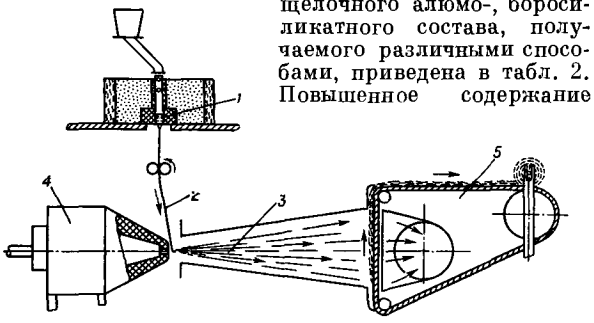


Рис. 3. Схема произ-ва супертонкого и ультратонкого волокна: *1* — фильера; *2* — нить; *3* — газовый поток; *4* — камера сгорания; *5* — конвейер.

Таблица 2. Прочность стеклянных волокон бесщелочного алюмо-, боросиликатного состава, получаемых различными способами (диаметр 6—7 *мк*)

Способ производства	Разрывная длина, *км*	Уд. прочность, *кг/мм²*
Фильерный (вытягивание волокна из расплава с большой скоростью через фильеры)	80—92	200—300
Штабиковый (вытягивание из разогретого конца штабика)	63—75	150—180
Дутьевой (получение волокна раздувом струи стекла воздухом или паром)	38—45	90—110

В сухом воздухе и неполярных углеводородных жидкостях прочность С. возрастает. Во влажном воздухе,

в воде и водных р-рах поверхностно-активных веществ прочность С. снижается до 50—60%, но полностью восстанавливается после высушивания (бесщелочное стекло). При длительном действии деформирующего усилия, особенно во влажной среде, у С. появляется усталость, исчезающая после его гидрофобизации, напр. кремнийорганич. соединениями. После разгрузки волокон прочность их восстанавливается. С. может выдерживать многократное приложение растягивающей нагрузки при условии, если эта нагрузка периодически снимается, и деформация волокна происходит в неполярной углеводородной среде или в воздухе с низкой относительной влажностью. При обычной темп-ре и не очень длительном нагружении С. ведет себя практически, как идеальное упруго хрупкое тело, подчиняясь закону Гука вплоть до разрыва. С увеличением времени нагружения, кроме начальной мгновенно упругой деформации, у С. развивается небольшое упругое последействие.

Температуроустойчивость С. зависит от их химич. состава. Напр., предельная темп-ра применения С. из натриево-, кальциевосиликатного стекла 450—550°, из алюмо-, боросиликатного 550—600°, а из кварцевых, каолиновых и кремнеземных стекол 1100—1200°. В табл. 3. приведены электрич. свойства С., изготовленного из стекол различного состава.

Таблица 3. Электрические свойства С. из стекол различного состава (при 20°)

Состав стекла	Уд. объемное сопротивление, *ом·см*	Тангенс угла диэлектрич. потерь	Пробивное напряжение, *кв/мм*	
			без пропитки лаками	с пропиткой лаками
Бесщелочное алюмо-, боросиликатное	2×10^{15}	9×10^{-4}	4—5	40—45
Натриево-, кальциевосиликатное	2×10^{12}	28×10^{-4}	то же	то же
Кварцевое и кремнеземное	3×10^{17}	2×10^{-4}	» »	» »

При комбинации с теплостойкими лаками С. получают электроизоляцию с допустимой рабочей темп-рой 170°, а в сочетании с кремнийорганич. лаками — изоляцию до 250° и выше. Диэлектрич. проницаемость и тангенс угла потерь изделий из кварцевого и кремнеземного волокон не изменяются с повышением темп-ры до 700°, что позволяет применять их в качестве лучших высокотемпературоустойчивых диэлектриков. С. и изделия из него могут обладать также и хорошими полупроводниковыми свойствами.

Коэфф. теплопроводности изделий из С., особенно штапельных, в виде ваты, матов и плит чрезвычайно мала (0,03 *ккал/м·час·град*); с повышением темп-ры она мало изменяется. Гигроскопичность С. не превышает 0,2%.

Из других физич. характеристик С. и изделий из него следует отметить их светотехнич. и акустич. свойства. В зависимости от толщины, плотности и переплетения стеклянные ткани могут обладать высокими значениями коэфф. пропускания (до 64%), отражения (до 80%) и звукопоглощения (до 90%, при частотах 500—2000 *герц*).

Химическая устойчивость С. значительно превосходит другие виды волокон, в связи с чем они находят широкое применение в химич. пром-сти: для фильтрации горячих кислых и щелочных р-ров и воздуха в кондиционных установках, для очистки горячих газов, а также в качестве сальниковых набивок в кислотных насосах и коммуникациях, через к-рые проходит агрессивная среда. Срок службы фильтров в 20—30 раз выше по сравнению с обычными текстильными материалами. Ткани из бесщелочного стекла алюмо-, боросиликатного состава устойчивы к воздействию воды и неустойчивы к кислотам, а волокнистые изделия из натрий-, кальцийсиликатного стекла менее устойчивы к воде, но стойки к щелочам и кислотам (табл. 4). Высокой химич. устойчивостью к воде, пару высокого давления и различным кислотам (кроме плавиковой и фосфорной) обладают материалы из кварцевого, кремнеземного и каолинового волокна. Химическая устойчивость С. не зависит от их диаметра, но абсолютная растворимость тонких волокон значительно выше растворимости толстых.

Таблица 4. Химическая стойкость волокон различного химического состава

Волокно состава	Потери в весе в *мг* при кипячении С. в течение 3 *час* в различных средах		
	вода	серная кислота (1 н. р-р)	щелочь (0,5 н. р-р)
Бесщелочное алюмо-, боросиликатное	2,95	1063,9	127,5
Натриево-, кальциевосиликатное	55,15	18,5	516,8

Многообразие ценных физико-химич. свойств материалов из С. позволяет широко применять С. в различных отраслях пром-сти; электротехнической, химической, строительной, авиационной, автомобильном и железнодорожном транспорте, для изготовления стеклопластиков и др.

Лит.: Асланова М. С., Волокно, нити и ткани из стекла, [М.], 1945; Китайгородский И. И. [и др.], Технология стекла, 3 изд., М., 1961; Справочник по производству стекла, под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича, т. 1—2, М., 1963; Непрерывное стеклянное волокно, под ред. М. Г. Черняк, М., 1964.

М. С. Асланова.

СТЕКЛОПЛАСТИКИ — полимерные материалы, армированные стекловолокнистым наполнителем. Широкое использование в качестве армирующего наполнителя стекловолокнистых материалов обусловлено их высокой механич. прочностью, хорошими электроизоляционными свойствами, водостойкостью. Эти характеристики определяются химич. составом стекла, диаметром волокна и технологией его изготовления. Наиболее часто применяют волокна из алюмоборосиликатного стекла и реже — из щелочного стекла.

В ряде случаев используют стекла специальных составов, обеспечивающие получение волокон высокой термостойкости, с высоким модулем упругости и другими специфич. свойствами. Наполнителем может быть элементарное волокно диаметром 7—15 *мк*, пряди, жгуты (ровница), нити, изготовляемые из непрерывных или штапельных элементарных волокон, ткани различных структур, холсты (маты).

Второй основной компонент С.— связующее, представляющее композицию из полимерных и мономерных соединений (или их смесей), а также инициатора, катализатора, ускорителя и инертного разбавителя. Связующее пропитывает наполнитель и после *отверждения* склеивает между собой отдельные волокна и слои. Связующими служат: термореактивные гетероцепные полиэфирные, кремнийорганич., эпоксидные и феноло-формальдегидные смолы, а также термопластичные полимеры (фторпроизводные полиэтилена, поливинилхорид, полиамиды). На волокно при текстильной переработке наносят специальные составы-замасливатели, предохраняющие его от истирания и защищающие от влаги. Однако наличие замаслива-

теля на поверхности стеклянного волокна уменьшает способность связующего к смачиванию и понижает адгезию. В результате этого ухудшаются свойства С. Для улучшения адгезии связующего к стеклянному волокну и повышения стабильности физико-механич. и диэлектрич. свойств пластиков стекловолокнистый наполнитель подвергают специальной термич. или термохимич. обработке; при 400—450° замасливатель удаляется практически полностью. Термохимическая обработка стекловолокнистого наполнителя состоит в удалении замасливателя при повышенной температуре и последующей обработке наполнителя специальными соединениями, имеющими в составе молекулы функциональные группы, способные взаимодействовать со стеклом и образовывать химич. связь со связующим. К числу таких соединений относятся волан (комплексное соединение смешанной хромовой соли метакриловой и соляной кислот с хромоксихлоридом), хлор- или этоксисиланы, имеющие различные функциональные группы (винильные, аллильные, аминогруппы и т. д.).

В случае применения в качестве связующих фенолоформальдегидных, меламино-формальдегидных и эпоксидных смол наилучшие результаты получены при обработке стекловолокнистого наполнителя силанами, содержащими аминогруппы (в частности, γ-аминопропилтриэтоксисиланом). Увеличение стабильности С. в условиях повышенной влажности и в воде может быть достигнуто модификацией связующего гидрофобно-адгезионными добавками или же введением последних в состав замасливателя.

В зависимости от типа наполнителя и технологич. свойств композиции различают следующие группы С.: 1) стеклотекстолиты, 2) стекловолокниты (литьевые или прессовочные композиции), 3) ориентированные стеклопластики, 4) стеклопластики на основе предварительно рубленого формованного стекловолокна или холстов (матов).

Стеклотекстолит (наполнитель — стеклянная ткань) применяют для изготовления листовых материалов и различных крупногабаритных изделий сложной формы. Технология изготовления листового стеклотекстолита аналогична технологии произ-ва других *слоистых пластиков*. При использовании связующих, не содержащих растворителей (напр., полиэфирных смол), листы из С. изготовляют непрерывным методом.

Крупногабаритные стеклотекстолитовые изделия сложной формы в зависимости от типа связующего и количества выпускаемых изделий производятся следующими методами: а) Формованием при контактном давлении (в случае изготовления сравнительно небольшого числа крупногабаритных и малонагруженных изделий на основе полиэфирных связующих). Давление создается укаткой роликом пропитанной стеклоткани или матов. Связующее отверждается без приложения постоянного давления, в основном при комнатной темп-ре. б) Вакуумным формованием (в случае мелкосерийного произ-ва). Давление, необходимое для прессования изделий, составляет 0,5—0,8 *кг/см²* и создается вследствие разности между атмосферным давлением и внутренним разрежением, создаваемым в полости между резиновым мешком и жесткой формой из пластика, древесины или металла (см. *Пластических масс переработка*). в) Автоклавным способом и способом пресскамеры (в крупносерийном произ-ве). В первом случае давление лежит в пределах 5—25 *кг/см²*, во втором — 1,5—5 *кг/см²*.

Стекловолокниты (наполнитель — рубленые стеклянные волокна, жгуты). В состав литьевых и прессовочных композиций, помимо указанных наполнителей, могут входить порошкообразные продукты, красители или пигменты. Литьевые композиции на основе полиэфирных связующих готовят смешением компонентов материала, а в случае феноло-формальдегидных и модифицированных феноло-формальдегидных связующих, содержащих инертный растворитель,— смешением компонентов, распушки пропитанного стекловолокна и его сушки. Изделия из литьевых композиций производят литьевым прессованием (см. *Пластических масс переработка*) при давлении 35—70 *кг/см²*; изделия из стекловолокнитов типа АГ-4 прессуют при 200—400 *кг/см²* и 140—160°.

Ориентированные стеклопластики получаются при укладывании волокон, прядей, нитей или жгутов параллельно друг другу и одновременном нанесении на них связующего. Из ориентированных стеклопластиков изготовляют листовые материалы, различные профили, трубы. Листовые пластики прессуют из стекловолокнистого шпона, получаемого на специальных агрегатах. Различные профили получают протягиванием через оправку пропитанных связующим жгутов с последующим отверждением профиля. Основной метод изготовления труб — намотка на специальную оправку (дорн).

Стеклопластики на основе предварительно формованного стеклянного волокна или холстов получают методом прессования при низком давлении. Предварительное формование стекловолокнистого наполнителя производят на установках для получения заготовок методом насасывания. При этом на перфорированную форму, расположенную внутри камеры установки, насасывают рубленое волокно, на к-рое наносится для связки поливинилацетат, эмульсии полиэфирных смол в количестве 5—10% от веса стеклянного волокна. Образовавшуюся на форме войлокоподобную заготовку изделия из рубленого стеклянного волокна переносят в прессформу, где на нее наносят жидкое полиэфирное связующее и формуют. В установках другого типа одновременно наносят на форму рубленое волокно и полиэфирное связующее. Стекломаты или холсты применяют для изготовления сложных крупногабаритных изделий.

Механич. и диэлектрич. свойства С. зависят от типа наполнителя, связующего и технологич. процесса произ-ва С. и изделий из них. Механич. прочность С. значительно выше, чем у других типов пластмасс. По уд. прочности при растяжении, т. е. прочности, отнесенной к плотности, они превосходят все

Таблица 1. Механические свойства различных стеклопластиков

Показатели	Стеклотекстолит ЭФ32-301 [а]	Ориентированный стеклопластик СВАМ фанерной конструкции [а]	Стекловолокнит АГ-4В [б]	Пластик на основе стекломатa [в]
Предел прочности, *кг/см²*:				
при растяжении	4000	4500—4700	800—1200	1000—1800
при статич. изгибе . .	4150	4100—4600	1500—2000	2000—3200
при сжатии	2600 [г]	4200 [г]	1300—2000	»
Модуль упругости, при растяжении, *кг/см²* . .	220000	350000	120000—150000	80000—100000
Уд. ударная вязкость, *кГ·см/см²*	150	290—310	50—100	70—80

[а] Связующее эпоксидно-фенольное. [б] Связующее феноло-формальдегидное модифицированное. [в] Связующее полиэфирное. [г] Вдоль слоев.

конструкционные материалы. Недостатками С. по сравнению с конструкционными металлами являются их меньшая жесткость и более низкая прочность при сжатии вдоль слоев. Максимальной прочностью обладают стеклотекстолиты и ориентированные стеклопластики (табл. 1). Эти типы С. обладают ярко выраженной анизотропией свойств. Механич. свойства С. снижаются при длительном воздействии влаги и высокой темп-ры. К воздействию влаги наиболее чувствительны С. на основе полиэфирных смол. Механич. свойства С. при низких темп-рах изменяются незначительно.

Наиболее теплостойкие С. (на основе феноло-формальдегидных, кремнийорганич. и нек-рых полиэфирных связующих) могут работать при темп-рах до 250—400° и кратковременно противостоять действию темп-р 2000—2500°. В этом отношении они превосходят все другие пластич. материалы.

Наибольшей длительной прочностью и динамич. выносливостью обладают стеклотекстолиты и ориентированные стеклопластики. Длительная прочность стеклотекстолитов на основе различных связующих при изгибе составляет после 1000 час. нагружения 50—74% от исходной кратковременной прочности, а динамич. выносливость после 10^7 циклов нагружений — 23—28% кратковременной статич. прочности. Для пластика на основе стекловолокнистых матов длительная прочность лежит в пределах 49—67%, а динамич. выносливость — 18—25% от исходной прочности. Все пластики обладают высокой демпфирующей способностью, благодаря чему уменьшается опасность усталостного разрушения конструкций из них.

С. обладают хорошими электро- и радиотехнич. характеристиками. В табл. 2 приведены диэлектрич. характеристики нек-рых стеклотекстолитов электроизоляционного назначения.

Таблица 2. Диэлектрические свойства стеклотекстолитов различных марок

Показатели	СТ	СТВЭ	СВФЭ-2	СТК-41
Уд. объемное электрич. сопротивление, *ом·см*:				
в исходном состоянии	10^{12}	10^{14}	10^{13}	10^{14}
после 10 суток пребывания при 95%-ной относительной влажности и темп-ре 40°	10^7	10^{13}	10^8	10^{11}
Электрич. прочность перпендикулярно слоям, *кв/мм*	14	29	14	18
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 *гц*:				
в исходном состоянии	0,30	0,02	0,06	0,002
после 10 суток пребывания при 95%-ной относительной влажности и темп-ре 40°	>1	0,05	0,2	0,2

Использование С. в производстве электрич. машин и аппаратов вместо электроизоляции органич. происхождения позволяет увеличить надежность и срок службы электрооборудования. Наибольшее применение С. находят в произ-ве электрооборудования, работающего в шахтах, буровых установках, судах. В строительстве С. используют для полупрозрачной кровли, оборудования санитарно-технич. узлов. Из С. изготовляют различные профили, оконные переплеты, двери. Особенно широкое применение С. различного типа находят в транспортном машиностроении. Изготовление из них кузовов легковых и грузовых автомашин, мелких судов и лодок, ж.-д. вагонов дает возможность улучшить эксплуатационные качества этих изделий, упростить технологию произ-ва и снизить стоимость. В газовой, нефтяной и химич. пром-сти применяют трубопроводы и емкости из С. В авиационной и ракетной технике С. находят применение в произ-ве обтекателей радиолокационных станций, различных конструкционных элементов: лопастей винтов, трехслойных панелей, корпусов ракет и двигателей, различного типа контейнеров и т. д.

Лит.: Киселев Б. А., Стеклопластики, М., 1961; Стеклопластики, под ред. Ф. Моргана, пер. с англ., М., 1961.

Б. А. Киселев.

СТЕКЛОТЕКСТОЛИТ — см. *Стеклопластики.*

СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД — обычно стеклянный шарик с толщиной стенок 0,06—0,1 *мм*, наполненный р-ром к-ты или соли, в к-рый для контакта погружена платиновая проволочка. Поверхность стекла такого шарика в р-ре приобретает потенциал, величина к-рого зависит от концентрации водородных ионов в р-ре. Поэтому С. э. используется для измерения pH.

В р-рах с одинаковой концентрацией водородных ионов на внутренней и на внешней поверхности С. э. возникают также потенциалы, отличающиеся друг от друга. Эта разность потенциалов носит название потенциала асимметрии. Потенциал асимметрии может иметь значение от нескольких милливольт в случае тонкостенных электродов из мягкого стекла до сотых долей вольта у толстостенных электродов из тугоплавкого стекла. Для уменьшения потенциала асимметрии С. э. выдерживают в воде или в 0,1н. соляной к-те. В области pH от 2—9 С. э. можно рассматривать как идеальный водородный электрод; его потенциал зависит линейно от pH р-ра. В кислых р-рах с pH ниже 2 наблюдаются отклонения от истинного значения pH, увеличивающиеся с увеличением кислотности р-ра. В щелочных средах отклонения более значительны и иногда начинаются с pH 9. В щелочных средах С. э. проявляет функции металлич. электрода, обратимого по отношению к ионам щелочных металлов. Величина погрешности зависит как от сорта стекла электрода, так и от природы щелочных ионов в р-ре и от темп-ры. Лучшими стеклами можно считать известково-натриевые, худшими — калиевые. Введение в стекло лития увеличивает область применимости С. э. до pH 13, но одновременно повышается его сопротивление. Наибольшие отклонения при определенном сорте стекла наблюдаются в р-рах LiOH и NaOH и наименьшие — в KOH.

Величина потенциала асимметрии изменяется; поэтому определение pH р-ров производят по калибровочному графику pH — потенциал. В случае если потенциометр для измерения pH градуирован в единицах pH, прибор следует каждый раз регулировать по точному буферному р-ру.

Существует несколько теорий, объясняющих действие С. э. Напр., щелочные катионы, связанные с силикатными анионами в кристаллич. решетку (силикатный скелет), могут уходить из нее в р-р, а на их место из р-ра приходят другие катионы. В кислом р-ре малые по радиусу ионы водорода могут занять место любого катиона. В таком случае стеклянная поверхность приобретает свойства водородного электрода. В щелочном р-ре свободные места в кристаллич. решетке занимают катионы щелочного металла в зависимости от радиуса катиона и свободного пространства в силикатном скелете. С. э. приобретает функцию металлич. электрода.

Со стеклянным электродом можно проводить измерения pH в присутствии окислителей, восстановителей, каталитич. ядов, а также в присутствии ионов тяжелых металлов.

Лит.: Виноградова Е. Н., Методы определения концентрации водородных ионов, 2 изд., М., 1956; Пчелин В. А., Измерение активности водородных ионов (pH), окис-

лительно-восстановительных потенциалов и потенциометрическое титрование, М., 1955; Никольский Б. П., Матерова Е. А., Ж. физ. хим., 1951,25, вып. 11, 1335.

Е. Н. Виноградова.

СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ — величина, характеризующая состояние равновесия в процессах диссоциации в гомогенных системах. С. д. α равна отношению числа диссоциированных молекул n к сумме $n+N$, где N — число недиссоциированных молекул: $\alpha = n/(n+N)$. Часто α выражают также величиной, в 100 раз большей, т. е. не в долях, а в процентах, к-рые составляют диссоциировавшие молекулы. В отличие от константы равновесия, С. д. в общем случае зависит от концентрации диссоциирующего вещества (для реакций в газовой фазе — от его давления) и изменяется при прибавлении или удалении какого-нибудь из продуктов диссоциации. Т. обр., С. д. характеризует равновесие для определенной данной концентрации (давления) веществ, участвующих в реакции. Зависимость С. д. от вида реакции, от условий существования системы и других факторов неодинакова для различных форм диссоциации. В процессах *термической диссоциации* С. д. зависит от темп-ры и большей частью от общего давления. В процессах *электролитической диссоциации* С. д. зависит от вида растворителя, темп-ры, концентрации данного электролита, присутствия и концентрации в растворе других растворенных веществ и проч.

В. А. Киреев.

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ (пространственная изомерия) — вид изомерии, обусловленный различиями в пространственном расположении отдельных групп и атомов в молекулах при одном и том же порядке их связей между собой. С. встречается у ряда неорганич. *комплексных соединений*, но наиболее характерна она для органич. соединений.

Развитие представлений о С. последних тесно связано с открытием Био в 1815 и последующим изучением оптически активных органич. соединений. Важным этапом развития С. явились работы Пастера по изучению винных к-т, исследования молочной к-ты Вислиценуса. В 1874 Вант-Гофф и Ле Бель, опираясь на опытные данные и теорию химич. строения, выдвинули представление о тетраэдрич. направлении валентностей атома углерода (рис. 1). Эта гипотеза позволила выяснить природу главных типов С. Следующим шагом в развитии учения о С. явилось открытие поворотной изомерии (см. *Конформационный анализ*).

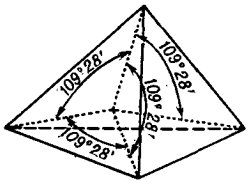
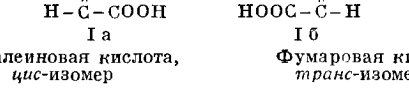


Рис. 1.

Известны след. виды С.:

1. Геометрическая изомерия (*цис-, транс-* и *син-, анти*-изомерия). Наблюдается у соединений с двойными связями или плоскими циклами, наличие к-рых исключает свободное вращение вокруг двойной связи или связи цикла.

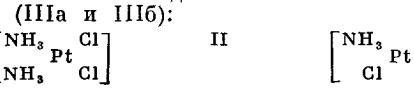
Цис-транс-изомерия связана с тем, что два неодинаковых заместителя у каждого из соединенных двойной связью атомов, благодаря жесткости таких молекул, оказываются расположенными либо по одну, либо по обе стороны плоскости, к-рая разделяет молекулу по линии двойной связи, напр. (Iа, Iб)



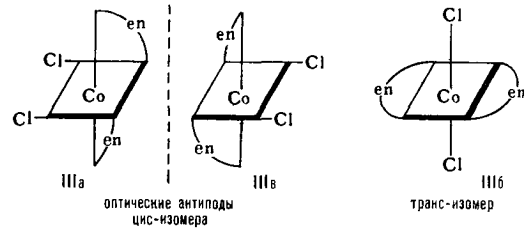
Iа Малеиновая кислота, *цис*-изомер

Iб Фумаровая кислота, *транс*-изомер

Цис-транс-изомерия встречается у плоских комплексов двухвалентной платины (II) и у октаэдрич. комплексов типа соединений кобальта с этилендиамином (IIIа и IIIб):

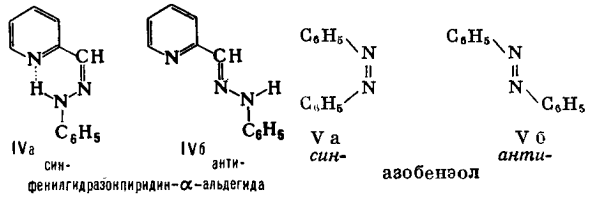


цис-изомер *транс*-изомер



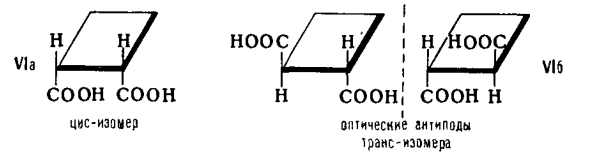
Геометрич. изомерия известна и для соединений с двойными связями типа $>C=N-$ и $N=N$; по существу она аналогична *цис-транс*-изомерии, но имеет отличное от нее название: *син-анти*-изомерии.

Эта разновидность геометрич. изомерии встречается в классах альдоксимов, несимметричных кетоксимов, гидразонов, азо- и диазосоединений, напр.:



Геометрич. изомерия в жестких (малых) циклах проявляется аналогичным образом (VIа, VIб)

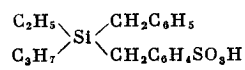
Циклобутан-1, 2-дикарбоновая кислота:



Физико-химич. свойства геометрич. изомеров неодинаковы, часто даже резко различны. Так, малеиновая к-та (Iа) легко образует циклич. ангидрид, тогда как для фумаровой (Iб) он неизвестен; темп-ра плавления малеиновой к-ты 130°, фумаровой 287°; первая легкорастворима в воде, вторая — трудно.

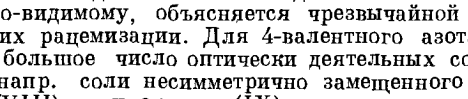
2. Оптическая (зеркальная) изомерия обусловлена наличием в молекуле асимметрич. атомов углерода или реже асимметрич. атомов других элементов. Один *асимметрический атом углерода* определяет существование двух зеркально-изомерных веществ, различающихся направлением вызываемого ими вращения плоскости поляризованного света при полной идентичности всех остальных физич. и всех химич. свойств. Число возможных оптич. стереоизомеров определяется числом асимметрич. атомов С в молекуле и составляет 2^n, где n — число асимметрич. атомов углерода в молекуле. При нескольких асимметрич. атомах в молекуле появляется возможность образования *диастереоизомеров*, отличающихся таким сочетанием элементов асимметрии, при к-ром эти изомеры не относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению. Поэтому они различаются не только вращением плоскости поляризации света, но и другими физич. и в нек-рой мере химич. свойствами. Примером диастереомеров могут служить *винные кислоты*.

Для соединений кремния — ближайшего гомолога углерода — пока известно лишь небольшое число стереоизомеров, напр. (VII). С. органич. соединений азота обнаруживает далеко идущую аналогию со С. углеродистых соединений. Это связано с тем, что валентные углы азо-



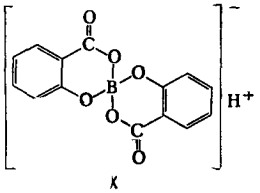
VII

та во многих органич. соединениях, в к-рых он содержится, очень близки к углеродным. Для асимметрич. соединений 3-валентного азота, однако, пока неизвестно ни одного оптически деятельного вещества, что, по-видимому, объясняется чрезвычайной легкостью их рацемизации. Для 4-валентного азота изучено большое число оптически деятельных соединений, напр. соли несимметрично замещенного аммония (VIII), аминоксиды (IX).



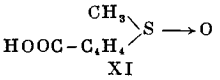
VIII IX

Среди соединений с четырехкоординационным асимметрич. центром известны пока единичные производные бора, типа борсалициловой к-ты (X), в к-рой бор является спироатомом. Получены нек-рые оптически деятельные производные германия и олова.



X

Трехкоординационный асимметрич. центр имеется у иона сульфония, пирамидальная структура к-рого более устойчива, чем структура третичных аминов; поэтому рацемич. соединения сульфоксидов (XI) или эфиров сульфиновых кислот удается разделить на оптич. антиподы. Аналогичное известно относительно асимметричных ониевых соединений Se и Te, значительно менее исследованных, впрочем, чем соединения серы.

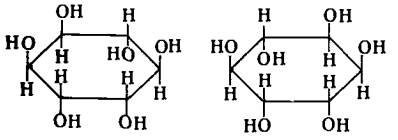


XI

Комплексообразователи с координационным числом 6 (платина, кобальт) могут образовать оптич. антиподы, если один из лигандов занимает два координационных места, напр. этилендиамин (en). В соответствии с октаэдрич. структурой таких комплексов их *цис*-форма образует зеркальные изомеры (IIIа, IIIв).

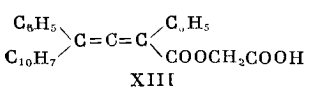
Оптич. изомерия возможна и без асимметрич атома, в результате асимметричной структуры молекулы в целом. Известно несколько типов такой асимметрии:

а) Асимметрия типа *инозита*; из восьми геометрич. изомеров его один имеет два оптич. антипода (XIIа и XIIв)

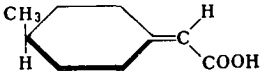


XIIа XIIб

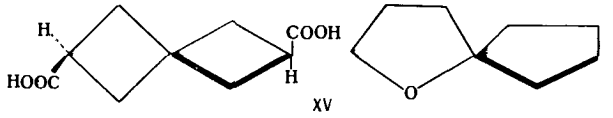
б) Асимметрия типа замещенных алленов (XIII), спироалленов (XIV) и спиранов (XV)



XIII



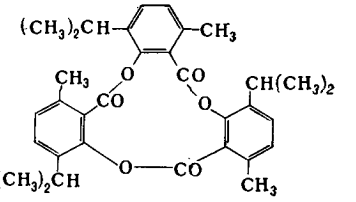
XIV



XV

Молекулы этих соединений не имеют плоскости симметрии, т. к. оба заместителя одного концевого атома алленовой (соответственно спироалленовой и спирановой) системы лежат в плоскости, перпендикулярной той, в к-рой находятся оба заместителя углерода противоположного конца системы.

в) Оптическая активность как следствие деформации молекулы заместителями, «выталкивающими» друг друга из плоскости; так, молекула «тритимотида» (XVI) деформирована наподобие трехлопастного пропеллера с выведенными из общей плоскости фенильными ядрами.



XVI

г) Асимметрия, как следствие затрудненного вращения вокруг простых связей, в *орто*-замещенных соединениях типа дифенила, динафтила и т. п. Подробнее см. *Атропоизомерия*.

3. Поворотная изомерия. В результате вращения в молекулах атомов или их групп вокруг простых связей, при отсутствии существенных стерич. препятствий для такого вращения, возможно образование раздельно не существующих лабильных структур — конформаций,— переход к-рых друг в друга требует небольшой энергии активации, порядка 3 *ккал/моль* (для взаимного превращения геометрич. изомеров необходимо ок. 40 *ккал/моль*). Изолировать друг от друга поворотные изомеры не удается. О наличии конформационных изомеров судят гл. обр. по физич. исследованиям (ИК-спектрам, дипольным моментам, рентгено- и электронограммам, спектрам ЯМР и комбинационного рассеяния). Подробнее см. *Конформационный анализ*.

Тетраэдрич. модель, на к-рой базируются все главные пространственные образы стереохимии, находит обоснование в современных квантово-химич. представлениях. В соответствии с ними из 4 электронов внешнего слоя атома C один является 2*s*-электроном с шаровой симметрией, три других: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ — электронами, облака к-рых представляют «объемные восьмерки», ориентированные в трех взаимно-перпендикулярных направлениях (x, y, z). Квантово-механич. расчетами показано, что орбиты одного *s*-электрона и трех *p*-электронов «гибридизуются», в результате чего возникают 4 одинаковые sp^3-орбиты, направленные к вершинам тетраэдра (рис. 2); известно также, что

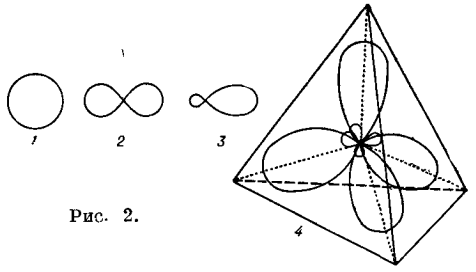


Рис. 2.

ковалентная связь образуется путем перекрывания электронных облаков, участвующих в связи атомов. Очевидно, что для атома углерода, связанного с четырьмя заместителями, максимальное перекрывание (и тем самым максимальная прочность связи) будет наблюдаться в направлениях, определяемых его sp^3-гибридизованными облаками, т. е. при тетраэдрич. конфигурации.

В этиленовых соединениях атом углерода существует в состоянии т. н. sp^2-гибридизации, при к-рой с *s*-электроном гибридизуются только два из трех *p*-электронов. При этом возникают три лежащие в одной плоскости под углом 120° друг к другу sp^2-гибридизованные орбиты (рис. 3). При образовании,

напр., этилена два углеродных атома в состоянии sp^2-гибридизации спариваются с помощью одной из своих sp^2-орбит, еще по две sp^2-орбиты каждого из

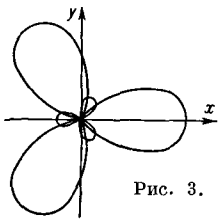


Рис. 3.

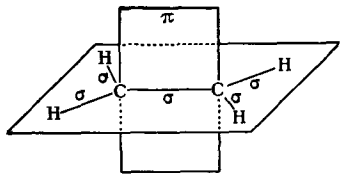
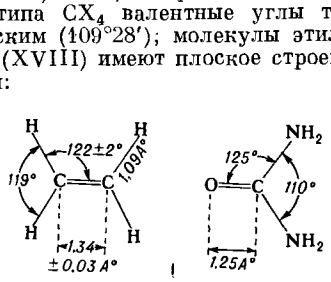


Рис. 4.

атомов используются для образования связи с 4 водородными атомами. Оставшиеся негибридизованными p-электроны вступают во взаимодействие друг с другом, образуя т. н. π-связь (рис. 4). Поскольку p-орбиты представляют собой «объемные восьмерки»,— максимальное взаимодействие между ними осуществляется при параллельном расположении p-орбит: т. о. образование π-связи уничтожает свободное вращение и приводит к появлению *цис-транс*-изомеров.

Современные физич. методы исследования строения молекул (рентгенография, электронография, измерения дипольных моментов и др.) полностью подтверждают тетраэдрич. модель, позволяя, кроме того, с большой точностью определять реальную геометрич. форму и размеры молекул (валентные углы, межатомные расстояния). Так, в простейших симметричных молекулах типа CX_4 валентные углы точно равны тетраэдрическим (109°28′); молекулы этилена (XVII) и мочевины (XVIII) имеют плоское строение со след. параметрами:



Физич. методами получены вполне достоверные данные о реальной геометрич. форме многих молекул (в том числе таких сложных, как фталоцианин или пенициллин). Эти данные во всех случаях находятся в согласии с тетраэдрич. моделью и другими основными представлениями стереохимии.

Лит. см. при ст. *Стереохимия*. *В. М. Потапов.*

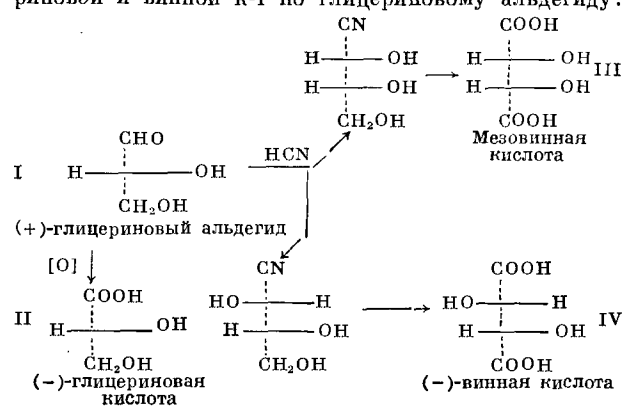
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ — *высокомолекулярные соединения*, линейные *макромолекулы* к-рых состоят из однотипных химич. звеньев, имеющих либо одинаковые, либо разные, но чередующиеся в соответствии с нек-рой закономерностью пространственные конфигурации. Разновидностью С. п. являются полимеры синдиотактические и изотактические, *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полидиены (напр., натуральный каучук и гуттаперча) и др. Полимеры, в макромолекулах к-рых присутствуют достаточно длинные стереорегулярные последовательности различного типа (напр., изотактич. и синдиотактич.) или стереорегулярные последовательности, сменяющиеся нестереорегулярными, наз. стереоблок-полимерами. См. *Изотактические полимеры*, *Синдиотактические полимеры*. *В. А. Кабанов.*

СТЕРЕОХИМИЯ — учение о пространственном строении молекул. Статическая С. изучает виды пространственной изомерии — *стереоизомерии*, а также свойства стереоизомеров. Динамическая С. рассматривает влияние пространственных факторов на направление и скорость химич. превращений молекул. Наиболее разработана С. органич. соединений. Различают след. виды стереоизомерии: геометрическую — у соединений с двойными связями (C=C, C=N, N=N) или с жесткими циклами; оптическую — у веществ с одним или несколькими асимметрич. атомами углерода или с асимметрич. молекулой (см. *Атропоизомерия*); поворотную изомерию (см. *Конформационный анализ*). Являясь важной составной частью современной теоретич. химии, С. вместе с тем имеет и серьезное практич. значение, в особенности в области полимерных материалов (см. *Изотактические полимеры*), а также при синтезе лекарственных препаратов и других физиологически активных веществ, действие к-рых часто зависит от их пространственной структуры.

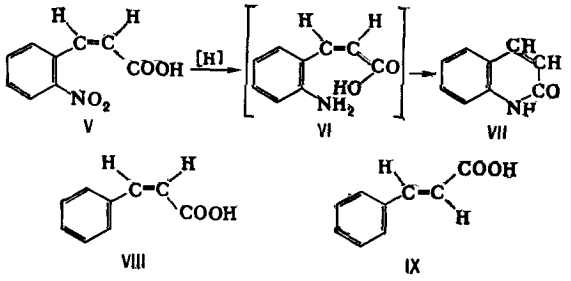
Раздельное получение индивидуальных стереоизомеров требует специальных приемов, т. к. обычные химич. реакции приводят, как правило, к образованию смесей пространственных изомеров. Разделение смесей геометрич. изомеров производят, используя различные физико-химич. методы, напр. перегонку, кристаллизацию, экстракцию, адсорбционные методы. Для получения индивидуальных *антиподов оптических* приходится прибегать к *асимметрическому синтезу* или расщеплению рацематов с образованием диастереоизомеров, к специальным адсорбционным или биохимич. методам.

Определение пространственной конфигурации — одна из важных и специфич. проблем С. Методы рентгенографии и электронографии позволяют определять реальную геометрич. форму молекул и, следовательно, распознавать *цис*- и *транс*-изомеры. Специальный рентгенографич. метод дает возможность установить абс. конфигурацию молекулы с асимметрич. углеродным атомом. Приложение этого метода к натриево-рубидиевой соли (+)-винной к-ты показало, что постулат Фишера, в свое время произвольно выбравшего одну из двух антиподных формул для изображения пространственного строения (+)-винной к-ты, верен, а его проекционные ф-лы правильно отражают абс. конфигурацию не только (+)-винной к-ты, но и всех оптически активных веществ, конфигуративно связанных с винной к-той. Прямые определения абс. конфигурации выполнены, однако, еще для небольшого числа соединений.

Наиболее общий метод определения конфигурации геометрич. и оптич. изомеров — это непосредственный химич. переход от соединения с известной конфигурацией к веществу с конфигурацией неизвестной (т. н. корреляция конфигурации). Принцип определения и общая логика рассуждений иллюстрированы ниже на примере определения конфигурации глицериновой и винной к-т по глицериновому альдегиду:



Для корреляции конфигураций пригодны только те химич. превращения, при к-рых не затрагивается «стерический центр» связи асимметрич. атома, или связи этиленовых атомов, если речь идет об определении *цис-транс*-конфигурации. Поскольку в приведенном примере это условие выполнено, то эти превращения дают право утверждать, что в левовращающей глицериновой к-те заместители занимают вокруг асимметрич. центра то же положение в пространстве, что и в правовращающем глицериновом альдегиде. Конфигурация последнего считается известной и выражается проекционной ф-лой I: следовательно, (—)-глицериновая к-та имеет ф-лу II. Циангидринным синтезом из (+)-глицеринового альдегида можно получить (—)-винную к-ту (наряду с мезовинной III), к-рой, следовательно, отвечает проекционная ф-ла IV. Корреляцию конфигураций геометрич. изомеров можно иллюстрировать примером определения конфигурации замещенных коричных к-т:

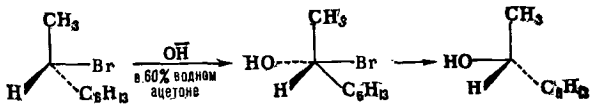


При восстановлении одного из изомеров *о*-нитрокоричной к-ты (V) получается *о*-аминокоричная к-та (VI), к-рая самопроизвольно циклизуется с образованием лактама (VII). Поскольку циклизация возможна только при *цис*-расположении фенильной и карбоксильной групп, то указанные превращения служат доказательством *цис*-конфигурации (V). Тот же самый изомер (V) может быть превращен в низкоплавкий изомер коричной к-ты, к-рый, следовательно, также имеет *цис*-конфигурацию (VIII).

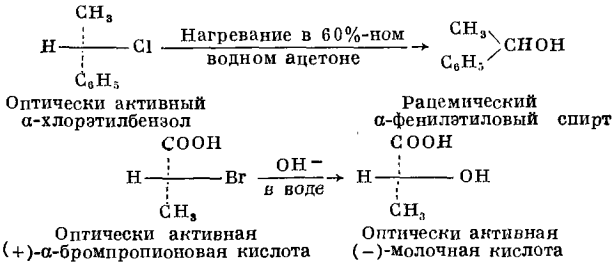
Для определения конфигурации широко используют также физич. методы. Для оптически активных соединений при этом основываются на закономерностях оптич. вращения — таких, как *Куна—Фрейденберга правило* и др. Для установления геометрич. конфигурации можно использовать определения дипольных моментов (многие симметричные *транс*-изомеры не имеют дипольного момента), темп-ры плавления и растворимость (*транс*-изомеры обычно плавятся выше и труднее растворимы), УФ- и ИК-спектры, спектры ЯМР и т. д. Для диалкилцикланов известно правило Ауверса—Скита, согласно к-рому *транс*-формы имеют более низкие по сравнению с *цис*-формами темп-ры кипения, показатели преломления и плотности.

Динамическая С. изучает влияние пространственного строения на реакционную способность веществ; пространственные особенности протекания реакций; процессы рацемизации; пространственные перегруппировки, в особенности *вальденовское обращение*, *мутаротацию* и др. Важным достижением динамич. С. является установление закономерностей ряда химич. процессов. К их числу относятся:

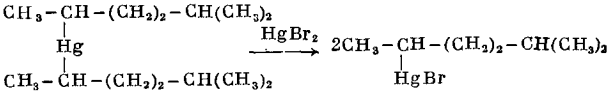
Правило S_N2-замещения (Ингольд). Замещение у асимметрич. атома, проходящее по бимолекулярному нуклеофильному механизму, всегда сопровождается обращением конфигурации, независимо от деталей строения молекулы. Это объясняют тем, что S_N2-реакции идут через переходное состояние, в к-ром замещающая группа приближается со стороны, противоположной направлению ухода замещаемой группы, напр.:



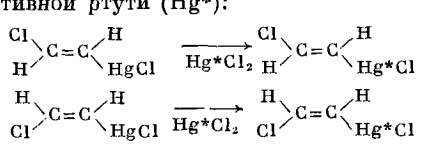
Правило S_N1-замещения (Ингольд). Замещение по этому механизму обычно сопровождается рацемизацией или частичным обращением конфигурации, однако те же реакции могут происходить и с сохранением конфигурации, если у атома углерода, соседнего с асимметрическим, имеется «фиксирующая группа» (—COOH, —OOC—R, —OR, —$NHCOC_6H_5$ и др.), напр.:



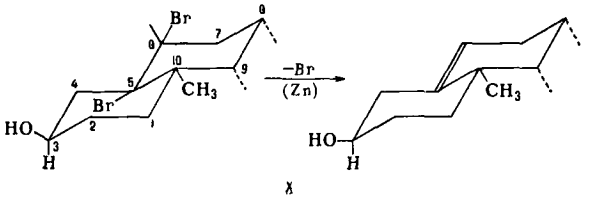
Правило S_E2-замещения (Реутов). Бимолекулярное электрофильное замещение у асимметрич. атома происходит с сохранением конфигурации. Напр., при превращении симметричного ртутьорганич. соединения в несимметричное, ртутьорганич. остаток сохраняет конфигурацию:



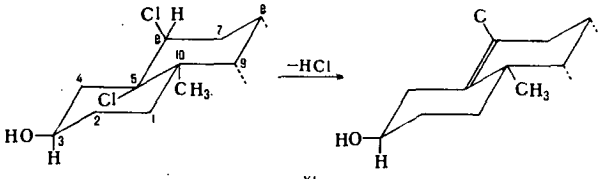
Правило Несмеянова—Борисова. Электрофильные реакции замещения у углеродного атома, связанного двойной углерод-углеродной связью, происходят с сохранением геометрич. конфигурации. Примером может служить реакция изотопного обмена β-хлорвинилмеркурхлоридов с участием радиоактивной ртути (Hg*):



Правило E2-отщепления. При бимолекулярном отщеплении в системах H—C—C—X происходит *транс*-отщепление HX независимо от структурных особенностей системы. Четыре участвующих в реакции атома (H—C—C—X) должны находиться в одной плоскости (поэтому употребительно и другое название — «правило копланарности четырех центров»). Напр., дибромид холестерина (на схеме X показана часть его пространственной ф-лы) легко теряет 2 атома брома, находящиеся в благоприятном для E2-отщепления *транс*-положении:

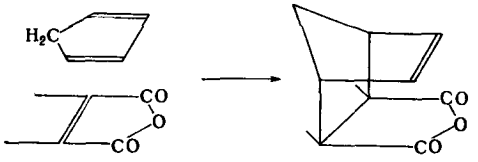


Соединение (XI), отличающееся от (X) расположением атома галогена у шестого атома С, не склонно к дегалогенированию, но легко теряет молекулу HCl (копланарны H—C6—C5—Cl):



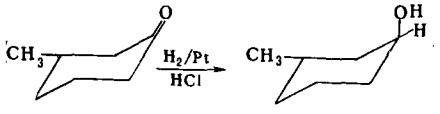
XI

Стереонаправленность диенового синтеза определяется правилом *цис*-присоединения (диеновый синтез идет по схеме *цис*-присоединения диена к диенофилу) и правилом накопления ненасыщенности (конфигурация получающегося аддукта определяется стремлением образующейся в нем двойной связи расположиться в пространстве ближе к ненасыщенной активирующей группе диенофила), напр.:

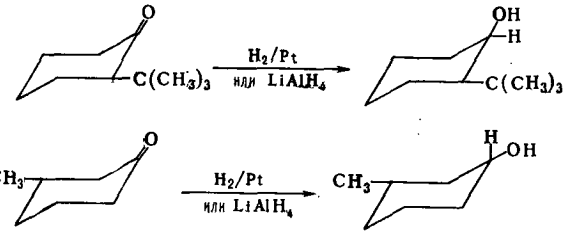


Правила Бартона определяют пространственное направление реакций восстановления алкилциклогексанонов:

1) При каталитич. гидрировании в кислой среде преим. получается аксиальный спирт:

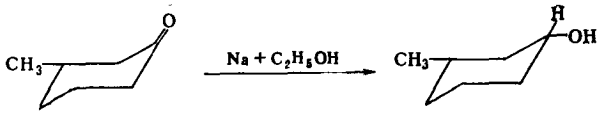


2) При более медленном каталитич. гидрировании или при действии литийалюминийгидрида из пространственно затрудненных кетонов получается в основном аксиальный, из пространственно незатрудненных кетонов — в основном экваториальный спирт:

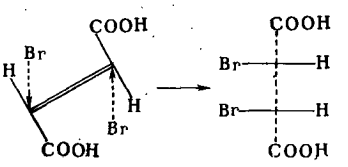


3) При восстановлении изопропилатом алюминия образуется больше аксиального спирта, чем при восстановлении другими методами (пространственно затрудненные кетоны этим реактивом не восстанавливаются).

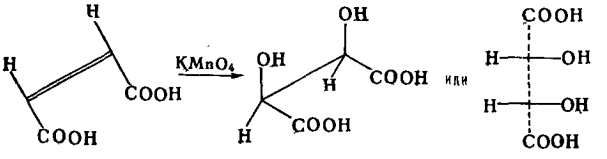
4) При восстановлении натрием в спирте образуется преим. термодинамически более устойчивый экваториальный спирт:

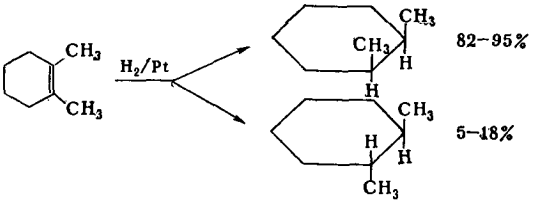


Электрофильное присоединение галогенов к олефинам идет по схеме *транс*-присоединения:

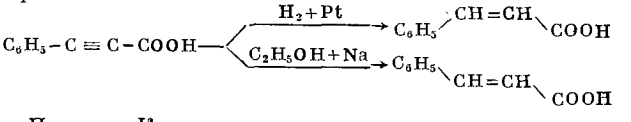


Окисление олефинов перманганатом (реакция Вагнера), а также каталитич. гидрирование идут по схеме *цис*-присоединения:

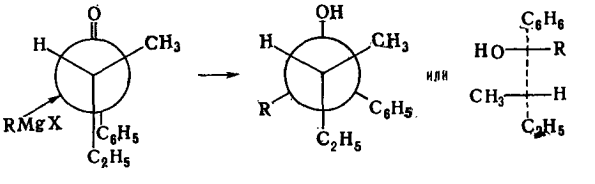




Превращение ацетиленовых соединений в олефины при каталитич. гидрировании обычно идет по *цис*-схеме, при восстановлении химич. агентами (металл + кислота, натрий в жидком аммиаке) — обычно по *транс*-схеме:



Правило Крама определяет предпочтительную конфигурацию при некаталитич. асимметрич. синтезах, в ходе к-рых новый асимметрич. атом возникает из карбонильной группы, находящейся рядом с асимметрич. центром. Исходное вещество в этих синтезах реагирует в конформации, у к-рой карбонильный кислород расположен между двумя наименьшими заместителями при асимметрич. центре; предпочтительно образуется тот диастереомер, к-рый возникает при подходе вступающей группы с пространственно менее затрудненной стороны, напр.:

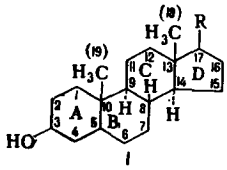


Закономерности динамич. С. служат важным вспомогательным средством при исследовании механизмов органич. реакций.

Лит.: Терентьев А. П., Потапов В. М., Основы стереохимии, М.—Л., 1964; Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, 2 изд., М., 1964; Илиел Э., Стереохимия соединений углерода, пер. с англ., М., 1965.

В. М. Потапов.

СТЕРИНЫ (стеролы) — гидроксилсодержащие производные циклопентанопергидрофенантрена общей



ф-лы (I), находящиеся в неомыляемой липидной фракции, извлекаемой из животных и растительных организмов. С. принято делить на стероидные и метилстероидные (в том числе и тетрациклич. тритерпеноиды).

К стероидным С. относятся вещества как животного (*холестерин*), так и растительного (стигмастерин, β-ситостерин, эргостерин) происхождения. Они содержат 27—29 углеродных атомов, характерную для стероидов C_{19}-циклопентанопергидрофенантреновую группировку, 3β-гидроксильную группу и насыщенную или ненасыщенную углеводородную цепочку в положении 17, имеющую β-ориентацию. Кольца В и С, а также С и D находятся в *транс*-сочленении. Кольца А и В, как правило, содержат Δ^5-двойную связь, хотя часто встречается и их 5α-(*транс*)-сочленение. Известен случай 5β-(*цис*)-сочленения колец А и В (копростерин из фекальных масс человека). Стероидное кольцо может содержать и несколько двойных связей. Для идентификации и установления строения С. широко применяют современные физико-химич. методы: ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопию, а также хроматографию на бумаге, цветные реакции и др.

Химич. свойства С. определяются их функциональными группами: реакционноспособной вторичной гидроксильной группой в положении 3 (ацилирование, окисление до 3-кетопроизводных), а также положением двойных связей в стероидном кольце. Так, напр., Δ^5-двойная связь легко гидрируется, присоединяет 2 атома брома и окисляется надкислотами; Δ^7-двойная связь при гидрировании мигрирует в $\Delta^{8(14)}$-положение, а образующееся при этом соединение можно изомеризовать, получив вещество с Δ^{14}-двойной связью, способное к каталитич. гидрированию; Δ^8-двойная связь устойчива к гидрированию. Двойные связи в боковой цепи обычно обладают высокой реакционной способностью. Характерной чертой С. с группировкой Δ^5-енола-3β является окисление по Оппенауэру с образованием Δ^4-3-кетонепредельных соединений.

Важнейшими представителями стероидных С. являются: *холестерин*, стигмастерин [смесь веществ общей ф-лы (I), Δ^5-двойная связь, R = — $CH(CH_3)—CH=CH—CH(C_2H_5)—CH(CH_3)_2$]—С. соевого масла; ситостерины [смесь веществ общей формулы (I), Δ^5-двойная связь, R = — $CH(CH_3)—CH_2CH_2—CH(C_2H_5)—CH(CH_3)_2$]—широкораспространенные растительные С.: β-ситостерин — отход гидролизной пром-сти; эргостерин [смесь веществ общей ф-лы (I), $\Delta^{5,7}$-диеновая система, R= $—CH(CH_3)—CH=CH—CH(CH_3)—CH(CH_3)_2$] —С. дрожжей и т. д.

С. из природных липидов получают обычно их щелочным омылением; образующуюся при этом смесь разделяют химич. методами (в виде различных производных) или хроматографически (напр., на окиси алюминия). Биосинтез стероидных С. осуществляется из уксусной к-ты.

Стероидные С. применяют гл. обр. как сырье для промышленного синтеза гормональных препаратов. Напр., из стигмастерина и эргостерина можно получить *прогестерон*, а из холестерина и β-ситостерина — ацетат *дегидроэпиандростерона* (полупродукт в синтезе стероидных гормонов).

Важнейшим из метилстероидных С. является ланостерин, находящийся наряду с холестерином в жире шерсти овец. В основе ланостерина лежит стероидное кольцо с 3 дополнительными метильными группами (две в положении 4 и одна в положении 14α). Ланостерин содержит 3β-гидроксильную группу, Δ^8-двойную связь и 17β-ориентированную боковую цепочку, R = $=—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH=C(CH_3)_2$. В растительном мире встречаются терпеноидные С. с несвойственной природным стероидам 13α-, 14β-сочленением колец С и D и 17α-ориентированной боковой цепью (эйфорбол), а также с карбоксильными группами (полипореновые к-ты). Известны отдельные представители и 4α-метилзамещенных стероидных С. (напр., лофенол из кактусов).

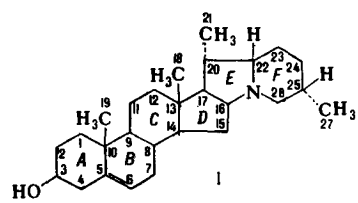
Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Heftmann E., Mosettig E., Biochemistry of steroids, N. Y.—L., 1960, p. 17; Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955.

Н. Н. Суворов.

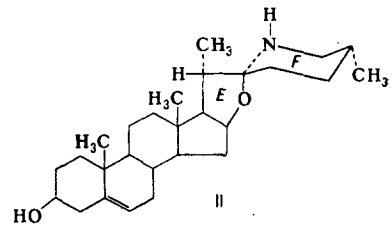
СТЕРИЧЕСКИЙ ФАКТОР — 1) множитель в выражении для скорости химич. реакции, учитывающий необходимость определенной взаимной ориентации реагирующих молекул при их столкновении (см. *Кинетика химическая*); 2) стерическое препятствие, см. *Пространственные затруднения*.

СТЕРОИДНЫЕ АЛКАЛОИДЫ — *алкалоиды*, в основе структуры к-рых лежит стероидное ядро (см. *Стероиды*); выделяются из растений семейства пасленовых (Solanum), лилейных (Veratrum) и кутровых (Apocynaceae).

Алкалоиды семейства пасленовых содержатся в дикорастущих томатах, картофеле и др. растениях в виде *гликозидов* (0,5—5% от сухого веса растений), наз. гликоалкалоидами. При кислотном гидролизе гликозидов образуются агликоны, содержащие 27 атомов углерода, к-рые образуют циклопентанопергидрофенантреновое



I



II

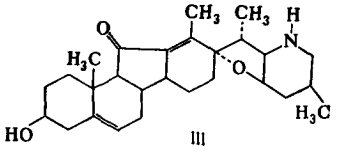
ядро, последовательно соединенное с двумя гетероциклич. кольцами Е и F, содержащими атом азота. Агликоны семейства пасленовых делятся на: 1) агликоны с третичным атомом азота, принадлежащим одновременно кольцам Е и F (напр., соланидин, I); 2) агликоны с вторичной аминогруппой в кольце F (напр., соласодин, II), содержащие атом кислорода в кольце Е и отличающиеся от стероидных сапогенинов наличием атомов азота в кольце F, что позволяет осуществлять их взаимные превращения (напр., соласодина в диосгенин, томатидина в неотигогенин и наоборот). Некоторые С. а. семейства пасленовых и свойства их агликонов приведены в табл. 1.

Алкалоиды семейства лилейных — основания, содержащие 27 атомов углерода; встречаются в различных видах Veratrum viride, Veratrum album и др. В зависимости от свойств и химич. строения делятся на: 1) йерватровые (йервин, изойервин, рубийервин, изорубийервин, вератрамин); 2) цеватровые алкалоиды (верацевин, германин, протоверин, цигаденин). Йерватровые алкалоиды содержат 2 или 3 атома кислорода и находятся в растениях в виде свободных оснований или в сочетании с молекулой D-глюкозы. Рубийервин и изорубийервин являются 12- и 18-оксипроизводными соланидина (I) соответ-

Таблица 1

Гликоалкалоид	Агликон	Т. пл., °С	$[\alpha]_D$, *град*	Моносахаридный состав *
Соланин	Соланидин (I)	219	—27	Гл. Гал. Рам.
Демиссин	Демиссидин	217	+25	Гл. Гал. Кс.(2)**
Томатин	Томатидин	210	—	Гл.(2) ** Гал. Кс.
Соласонин	Соласодин (II)	202	—80	Гл. Гал. Рам.

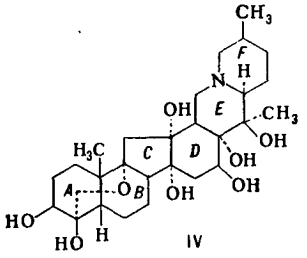
* Гл. – глюкоза; Гал. – галактоза; Рам. – рамноза; Кс. – ксилоза. ** Количество моносахаридных остатков.



III

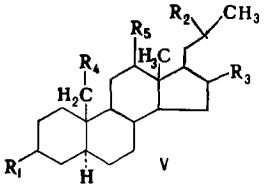
ственно, а йервин, изойервин и вератрамин имеют структуру (III).

Цевератровые алкалоиды имеют структуру, содержащую кислородный мостик в положении 4 — 9, и семь или восемь гидроксильных групп в различных положениях колец A, B, C, D, E (IV, верацевин). Цевератровые алкалоиды находятся в растениях в виде сложных эфиров кислот: уксусной, метилмасляной, ангеликовой, тиглиновой, вератровой, ванилиновой.

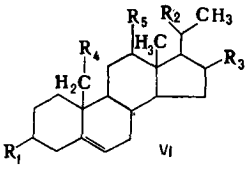


IV

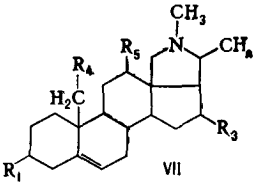
Алкалоиды семейства кутровых (в последние годы их найдено ок. 40) содержатся в различных видах Funtumia, Holarrhena и др. и в зависимости от химического строения делятся на: производные 5α-прегнана (V); производные 5-прегнена (VI); производные конанина (VII, алкалоиды «Курчи»).



V



VI



VII

Разнообразие алкалоидов семейства кутровых определяется различными по природе, положению и конфигурации заместителями (R_1—R_5). Важнейшие из этих алкалоидов и нек-рые их свойства приведены в табл. 2.

Строение С. а. устанавливают общепринятыми химич. методами (дегидрирование с Se, ацетилирование, расщепление по Гофману и др.), а также физико-химич. методами (изучение спектров, хроматография, ядерно-магнитный резонанс, масс-спектроскопия). Химич. свойства С. а. определяются способностью гидроксильных и аминогрупп к ацетилированию, окислению, дезаминированию, расщеплением колец E и F под действием к-т и восстанавливающих реагентов (H_2/PtO_2, $LiAlH_4$).

Практическим методом получения С. а. является их извлечение из растительного сырья гидролизом,

Таблица 2

Алкалоид	Т. пл., °С	$[\alpha]_D$, *град*	Заместители* R_1	R_2
5α-Прегнановый ряд				
Фунтумин	126	+95	NH_2 (α)	O
Фунтумидин	182	+10	NH_2 (α)	OH (α)
Фунтуфилламин A	173	+13	OH (β)	NH_2 (α)
Фунтумафрин B	160	+43	O	$NHCH_3$ (α)
Малоуетин	264 (пикрат)		+ $N(CH_3)_3$(β)	+ $N(CH_3)_3$ (α)
5-Прегненовый ряд				
Голамин	135	+23	NH_2 (α)	O
Голарримин	183	—	NH_2 (β)	NH_2 (α)
Конофарингин (3β-D-гликозид)	285	—	OH (β)	NH_2 (α)
Паравалларидин	228	—52	$NHCH_3$ (β)	лактон 18—20
Ряд конанина				
Конессин	125	—1	$N(CH_3)_2$ (β)	—
Голарренин	198	—7	$N(CH_3)_2$ (β)	—
Фунтулин	235	—6	OH (β)	—

* $R_3=R_4=R_5=H$; исключение составляют: голарримин, для к-рого $R_4=OH$; паравалларидин $R_3=OH$ (α); голарренин и фунтулин $R_5=OH$ (β).

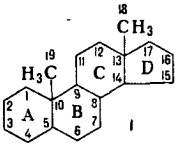
экстракцией и очисткой. Нек-рые С. а. (напр., конессин, голамин, фунтуфилламин и др.) получены синтетически из производных прегнанового и холестанового рядов.

С. а. обладают широким фармакологич. действием: болеутоляющим (фунтумин, фунтумидин); жаропонижающим (паравалларидин), понижающим кровяное давление (конафарингин, его соли, цераветровые алкалоиды), курареподобным (малоуетин); конессин применяют при амебной дезинтерии. С. а. семейства пасленовых (соласодин, томатидин), не применяемые в качестве лекарственных препаратов, являются ценным сырьем для получения ряда важных гормональных препаратов (тестостерона, прогестерона, кортизона и их производных).

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Goutarel R., Tetrahedron, 1961, 14, № 1/2, 126; Bull. Soc. chim. France, 1962, fasc. 2, 285; fasc. 3, 646; 1963, fasc. 6, 1324; fasc. 8—9, 1977; 1964, 140, 787, 1555.

Л. И. Климова.

СТЕРОИДЫ — производные циклопентанопергидрофенантрена (общей ф-лы I), несущие обычно 2 ангулярные метильные группы.



I

Природные С. имеют *транс*- или *цис*-сочленение колец A и B (часто в положениях 4—5 или 5—6 находится двойная связь), *транс*-сочленение колец B и C и обычно *транс*-сочленение колец C и D. Как правило, циклогексановые кольца находятся в энергетически более выгодной креслообразной конформации (см. *Конформационный анализ*). Заместители в кольцах могут иметь β- или α-конфигурацию. Для природных С. характерно наличие β-ориентированной боковой цепи в положении 17 и кислородной функции в положении 3.

Известны след. классы природных С.: *стерины*, *желчные кислоты*, стероидные гормоны (см. *Андрогенные гормоны*, *Андрогены*, *Кортикостероиды*, *Эстрогенные гормоны*), сердечно-активные стероиды (см. *Гликозиды сердечные*, *Буфогенины*), стероидные сапогенины (агликоны растительных гликозидов — *сапонинов*) и *стероидные алкалоиды*.

При рассмотрении строения и стереохимии природных С. можно сделать вывод о близких путях биосин-

теза вышеуказанных классов этих соединений. Для стеринов, желчных к-т и стероидных гормонов экспериментально доказано, что все они синтезируются в организме из уксусной к-ты через мевалоновую к-ту, сквален и ланостерин. В близкой связи с С. находятся и витамины группы D (см. *Эргокальциферол* и *Холекальциферол*).

Помимо природных С., в настоящее время известно очень большое число «синтетических С.». Последние могут представлять собой продукты как полного, так и частичного синтеза на базе природного стероидного сырья. Полный синтез осуществлен и для многих природных С. (*холестерин*, андрогены, эстрогены, гестогены, кортикостероиды и т. д.). Среди «синтетических» С. выделяется по своей значимости группа 19-норстероидов (см. *Норстероиды*).

С. широко применяют в медицине (сердечные гликозиды, стероидные гормоны). Химия С. сыграла большую роль в становлении современных теоретич. положений, гл. обр. стереохимич., и в развитии физико-химич. методов исследования органич. соединений (УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и спектрополяриметрия).

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Берзин Т., Биохимия гормонов, пер. с нем., М., 1964; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвиник М. М., Химия природных соединений, М., 1961; Shoppee G. W., Chemistry of the steroids, L., 1958; Chemie steroidních sloučenin, Praha, 1960; Heftmann E., Mosettig E., Biochemistry of steroids, N. Y.—L., 1960; Boit H. G., Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1961.

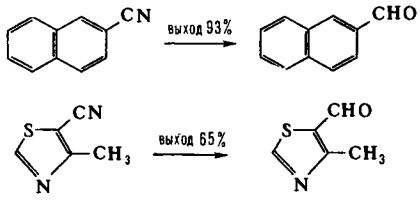
Н. Н. Суворов.

СТЕФЕНА РЕАКЦИЯ — получение альдегидов из нитрилов под действием хлористого олова и хлористого водорода с последующим гидролизом. Механизм С. р. заключается, вероятно, в первоначальном образовании тетрахлорстанната (I), к-рый вследствие внутримолекулярного окисления-восстановления превращается в гексахлорстаннат (II). Гидролиз последнего приводит к альдегиду:

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{SnCl_2+HCl} \underset{I}{[RC{\equiv}\overset{+}{N}H]HSnCl_4^-} \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow \underset{II}{[RCH{=}\overset{+}{N}H_2]_2SnCl_6^{2-}} \xrightarrow{H_2O} RCH{=}O$$

С. р. применяют гл. обр. для синтеза ароматич. и реже алифатич. и гетероциклич. альдегидов:



$CH_3CH_2CN \longrightarrow CH_3CH_2CHO$ вых. 51%

Обычно суспензию безводного хлористого олова (1,5—6 *М* на 1 *М* нитрила) в эфире насыщают газообразным хлористым водородом и к полученной смеси при сильном перемешивании прибавляют раствор нитрила (иногда также предварительно насыщенный хлористым водородом). Выпавший комплекс (II) отделяют и гидролизуют нагреванием с водой. Альдегид извлекают хлороформом или перегоняют с водяным паром. Часто полезным оказывается добавление небольшого количества воды к исходному $SnCl_2$, а также применение вместо эфира других растворителей (этилформиат, этилацетат, диэтиловый эфир диэтиленгликоля). Иногда хлористое олово заменяют бромистым.

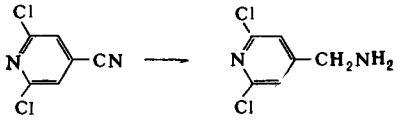
При использовании алифатич. нитрилов в С. р. часто наблюдается образование диациламиналей альдегидов:

$$[RC{\equiv}\overset{+}{N}H] \xrightarrow{RC{\equiv}N} \left[\begin{matrix} RC-\overset{+}{N}{\equiv}CR \\ \| \\ NH \end{matrix}\right] \xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} RC-\overset{+}{N}H{=}CHR \\ \| \\ NH \end{matrix}\right] \xrightarrow{RCN} \left[\begin{matrix} RC-NH-CH-\overset{+}{N}{\equiv}CR \\ \| \qquad\quad | \\ NH \qquad R \end{matrix}\right] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow RCH\begin{matrix}\diagup NHCOR \\ \diagdown NHCOR\end{matrix}$$

Нек-рые нитрилы в условиях С. р. восстанавливаются до аминов:



Комплекс (II), образующийся при С. р., можно использовать для получения различных производных альдегидов (большой интерес представляет синтез альдиминов):

$$(C_2H_5O)_2CHCH_2CN \xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$$

$$\longrightarrow [(C_2H_5O)_2CHCH_2CH{=}\overset{+}{N}H_2]_2SnCl_6^{2-} \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

$$C_6H_5CN \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} [C_6H_5CH{=}\overset{+}{N}H_2]_2SnCl_6^{2-} \xrightarrow{(C_2H_5)_3N}$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}NH$$

Реакция открыта Г. Стефеном в 1925.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 236; Органические реакции, сб. 8, пер. с англ., М., 1956, с. 316; Зильберман Е. Н., Пырялова П. С., Ж. общ. химии, 1963, 33, вып. 10, 3420; Tolbert T. L., Houston B., J. Organ. Chem., 1963, 28, № 3, 695.

Е. М. Рохлин.

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ ЧИСЛО — число, на к-рое умножается химич. ур-ние стадии перед суммированием стадий, приводящим к химич. ур-нию сложной реакции. Примером может служить возможный механизм синтеза метанола на катализаторе $ZnO+Cr_2O_3$:

1)	$H_2 \rightleftarrows H_2$ (адс)	2
2)	$CO \rightleftarrows CO$ (адс)	1
3)	$2H_2$ (адс)$+CO$ (адс) $\rightleftarrows CH_3OH$ (адс)	1
4)	CH_3OH (адс) $\rightleftarrows CH_3OH$	1
	$2H_2+CO=CH_3OH$	

С. ч. написаны справа от ур-ний стадий. Они показывают, что для образования одной молекулы CH_3OH стадия 1), т. е. адсорбция молекулы H_2, должна пройти дважды, а все остальные стадии — по одному разу.

Ур-ние сложной реакции, в отличие от ур-ний стадий, допускает введение произвольного множителя. Ур-ние синтеза метанола можно записать и так:

$$H_2+{}^1/_2CO={}^1/_2CH_3OH$$

при этом С. ч. стадий в вышеприведенной схеме будут 1, $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$.

Введем среднее С. ч. $\bar{\nu}$ с помощью равенства

$$\bar{\nu}=\frac{\nu_1\Delta G_1+\nu_2\Delta G_2+\ldots}{\Delta G_1+\Delta G_2+\ldots}$$

в к-ром ν_1 и ΔG_1 — соответственно С. ч. и изменение свободной энергии Гиббса для первой стадии и т. д. Тогда отношение скорости сложной реакции с одним маршрутом

$$aA+a'A'+\ldots=bB+b'B'+\ldots$$

в прямом направлении r_+ к ее скорости в обратном направлении r_- (об этих понятиях см. *Сложные реакции*) м. б. выражено ур-нием

$$\frac{r_+}{r_-}=\left[K\frac{(A)^a(A')^{a'}\ldots}{(B)^b(B')^{b'}}\right]^{1/\bar{\nu}}$$

где K — константа равновесия, (A) — активность вещества A и т. д. Для величины $\bar{\nu}$ имеют значение

лишь медленные (неравновесные) стадии, т. к. для быстрых (квазиравновесных) стадий $\Delta G \cong 0$. Если всем медленным стадиям отвечает одинаковое С. ч., то $\bar{\nu}$ равно этому числу и, следовательно, постоянно при изменении условий реакции (концентраций, темп-ры). Если лишь одна стадия медленна, она наз. лимитирующей. При наличии такой стадии, $\bar{\nu}$ равно ее С. ч. В приведенном примере предположению, что стадия 1) является лимитирующей, отвечает $\bar{\nu} = 2$ (при записи ур-ния реакции $2H_2 + CO = CH_3OH$) и

$$\frac{r_+}{r_-} = \left[K\frac{(CH_3OH)}{(H_2)^2(CO)}\right]^{1/2}$$

Если, напротив, допустить, что стадия 1) является быстрой, а стадии 2), 3) и 4) — медленными, то $\bar{\nu} = 1$ и

$$\frac{r_+}{r_-} = K\frac{(CH_3OH)}{(H_2)^2(CO)}$$

С. ч. лимитирующей стадии наз. иногда просто С. ч. (данной реакции).

В нек-рых случаях, измеряя скорость реакции $r = r_+ - r_-$ и скорость перехода меченых (изотопных) атомов от исходных веществ к продуктам реакции, можно определить r_+/r_- и отсюда $\bar{\nu}$. Были предложены и другие способы экспериментального определения этой величины.

Лит.: Хориути Дз., Как найти кинетическое уравнение обратной реакции?, в сб.: Проблемы физической химии, вып. 2, М., 1959, с. 39; Темкин М. И., Теория стационарных реакций, в сб.: Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, с. 46; Киперман С. Л., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., 1964, гл. VIII. *М. И. Темкин.*

СТЕХИОМЕТРИЯ — часть химии, включающая законы количественных соотношений (весовые и объемные) между реагирующими веществами, вывод химич. формул и установление ур-ний химич. реакций. Основные положения С. составляют: *Авогадро закон*, *Гей-Люссака законы*, *Кратных отношений закон*, *Постоянства состава закон*, *Сохранения массы закон*.

СТИБИН — см. *Сурьмянистый водород*.

СТИБИНЫ — органич. производные *сурьмянистого водорода* SbH_3. В зависимости от количества органич. радикалов, связанных с атомом сурьмы, различают первичные $RSbH_2$, вторичные R_2SbH и третичные R_3Sb С.; хорошо изучены лишь последние. Третичные С. — бесцветные жидкости или кристаллы с неприятным запахом, хорошо растворимы в органич. растворителях и нерастворимы в воде. Нек-рые физич. свойства третичных С. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип., °С/*мм рт. ст.*	d_4^t
$(CH_3)_3Sb$	80,6/760	1,523/15°
$(C_2H_5)_3Sb$	158,5/730	1,324/16°
$(н\text{-}C_3H_7)_3Sb$	100/25	1,241/25°
$(н\text{-}C_4H_9)_3Sb$	131/12	1,191/25°
$(н\text{-}C_6H_{13})_3Sb$	190/10	1,150/25°
$(C_6H_5)_3Sb$ [а]	—	—
$(п\text{-}CH_3C_6H_4)_3Sb$ [б]	—	—
$\left(\begin{matrix}\parallel & \parallel \\ & \\ S & \end{matrix}\right)_3 Sb$ [в]	197—198/25	—

[а] Т. пл. 48—50°. [б] Т. пл. 127,5°. [в] Т. пл. 49,5°.

С. восстанавливают галогеноводороды (даже хлористый водород):

$$(C_2H_5)_3Sb + 2HCl \longrightarrow (C_2H_5)_3SbCl_2 + H_2$$

легко реагируют с галогенами с образованием R_3SbX_2, к-рые распадаются при нагревании, образуя R_2SbX и $RSbX_2$ — вещества с резким, раздражающим запахом. Физич. свойства нек-рых галогенопроизводных С. приведены в табл. 2.

Таблица 2

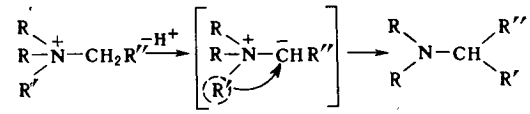
Формула \ X	Cl	Br	J
CH_3SbX_2	т. кип. 190°	т. пл. 42°	т. пл. 110°
$(CH_3)_2SbX$	т. кип. 158°	т. кип. 178°	т. пл. 86°
$C_6H_5SbX_2$	т. пл. 62°	—	т. пл. 69°
$(C_6H_5)_2SbX$	т. пл. 68°	т. пл. 86°	т. пл. 69°

Атомы галогенов алкилгалогеностибинов легко замещаются кислородом, серой, циан-, ацетат-, алкоксигруппами и др.

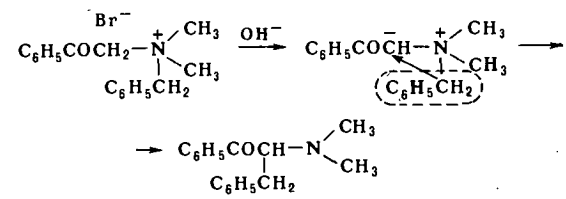
Арилгалогеностибины по свойствам и физиологич. действию аналогичны *галогенарсинам*. Способы получения и химич. свойства С. см. *Сурьмаорганические соединения*.

Лит.: Christiansen W. G., Organic derivatives of antimony, N. Y., 1925; Krause E., Grosse A., Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, B., 1937; Кочешков К. А., Сколдинов А. П., Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута, М.—Л., 1947; Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р., Химия металлоорганических соединений, пер. с англ., М., 1963. *Р. Н. Стерлин.*

СТИВЕНСА ПЕРЕГРУППИРОВКА — превращение четырехзамещенных солей аммония в третичные амины в результате перегруппировки промежуточно образующихся *илидов*, за счет перемещения подвижной алкильной группы в виде катиона от атома азота к «илидному» α-атому углерода:

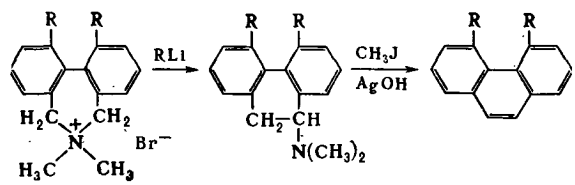


При этом образуется новая связь С—С и исчезает бетаиновая структура илида. С. п. впервые была изучена на примере бромистого фенацилбензилдиметиламмония:

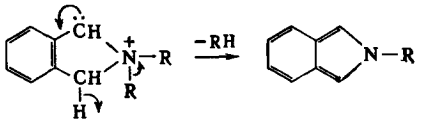


Электроноотягивающие заместители в бензольном ядре фенацильной группы затрудняют С. п., а такие же заместители в бензильной группе ускоряют ее. Дальнейшее изучение С. п. показало, что для успешного осуществления ее необходима возможность создания карбанионного центра на α-атоме углерода и наличие достаточно подвижных мигрирующих групп. Мигрирующей группой может быть бензил, 1-фенилэтил, аллил, бензгидрил, 9-флуоренил, 3-фенилпропаргил, фенацил и даже метил. Группой, к к-рой присоединяется мигрирующий остаток, может быть фенацильная, ацетонильная, бензгидрильная, флуоренильная, бутинильная, бензильная, аллильная и др.

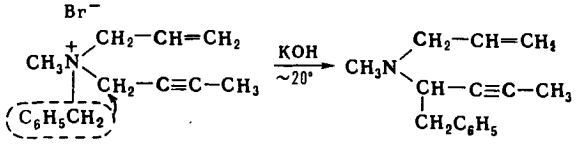
Применяя С. п. к циклич. солям аммония, можно легко получить трудиодоступные ранее производные фенантрена и различные циклополиены, напр.:



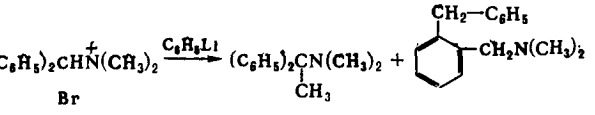
Вместо ожидаемого бензоциклобутадиена, при перегруппировке N, N-диметилизоиндолиния образуется N-метилизоиндол:



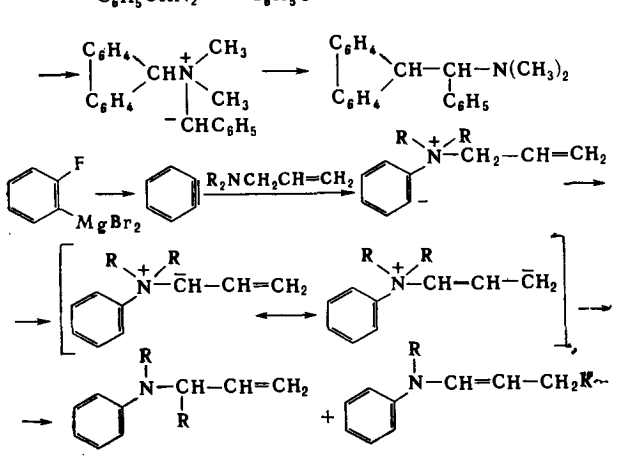
Изучая продукты С. п., полученные из четырехзамещенных солей аммония, содержащих различные радикалы, можно определить их относительную подвижность и склонность к образованию карбаниона:



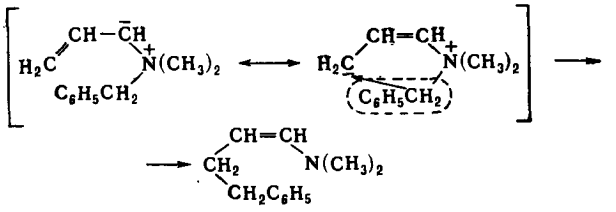
С. п. осуществляют нагреванием четырехзамещенных солей аммония с водными щелочами или с алкоголятами, сплавлением с амидами щелочных металлов; при комнатной темп-ре — обработкой солей избытком порошкообразного едкого кали в присутствии нескольких капель спирта. С фениллитием в эфирном растворе С. п. часто сопровождается *Соммле перегруппировкой*:



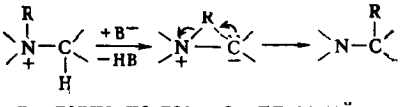
Илиды, способные участвовать в С. п., можно получать не только действием оснований на соли аммония, но и присоединением третичных аминов к карбенам или дегидробензолу:



Образование смеси двух аминов при С. п. характерно для илидов, имеющих двойную связь в α-положении к анионному центру; мезомерная форма такого илида характеризуется наличием карбанионного центра на γ-атоме углерода:

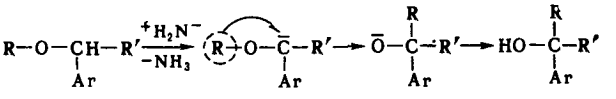


Изучение стереохимии С. п. на примере оптически активной соли фенацил-1-фенилэтилдиметиламмония показало, что при перемещении 1-фенилэтильной группы не наблюдается рацемизация. Внутримолекулярный характер С. п. подтверждается также тем, что при совместном осуществлении С. п. с двумя разными четвертичными солями аммония «перекрестные» реакции не имеют места, а образуются лишь амины, соответствующие исходным солям. Скорость С. п. увеличивается с увеличением концентрации щелочи. Все эти данные согласуются со следующим механизмом С. п.:



С. п. характерна не только для солей аммония, но и для солей фосфония, арсония, стибония и сульфония.

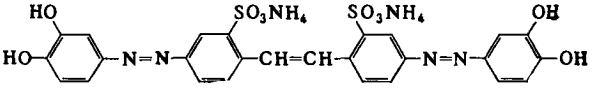
Перегруппировка, аналогичная С. п., имеет место и в случае простых эфиров, к-рые под действием литийорганич. соединений или амида калия в жидком аммиаке превращаются в соответствующие спирты (перегруппировка Виттига):



С. п. открыта Т. С. Стивенсом в 1928.

Лит.: Виттиг Г., Усп. химии, 1957, 26, вып. 10, 1141; Хэги В., там же, 1956, 25, вып. 7, 903; Ингольд К. К., Механизм реакции и строение органических соединений, пер. с англ., М., 1959, с. 422; Бабаян А. Т., Ж. общ. химии, 1963, 33, вып. 6, 1773; Hellmann H., Scheytt G. M., Ann. Chem., 1961, 642, H. 1—3, 22. *Н. П. Гамбарян.*

СТИЛЬБАЗО {стильбен-4,4′-бис [3,4-диоксибензол-(1-азо-)]-2,2′-дисульфокислота, диаммониевая соль}

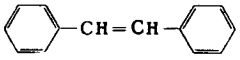


$C_{26}H_{26}O_{10}N_6S_2$, мол. в. 646,67 — темно-коричневый, иногда почти черный, порошок, растворяющийся в воде с буро-оранжевой окраской, к-рая в случае разб. р-ров С. при подкислении не изменяется, а в случае конц. р-ров переходит в синюю или зеленую. При подщелачивании возникает фиолетовая и далее синяя окраска. С.— реагент для фотометрич. определения Al, Bi, Ga, In, Mo, Sb, Sn, Th, W и др. элементов. В присутствии указанных элементов оранжевая окраска С. переходит в розовую до фиолетовой или синей. С. широко используют для определения Al, с к-рым при pH ~5,5 (ацетатная буферная смесь) быстро развиваются розовые окраски, Ti и Zr предварительно отделяют, а Fe (III) переводят аскорбиновой к-той в Fe (II). В 5 *мл* можно определять 0,4—3 *мкг* Al. В твердом виде С. хорошо сохраняется. В р-рах, даже в подкисленных, мало устойчив; в щелочных — совсем не стоек. Синяя окраска, возникающая при подкислении р-ров С., вызвана образованием тонкой суспензии мало растворимой свободной

к-ты реагента (см. «*Твердофазные*» *цветные реакции*). На появлении этой окраски основана проверка качества С. При добавлении к оранжевому водному р-ру С. конц. соляной к-ты должна возникнуть чисто синяя окраска; зеленая окраска указывает на плохое качество С., а бурая — на полное разложение реагента.

Лит.: Кузнецов В. И., Каранович Г. Г., Дранкина Д. А., Завод. лабор., 1950, 16, № 7, 787; Ямпольский М. З., Тр. Комиссии по аналитической химии АН СССР, 1960, 11, 261. *В. И. Кузнецов.*

СТИЛЬБЕН (симметричный дифенилэтилен, дибензаль, дибензилиден) $C_{14}H_{12}$, мол. в. 180,25; известны два геометрич. изомера: *транс*-С., т. пл. 124°, т. кип. 166—167°/12 *мм*, т. пл. пикрата 94—95°; *цис*-С., т. пл. 6°, т. кип. 145°/13 *мм*, 136—137°/10 *мм*, n_D^{25} 1,6214; оба изомера растворимы в обычных органич. растворителях, нерастворимы в воде. *Транс*-С. переходит в *цис*-изомер при освещении УФ-светом. Обратный переход происходит в присутствии следов иода, брома или HBr на свету, а также при нагревании до 170°. Свойства С. мало отличаются от свойств других замещенных этиленов.



Получают С. восстановлением бензоина (1), дегидратацией α, β-дифенилэтанола (2), конденсацией бензальдегида с фенилуксусной к-той (3), гидрированием дифенилацетилена (толана), окислением толуола, дегидрогалогенированием хлористого бензила, нагреванием фенилнитрометана со щелочами (4), обработкой коричной к-ты хлористым бензолдиазонием (5):

$$C_6H_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5 \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} C_6H_5CH=CHC_6H_5 \quad (1)$$

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{C_6H_5CH_2MgX} C_6H_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2C_6H_5 \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5CH=CHC_6H_5 \quad (2)$$

$$C_6H_5CHO+C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow[\text{пиперидин}]{140^\circ} C_6H_5CH=CHC_6H_5 \quad (3)$$

$$C_6H_5CH_2NO_2 \xrightarrow[NaOH]{t^\circ} C_6H_5CH=CHC_6H_5 \quad (4)$$

$$C_6H_5CH=CHCOOH+C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5CH=CHC_6H_5+N_2+CO_2+HCl \quad (5)$$

С. применяют в синтезах, для получения органич. монокристаллов и в произ-ве сцинтилляционных счетчиков для заряженных и незаряженных частиц. Производные С. используют как красители, оптические отбеливатели (бланкофоры) и лекарственные вещества.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt B, Amst.—[a. o.], 1956. *Н. Гамбарян.*

СТИЛЬБЭСТРОЛ — см. *Диэтилстильбэстрол.*

СТИМУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ — см. *Регуляторы роста растений.*

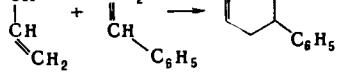
СТИРОЛ (фенилэтилен, винилбензол, этинилбензол, циннамен) $C_6H_5CH=CH_2$, мол. в. 104,14 — бесцветная жидкость со своеобразным сладковатым запахом; т.пл.— 30,628°; теплота плавления 2645 *кал/моль*; т. кип. 145,2°; теплота испарения 10,500 *ккал/моль* (25°); d_4^{20} 0,90600; n_D^{20} 1,54682; $t_{крит.}$ 373°, $p_{крит.}$ 40,0 *атм*; теплоемкость при 25° 0,416 *кал/г*; теплота сгорания жидкого С. до CO_2 и воды 1050,51 *ккал/моль*; вязкость 0,781 *спуаз* (20°); пределы взрываемости: нижний 1,1 об.% (29,3°), верхний 6,1 об.% (65,2°); т. воспл. 490°; т. всп. 34°. С. смешивается с метанолом, этанолом, ацетоном, эфирами, углеводородами, их галогенопроизводными, нитропарафинами, уксусной к-той, ограниченно растворим в гликолях. Сам С. хорошо растворяет многие органич. вещества, в том числе полистирол и другие полимеры. При 40° вода растворяет 0,05% С., а последний растворяет 0,1% воды. С. содержится в растительной смоле стиракс и во многих продуктах термич. деструкции органич. веществ, продуктах пиролиза натурального газа и других углеводородных газах, продуктах крекинга и пиролиза нефтепродуктов, кам.-уг. и буроугольной смолах, сланцевом масле и т. д. В лаборатории С. синтезируют дегидратацией фенилэтанолов. Он образуется также при дегидрировании винилциклогексадиена, получающегося при термич. димеризации бутадиена, а также каталитич. конденсацией бензола с ацетиленом. В пром-сти С. производят в основном каталитич. дегидрированием этилбензола при 500° в токе водяного пара на железо-магниевых или хромо-цинковых катализаторах с различными промоторами. Этилбензол для этого синтезируют алкилированием бензола этиленом или выделяют ректификацией из продуктов нефтепереработки. По другому промышленному способу С. получают, окисляя этилбензол в присутствии марганцового катализатора до ацетофенона. Последний гидрируют под давлением на медно-хромово-железном катализаторе до 1-фенилэтанола-1, к-рый дегидратируют на окиси алюминия или титана:

$$C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{+O_2} C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH(OH)CH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH=CH_2$$

С. очень реакционноспособен. Наиболее интересна для пром-сти способность С. к полимеризации. При этом объем С. уменьшается на 17%; теплота полимеризации — 16,68 *ккал/моль*. Чистый С. полимеризуется при комнатной темп-ре, образуя твердый метастирол — смесь полимеров разного мол. веса. При хранении больших объемов С. полимеризация может принять взрывной характер. Поэтому к С. при хранении прибавляют стабилизаторы (антиоксиданты): гидрохинон, 4-*трет*-бутилпирокатехол и др., периодически проверяя их концентрацию в С. В присутствии инициаторов радикальной полимеризации получаются полистиролы с мол. вес. до 300 000, обладающие хорошими механич. и диэлектрич. свойствами. С. способен также к ионной полимеризации. Так, в присутствии к-т образуются жидкие и твердые низкомолекулярные продукты. Полимеризация С. может идти по анионному механизму, напр., при действии амида калия в жидком аммиаке. Широко используют в пром-сти сополимеризацию С. с другими мономерами, напр. с бутадиеном (см. *Бутадиен-стирольный каучук*), с акрилонитрилом С. в присутствии катализаторов присоединяет H_2, Cl_2, Br_2, но не иод. С пероксибензойной к-той получается окись стирола:

$$C_6H_5-CH=CH_2+C_6H_5CO_3H \rightarrow C_6H_5CH\underset{O}{\underset{\diagdown}{\diagup}}CH_2+C_6H_5CO_2H$$

Слабый щелочной р-р перманганата окисляет С. до фенилглиоксалевой к-ты: $C_6H_5CH(OH)COOH$, хромовая к-та — до бензойной к-ты. Реакция с N_2O_3 лежит в основе весового метода анализа С. При гидроборировании С. (B_2H_6 в тетрагидрофуране) образуется в основном (80%) изомер с бором в β-положении. С. может вступать в реакции диенового синтеза, напр. с бутадиеном:

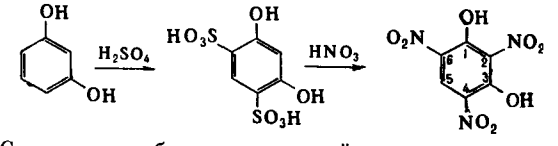


С. применяется почти исключительно для произ-ва *полистирола*. Сульфированные сополимеры С. и дивинилбензола идут на приготовление ионообменных смол. Полистирольные латексы служат основой для водорастворимых красок; из С. приготовляют также лаки. При сильной концентрации паров С. в воздухе он действует раздражающе на слизистые оболочки

глаз, носа, легких. Допустимая концентрация С. в воздухе 0,005 *мг/л*.

Лит.: Шорыгина Н. В., Стирол, его полимеры и сополимеры, М.—Л., 1950; Gibello H., Le styrène et ses polymères, P., 1956; Kirk, v. 13, N. Y., 1954, p. 119—46. *М. И. Розенгарт.*

СТИФНИНОВАЯ КИСЛОТА (2,4,6-тринитрорезорцин, 1,3-диокси-2,4,6-тринитробензол) $C_6H_3O_8N_3$, мол. в. 245,11 — желтые кристаллы; т. пл. 176,7°; легко растворима в эфире и спирте, плохо — в воде (1 ч. С. к. растворяется в 156 ч. воды при 14° и в 88 ч. при 62°). С. к. может быть легко получена из *резорцина*:



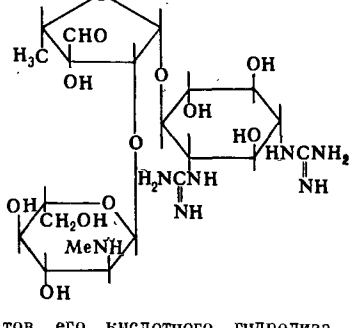
С. к., подобно пикриновой к-те, применяется в произ-ве взрывчатых веществ, и в лабораторной практике — для выделения и идентификации органич. оснований (в виде стифнатов), напр. при микроопределении аминов. *В. Н. Фросин.*

СТОПИН — быстрогорящий *огнепроводный шнур*, употребляемый для передачи огня в пиротехнич. и др. боеприпасах, при поджигании фейерверков и т. п. Черный С. — пучок хлопчатобумажных нитей, пропитанных калиевой селитрой и покрытых слоем пороховой мякоти и клеящего вещества (напр., новолачной смолы — идитола). Реже изготовляют белый С. — нити, покрытые составом, содержащим клеящее вещество и калиевую селитру. Время горения 1 *м* С. на открытом воздухе: черного 20—30 *сек*, белого 45—50 *сек*; в замкнутом пространстве, даже в длинной трубке (гильзе), С. сгорает гораздо быстрее.

Лит.: Смирнов В. Я., Пиротехнические материалы, М.—Л., 1939; Izzo A., Pirotecnia e fuochi artificiali, Milano, 1950. *А. А. Шидловский.*

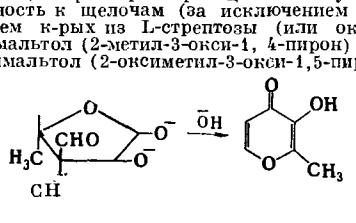
СТОЧНЫХ ВОД ОЧИСТКА — см. *Воды сточные.*

СТРЕПТОМИЦИН (N-метил-α,L-глюкозаминидо-β,L-стрептозидострептидин) — очень важный для лечебной практики антибиотик. С. — трехкислотное основание, для которого описан ряд солей: хлоргидрат ($[\alpha]_D^{27}=-86{,}1°$, H_2O), сульфат, рейнекат, двойная соль с $CaCl_2$, гелиантат, нафталин-6-сульфонат (т. пл. 177 — 179°; $[\alpha]_D^{25}=-56{,}5°$, H_2O) и др.



Строение С. установлено в 1946—49 на основании изучения продуктов его кислотного гидролиза — стрептидина (1,3-дигуанидино-2, 4, 5, 6-тетраоксициклогексана) и дисахарида — стрептобиозамина, построенного из остатков N-метил-L-глюкозамина и L-стрептозы. Строение стрептидина и N-метил-L-глюкозамина доказано их синтезом. К небольшой группе собственно стрептомицинов относятся: D-маннозидо-С., содержащий, помимо трех указанных структурных элементов, остаток D-маннозы, дигидро-С. и окси-С., в к-рые вместо L-стрептозы входит соответственно дигидро- и окси-L-стрептоза.

Для стрептомицинов, кроме общих физико-химич. и биологич. свойств, характерны реакции Сакагучи и высокая чувствительность к щелочам (за исключением дигидро-С.), под действием к-рых из L-стрептозы (или окси-стрептозы) образуются мальтол (2-метил-3-окси-1, 4-пирон) или соответственно оксимальтол (2-оксиметил-3-окси-1,5-пирон).



Мальтол легко определяют колориметрически или спектрофотометрически по окраске, образуемой им с солями железа или реактивом Фолина на фенолы. На этом основан наиболее распространенный химич. метод определения С. и маннозидо-С. Надежным методом одновременного определения С. и маннозидо-С. является противоточное распределение в присутствии высших жирных к-т и электрофорез на бумаге.

С. в растворах наиболее устойчив при темп-ре не выше 28° и при pH 3—7.

С. образуется различными видами актиномицетов, из к-рых наиболее важный — Streptomyces griseus; на его основе организовано промышленное производство стрептомицина. С. выделяют из культуральной жидкости адсорбцией на карбоксилсодержащих катионитах (КБ-4П2 или Амберлит IRC-50) с последующей десорбцией разб. минеральными к-тами. Наиболее распространенный метод очистки С. состоит в перекристаллизации двойной соли хлоргидрата С. с $CaCl_2$ или повторной очистке с помощью ионообменников.

С. подавляет большую группу микроорганизмов родов Bacillus, Bordetella, Brucella, Haemophilus, Klebsiella, Mycobacterium, Neisseria, Pasteurella, Salmonella, Shigella, а также нек-рые спирохеты. В принципе С. является эффективным средством лечения туляремии, чумы, коклюша, пневмонии Фридлендера, менингита и других заболеваний, вызванных грамотрицательными микроорганизмами. Недостатками С. является быстрое привыкание к нему микроорганизмов и сравнительно высокая токсичность. Побочное действие С. выражается в расстройстве равновесия, сопровождающегося полной или частичной потерей слуха, поражении кожи, боли в суставах и мышцах, головных болях, светобоязни и др. Поэтому С. в значительной мере вытеснен менее токсичными антибиотиками, такими как хлорамфеникол и тетрациклины; он сохранил свое значение лишь для лечения различных форм туберкулеза. Особенно эффективно его применение при туберкулезе дыхательных путей и туберкулезном менингите.

Установлено, что наиболее существенной частью молекулы С., обусловливающей его биологич. специфичность, является наличие свободных гуанидиновых группировок. Углеводные остатки могут подвергаться существенным изменениям без значительного снижения биологич. активности. При действии на микроорганизмы С. наиболее сильно влияет на нек-рые ферментативные окислительные процессы и на обмен нуклеиновых кислот. С последними он образует нерастворимые комплексы, инактивируясь при этом.

Стрептомицинам очень близка группа неомицинов, построенных из остатков других полиоксиполиаминосоединений. Группа родственных С. антибиотиков непрерывно растет.

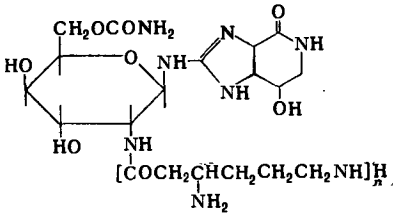
Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 1, 3 изд., М., 1961, гл. XI, с. 672. *П. Д. Решетов.*

СТРЕПТОТРИЦИНЫ — группа антибиотиков-оснований; образуются различными видами актиномицетов, наиболее распространенным из к-рых является вид Streptomyces lavendulae. С. выделяют из культуральной жидкости адсорбцией на карбоксилсодержащих катионитах (КБ-4П2 или Амберлит IRC-50) с последующей десорбцией 0,1 н. минеральными к-тами (HCl, H_2SO_4) и лиофильной сушкой. Полученные таким путем препараты, как правило, негомогенны, что можно определить с помощью хроматографии на бумаге в системе *н*-бутанол (*н*-пропанол): пиридин: уксусная к-та: вода (15 : 10 : 3 : 12). Выделение и очистку индивидуальных С. производят по следующей схеме: предварительная очистка суммарного препарата, хроматография на карбоксиметилцеллюлозе в градиенте концентрации NaCl, выделение С. из элюатов (адсорбция из разб. элюата на Амберлите IRC-50), дополнительная очистка индивидуаль-

ных С. В заключение, сильно гигроскопичные хлоргидраты С. с помощью анионитов в соответствующей форме переводят в стеклообразные нейтральные сульфаты и оксалаты.

С. неустойчивы в кислой и особенно в щелочной среде, их соли с минеральными к-тами нерастворимы в органич. растворителях, ИК-спектры их идентичны, а темп-ры плавления (с разл.) солей очень близки между собой, напр. 213—216° у сульфатов, 179—186° у оксалатов, 185—195° у рейнекатов.

Из различных препаратов С. выделено 6 очень близких по свойствам соединений, к-рым присвоены индексы A, B, C, D, E, F. Все шесть С. построены из остатков двух необычных основных аминокислот: L-β,ε-диаминокапроновой к-ты (L-β-лизина), 4-(1-окси-2-аминоэтил)-2-аминоимидазолин-5-карбоновой к-ты (стрептолидина) и аминосахара 2-амино-2-дезокси-α, D-гулопиранозы (α, D-гулозамина). Строение этих антибиотиков может быть выражено нижеследующей общей формулой, к-рую нельзя еще, однако, считать строго доказанной.



	n	$[\alpha]_D^{21}$
F	1	−51,0°
E	2	−36,6°
D	3	−22,0°
C	4	−12,5°
B	5	−9,6°
A	6	−9,2°

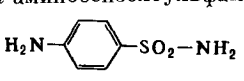
По-видимому, более 60 описанных в литературе стрептотрициновых препаратов фактически различаются лишь количественным соотношением шести указанных индивидуальных соединений. Вследствие этого употребление присвоенных им ранее названий и индексов можно считать нецелесообразным.

С. — антибиотики широкого спектра действия: они в незначительных концентрациях подавляют рост грамположительных, грамотрицательных и кислотоустойчивых бактерий, дрожжей и грибов, нек-рые из них действуют на вирусы и опухолевые клетки, причем активность С. заметно повышается с увеличением их мол. веса (т. е. от F до A). На жидкой среде получены следующие величины минимальных концентраций, подавляющих рост микроорганизмов: Staph. aureus 209P : F 3—6 γ/*мл*, A 5—10^{-6} γ/*мл*; Mycobact. phlei: F 2γ/*мл*, A 0,03—0,07 γ/*мл*; Sacch. cerevisiae: F 50γ/*мл*, A 0,1—0,5 γ/*мл*.

С. высоко токсичны при парентеральном введении, повреждая при этом в первую очередь почки и печень, причем токсичность их проявляется лишь на 7—12-й день после введения. Для С. (F) $ЛД_{50}$ составляет, по различным данным, 80—350 *мг/кг* (мыши; внутривенно), токсич. дозы для остальных С. гораздо ниже. При пероральном введении С. менее токсичны.

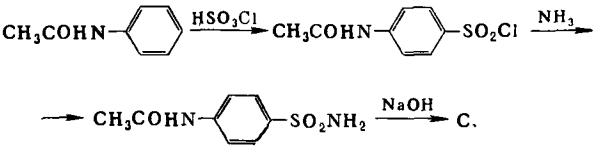
С. не нашли применения в клинике, но имеются сведения о попытках применения препаратов С. для борьбы с бактериальными болезнями технич. культур, для лечения кишечных заболеваний, вызванных простейшими, и в др. областях.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 1, 3 изд., М., 1961, гл. XV, с. 1200; Van Tamelen E. E., [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, № 20, 4295; Решетов П. Д., Хохлов А. С., Егоров Ц. А., Химия природных соединений, 1965, № 1, № 2. *П. Д. Решетов.*

СТРЕПТОЦИД (стрептоцид белый, пронтальбин, *п*-аминобензолсульфамид) $C_6H_8O_2N_2S$, мол. в. 172,21 —  белый кристаллич. порошок, без запаха; т. пл. 164—167°; мало растворим в холодной, хорошо — в горячей воде, растворим в разб. р-рах HCl и едких щелочей, трудно растворим в спирте, нерастворим в эфире и хлороформе.

При растворении С. в разб. HCl, прибавлении 0,1 н. р-ра $NaNO_2$ и смешивании со щелочным р-ром β-нафтола появляется вишнево-красное окрашивание. При нагревании С. в пробирке на открытом пламени образуется плав фиолетово-синего цвета, при этом ощущается запах аммиака и анилина (отличие от других сульфамидных препаратов). Для количественного определения С. растворяют в разб. HCl и титруют 0,1 н. р-ром $NaNO_2$ потенциометрически или по иодкрахмальной бумажке.

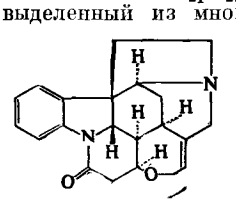
С. получают след. образом:



С. применяют для лечения эпидемич. цереброспинального менингита, рожи, ангины, острой и хронич. гонореи, для профилактики раневой инфекции, лечения ран и переломов.

Лит.: Государственная фармакопея СССР, 9 изд., М., 1961; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Роберт-Нику М. Ц., Химия и технология химико-фармацевтических препаратов, М., 1954; Дженкинс Г., Хартунг У., Химия органических лекарственных препаратов, пер. с англ., М., 1949. *В. А. Засосов.*

СТРИХНИН $C_{21}H_{22}N_2O_2$, мол. в. 334,42 — алкалоид, выделенный из многих видов чилибухи (Strychnos) сем. логаниевых (Loganiaceae), произрастающей в тропиках Азии и Африки. Сырьем для получения С. служат рвотные орешки (семена S. Nux Vomica), где его содержится 1—3%; обычно встречается вместе с бруцином и другими алкалоидами. С. — бесцветные кристаллы; т. пл. 282°; т. кип. 270°/5 *мм*; $[\alpha]_D$ = −139° (хлороформ), −125° (спирт). С. плохо растворим в воде (1 : 6400 при 25° и 1 : 3000 при 80°) и эфире (1 : 5500 при 95°), легче растворим в 90%-ном этиловом спирте (1 : 110 при 25° и 1 : 28 при 60°) и бензоле (1 : 150 при 25°), хорошо растворим в хлороформе (1 : 6 при 25°). Водные р-ры С. имеют щелочную реакцию и горький вкус. С. — однокислотное основание, образует иодгидрат, т. пл. 292°; перхлорат, т. пл. 289°; нитрат, т. пл. 289°; пикрат, т. пл. 280°; пикролонат, т. пл. 275°. С серной к-той и другими окислителями С. дает различные цветные реакции. В присутствии других алкалоидов определение С. основано на плохой растворимости его ферроцианида в воде.



Строение С. было выяснено при исследовании продуктов его распада и подтверждено синтезом. Биосинтез С. в растении происходит из триптамина, 3,4-диоксифенилуксусного альдегида и формальдегида через альдегид Виланда—Гумлиха (каракурин VII). В медицине применяют хорошо растворимый в воде нитрат С. (1 : 90 в холодной воде и 1 : 5 в горячей). С. возбуждает центральную нервную систему и является сильным судорожным ядом. В малых дозах применяется как тонизирующее сердечное средство, кроме того стимулирует органы чувств.

Лит.: Генри Т. А., Химия растительных алкалоидов, пер. с англ., М., 1955; Boit H. G., Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B., 1961. *А. Е. Васильев.*

СТРОНЦИЙ (Strontium) Sr — химич. элемент II гр. периодич. системы Менделеева из подгруппы щелочноземельных металлов; п. н. 38; ат. в. 87,62. Природный С. состоит из смеси четырех стабильных изотопов с м. ч.: 84, 86, 87, 88, из к-рых наиболее распро-

странен Sr^{88} (82,56%). Искусственно получены радиоактивные изотопы С. с массовыми числами от 80 до 97, в т. ч. Sr^{90}($T_{1/2}$=27,7 года), образующийся при делении урана. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом С. 1,21 *барн*. Конфигурация внешних электронов атома С. $5s^2$. Энергии ионизации (в *эв*): $Sr^0 \rightarrow Sr^{1+} \rightarrow Sr^{2+}$ соответственно равны 5,692 и 11,027. С. в составе соединений был открыт в 1790 Кроуфордом. Назван по содержащему его минералу стронцианиту, впервые найденному вблизи г. Стронциана (Шотландия). Металлич. С. впервые получен Дэви в 1808 при электролизе влажной гидроокиси с ртутным катодом.

Содержание С. в земной коре $4 \cdot 10^{-2}$ вес. %. В магматич. породах С. не образует самостоятельных минералов, а находится в рассеянном состоянии как изоморфная примесь в различных кальциевых минералах. В пегматитах, связанных со щелочными породами, С. содержится в апатите, нордите, юкспорите и др. Всего известно ок. 20 минералов, содержащих С., не считая минералов, в к-рых он присутствует в виде изоморфной примеси, как, напр., баритоцелестин, кальцитотстронцианит, лопарит и др. Морская вода содержит 0,013% С. Промышленное значение имеют только целестин и стронцианит. Целестин $SrSO_4$ распространен наиболее широко. Он встречается преим. в осадочных породах как продукт химич. осаждения в замкнутых бассейнах. Ассоциируется с гипсом, кальцитом, арагонитом, ангидритом, баритом, флюоритом, иногда с серой. Окраска целестина голубовато-белая или голубовато-серая с желтоватым оттенком; блеск стеклянный; сингония ромбич.; плотн. 3,9—4; твердость 3—3,5; хрупок. Кристаллы таблитчатые, столбчатые или призматические. Стронцианит $SrCO_3$ встречается преим. в гидротермальных образованиях в виде жильного минерала полиметаллич. месторождений в ассоциации с сульфидами, церусситом, кальцитом, баритом и флюоритом. Бесцветен или имеет зеленоватый, желтоватый или сероватый оттенки; блеск стеклянный, в изломе жирный; сингония ромбич.; плотн. 3,6—3,8; твердость 3,5—4; хрупок. Кристаллы тонкоигольчатые, призматические. Основные месторождения целестина в СССР находятся в Архангельской области, в Верхнем и Среднем Поволжье, Башкирии, Таджикской ССР и Якутии. Небольшие месторождения стронцианита встречаются в Крыму и в Ферганской долине. За рубежом месторождения стронциевых руд встречаются в Англии, ФРГ, ГДР, Франции, Испании, США, Мексике, Канаде, Тунисе, Индии, Пакистане, Австралии.

Физические и химические свойства. С.— мягкий серебристо-белый металл. При комнатной темп-ре решетка С. кубич. гранецентрированная (α-Sr) с периодом a=6,085 Å; при 215° превращается в гексагональную модификацию (β-Sr), с периодами a=4,32Å и c=7,06Å; при 605°— в кубич. объемноцентрированную (γ-Sr), a=4,85Å. Ат. радиус 2,15Å; ионный радиус Sr^{2+} 1,20Å. Плотн. 2,63 (20°); т. пл. 770°; т. кип. 1380°; давление пара (*мм рт. ст.*): 10^{-3} (462°), 1 (733°), 100 (1097°). Теплота плавления 25 *кал/г*; теплота испарения 383 *кал/г* (т. кип.). Уд. теплоемкость 0,176 *кал/г·град*. Уд. электрич. сопротивление $22{,}76 \cdot 10^{-6}$ *ом·см*$^{-1}$; термич. коэфф. электросопротивления 0,00240 (0—100°). С. парамагнитен, атомная магнитная восприимчивость при комнатной темп-ре $91{,}2 \cdot 10^{-6}$. С. — пластичный мягкий металл, легко режется ножом. Модуль упругости 1600 *кГ/мм*^{2}, модуль сжатия 1220 *кГ/мм*^{2}.

По химич. свойствам С. сходен с кальцием и барием, занимая промежуточное положение между ними. В соединениях 2-валентен. Металлич. С. быстро окисляется на воздухе, образуя на поверхности пленку, содержащую окись SrO и перекись SrO_2 (а также нитрид Sr_3N_2). При нагревании на воздухе воспламеняется; порошкообразный С. на воздухе самовозгорается. Энергично разлагает воду с выделением водорода и образованием гидроокиси. При повышенных темп-рах С. взаимодействует с водородом (выше 200°), с азотом (выше 400°), с фосфором, серой и галогенами. С. является сильным восстановителем, его нормальный электродный потенциал равен —2,89 *в*. В расплавленном состоянии С. образует однородные расплавы (растворы) со многими металлами (Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Mg, Sb, Sn, Zn, Pb и др.); с кальцием и барием (с последним выше 600°) дает непрерывный ряд твердых р-ров. С рядом металлов образует интерметаллич. соединения (напр., SrAl, $SrAl_4$, $SrMg_2$, $SrMg_4$, $SrMg_9$, SrSn, $SrSn_3$, $SrSn_5$, $SrPb_3$, $SrZn_5$, $SrZn_{12}$ и т. д.). Соединения С., как правило, изоморфны соответствующим соединениям кальция и бария. Из солей С. растворимы в воде галогениды (кроме фторида), нитрат, ацетат, хлорат. Растворимость солей С. обычно выше растворимости солей бария, но ниже растворимости солей кальция. Катион Sr^{2+} бесцветен, поэтому окрашены лишь те соли С., к-рые образованы окрашенными анионами.

Окись SrO — бесцветные кубич. кристаллы, a= 5,083 Å; плотн. 4,7; т. пл. 2430°. Теплота образования ΔH°_{298} = — 141,1 *ккал/моль*. Легко соединяется с водой, выделяя большое количество тепла и образуя гидроокись С. Получают SrO при прокаливании карбоната С. при 1100°. Гидроокись $Sr(OH)_2$ — бесцветные кристаллы, расплывающиеся на влажном воздухе; плотн. 3,625; т. пл. 375°. Теплота образования ΔH°_{298}= — 229,3 *ккал/моль*. С водой образует октагидрат $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ — бесцветные тетрагональные кристаллы, a=8,97 Å, c=11,15Å, плотн. 1,90. Растворимость в воде [% $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$]: 0,90 (0°); 47,71 (100°). На сухом воздухе октагидрат отщепляет воду, превращаясь в моногидрат; последний полностью обезвоживается при нагревании до 100°; выше 400° образуется SrO. Гидроокись С. — основание более сильное, чем $Ca(OH)_2$. Водный р-р его поглощает CO_2, причем выпадает в осадок $SrCO_3$. Перекись SrO_2 образуется при окислении окиси С. кислородом при высоком давлении. В виде гидрата перекись $SrO_2 \cdot 8H_2O$ получается при действии H_2O_2 на $Sr(OH)_2$; при нагревании до 100—130° гидрат обезвоживается; SrO_2 отдает кислород с образованием окиси С. только при нагревании до 700—800°. Теплота образования SrO_2 ΔH°_{298}= —153,2 *ккал/моль*.

Галогениды С. общей ф-лы SrX_2 образуются при взаимодействии С. с галогенами, а также при растворении SrO или $SrCO_3$ в галогеноводородных к-тах. Фторид SrF_2 — бесцветные кубич. кристаллы, a= =5,794 Å; плотн. 4,94; т. пл. 1190°. Трудно растворим в воде (0,1173 *г/л* при 17,4°). Растворяется в горячей соляной к-те. Хлорид $SrCl_2$ — бесцветные кубич. кристаллы, a=6,99 Å; плотн. 3,052; т. пл. 873°. Теплота образования ΔH°_{298} = —198,0 *ккал/моль*. Растворимость в воде (%): 34,6 (20°); 50,2 (100°). Растворы имеют горький вкус. При темп-рах ниже 61,34° из водных р-ров выделяется $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ — изоморфный $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, кристаллизующийся в гексагональной сингонии с периодами a=7,906 Å, c=4,07 Å; плотн. 1,96. $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, в отличие от $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, с трудом растворяется в этиловом спирте. Выше 61,34° и до 145° кристаллизуется моноклинный $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, a =11,69 Å, b=6,38 Å, c =6,66Å, β=105°54′; выше 145° (при давлении выше атмосферного) — $SrCl_2 \cdot H_2O$. Последний при нагревании до 250° обезвоживается, причем наблюдается частичный гидролиз. Хлорид С., подобно $CaCl_2$, присоединяет аммиак. Бромид $SrBr_2$ — бесцветные кристаллы; плотн.

4,216; т. пл. 643°. Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -171,1$ *ккал/моль*. Растворимость в воде 50,6% (20°). Ниже 88,62° из водных р-ров кристаллизуется $SrBr_2 \cdot 6H_2O$, а выше этой темп-ры — $SrBr_2 \cdot 2H_2O$. Бромид С. растворим в этиловом спирте. Иодид SrJ_2 — бесцветные кристаллы; плотность 4,549; т. пл. 402°. Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -135,5$ *ккал/моль*. Растворимость в воде 64% (20°). Ниже 83,9° из водных растворов кристаллизуется $SrJ_2 \cdot 6H_2O$, выше — $SrJ_2 \cdot 2H_2O$.

Сульфид SrS — бесцветные кристаллы. Трудно растворим в воде, но постепенно гидролизуется: $2SrS + 2H_2O = Sr(SH)_2 + Sr(OH)_2$. Получается при восстановлении $SrSO_4$ углем. Особо чистый SrS для светящихся составов получают действием H_2S на $SrCO_3$ при 900°. Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -108,1$ *ккал/моль*. Гидрид SrH_2 — бесцветные кристаллы с плотн. 3,27; разлагается без плавления на С. и водород до 800°. При нагревании в атмосфере азота превращается в желтый имид SrNH. Нитрид Sr_3N_2 — черные кристаллы. Легко разлагается водой: $Sr_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Sr(OH)_2$. Растворы С. в жидком аммиаке имеют темно-синий цвет; после отгонки из них аммиака получается медно-красный с золотистым блеском комплексный аммиакат $Sr(NH_3)_6$. Последний в присутствии катализаторов (напр., платины) разлагается с образованием белого амида $Sr(NH_2)_2$. Амид С. при нагревании в вакууме превращается в имид. Из имида при нагревании в высоком вакууме получается красновато-коричневый кристаллический пернитрид Sr_3N_4, разлагаемый кислотами с выделением азота. С углеродом С. дает карбид SrC_2, который, как и CaC_2, разлагает воду с выделением ацетилена.

Из кислородных солей С. наибольшее значение имеют карбонат, нитрат и сульфат. Карбонат $SrCO_3$ — бесцветные ромбич. кристаллы, изоморфные арагониту $CaCO_3$ и витериту $BaCO_3$, $a = 6,08$ Å, $b = 8,40$ Å, $c = 5,12$ Å; плотн. 3,70; теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -291,2$ *ккал/моль*. При 929° превращается в гексагональную модификацию. Последняя плавится (при давлении CO_2 60 *атм*) при 1497°. Давление CO_2 при диссоциации на SrO и CO_2 равно 760 *мм рт. ст.* при 1211°. $SrCO_3$ трудно растворим в воде. Раствор вследствие частичного гидролиза имеет щелочную реакцию. В присутствии угольной к-ты растворимость повышается вследствие образования бикарбоната. Растворим в растворах аммонийных солей. Легко разлагается кислотами.

Нитрат $Sr(NO_3)_2$ — бесцветные кубич. кристаллы; плотн. 2,986; т. пл. 645°. Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -233,25$ *ккал/моль*. При нагревании выше темп-ры плавления отщепляет кислород, превращаясь в нитрит; последний при дальнейшем прокаливании разлагается на SrO и окислы азота. Растворимость в воде (%): 39,3 (19°), 58,1 (98°). Ниже 31,3° из водных р-ров кристаллизуется $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — моноклинные кристаллы с плотн. 2,2, легко теряющие воду при нагревании. $Sr(NO_3)_2$, в отличие от $Ca(NO_3)_2$, трудно растворим в спирте.

Сульфат $SrSO_4$ — бесцветные ромбич. кристаллы, $a = 6,84$ Å, $b = 8,36$ Å, $c = 5,36$ Å; плотн. 3,96. Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{298} = -345,3$ *ккал/моль*. При 1152° превращается в другую, вероятно, моноклинную, модификацию; при 1580° разлагается, не плавясь, с отщеплением SO_2. Растворимость в воде равна 0,0132% (20°), т. е. больше растворимости $BaSO_4$, но меньше растворимости $CaSO_4$. Образует двойные соли с сульфатами щелочных металлов, напр. с K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$.

Аналитическое определение. Для целей анализа нерастворимые соединения С. переводят в раствор, либо обрабатывая их соляной к-той, либо сплавляя с содой и затем растворяя в кислоте. Для отделения С. от кальция используется нерастворимость нитрата С. в смеси спирта и эфира, а для отделения от бария последний осаждают в виде хромата в уксуснокислой среде. Качественно С. определяют по карминово-красному окрашиванию пламени. Для количественного определения С. его осаждают в виде оксалата, карбоната или сульфата и определяют весовым способом, причем оксалат и карбонат превращают в SrO при прокаливании. Для объемного определения С. пользуются комплексометрическим титрованием с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Небольшие количества С. определяют спектральным способом.

Получение. Сырьем для получения соединений С. служат целестиновый и стронцианитовый концентраты от обогащения соответствующих руд. Целестиновый концентрат восстанавливают углем при 900—950° до сульфида С.; при растворении в воде SrS гидролизуется с образованием $Sr(OH)_2$ и $Sr(SH)_2$. Из раствора пропусканием CO_2 осаждают $SrCO_3$ или обработкой азотной к-той с последующим упариванием выделяют кристаллы $Sr(NO_3)_2$. По другому способу карбонат С. получают, спекая целестиновый концентрат с содой с последующим водным выщелачиванием или обрабатывая его содовым р-ром: $SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$. Для получения чистых солей С. выпадающий в осадок карбонат С. растворяют в HNO_3, осаждают аммиаком примеси полуторных окислов, затем упаривают раствор, кристаллизуют нитрат С. и очищают его перекристаллизацией. Стронцианитовый концентрат ($SrCO_3$) большей частью разлагают обжигом при 1200° с последующим растворением SrO в воде или кислотах. Другие способы состоят в прямом растворении стронцианита в азотной или соляной к-тах и выделении из полученных растворов солей С. или его гидроокиси.

Металлич. С. можно получать электролизом расплава $SrCl_2$ и KCl так же, как и *кальций*. Однако из-за малого выхода по току и загрязнения С. солями, нитридом и окисью этот способ не получил распространения. В пром-сти электролизом на жидком катоде получают сплавы С., напр. с оловом. Для получения металлич. С. применяют преим. алюминотермич. восстановление в вакууме по реакции: $4SrO + 2Al = 3Sr + SrO \cdot Al_2O_3$. Для этого окись С., полученную прокаливанием $Sr(NO_3)_2$ или $SrCO_3$, смешивают с порошком алюминия и брикетируют под давлением 300 *кГ/см*^{2}. Брикеты загружают в стальную реторту и помещают ее в вакуумную электрич. печь. Пары С., восстанавливаемого при темп-ре 1100—1150° в вакууме 10^{-2} *мм рт. ст.*, конденсируются в кристаллы на охлаждаемой поверхности вставленного в реторту конденсатора. По окончании восстановления реторту заполняют аргоном и расплавляют конденсат, к-рый стекает в изложницу.

Применение. Металлич. С. не получил широкого применения в технике. Его используют для раскисления меди и бронзы и как поглотитель газов в электровакуумной технике. Сплав Pb—Sn—Sr применяют для изготовления анодов аккумуляторных батарей, а сплав Sr—Cd—для гальванич. элементов. С. входит в состав нек-рых сплавов с сильно пирофорными свойствами (напр., Mg—Sr), а также сплавов для изготовления люминофоров и фотоэлементов. Радиоактивный изотоп Sr^{89} используется для обнаружения повреждений телеграфных кабелей, а Sr^{90} является источником β-излучения в атомных электрич. батареях, характеризующихся постоянством напряжения и длительным сроком службы.

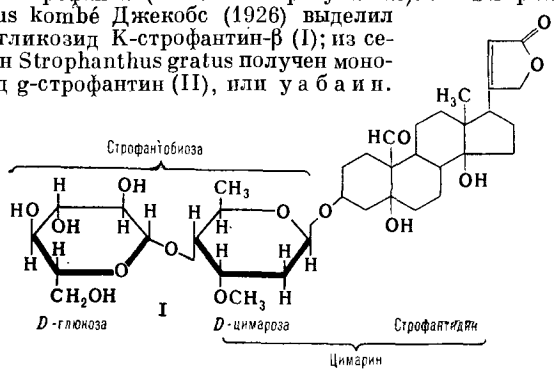
Более широко в технике применяют минералы и соединения С. Стронцианит и карбонат С. идут на очистку высокосортных сталей от серы и фосфора. В произ-ве чистой каустич. соды целестин (иногда в смеси со стронцианитом) служит адсорбентом для поглощения примесей железа и марганца. Минералы С. используют при приготовлении тяжелых жидкостей для бурения скважин. Широко распространено применение соединений С. в пиротехнике благодаря их свойству окрашивать пламя в интенсивный красный цвет. Нитрат, карбонат и оксалат С. входят в состав сигнальных и осветительных ракет, а также трассирующих и зажигательных пуль и снарядов. Соединения С. используют для замены ядовитой окиси свинца в произ-ве стекол, глазурей и особенно эмалей, применяемых для покрытия фарфора, стали, жароупорных сплавов, легких металлов и их сплавов. Так, карбонат С. входит в состав глазурей, особо стойких к атмосферным воздействиям (глазурование кирпичей, предназначенных для внешней облицовки зданий). Окись С. входит в состав нек-рых оптич. стекол и оксидных покрытий катодов радиоламп, отличающихся высокими эмиссионными свойствами. Гидроокись С. применяют для выделения сахара из патоки. Хромат С., очень устойчивый пигмент, применяют для грунтовки и изготовления художественных красок. Титанат С. входит в состав керамич. масс с полупроводниковыми свойствами, а также используется в ювелирном деле. Стронциевые соли жирных кислот, т. н. «стронциевые мыла», применяют при изготовлении специальных видов консистентных смазок. Галогениды С. используют в холодильной пром-сти, медицине и косметике.

Соединения С. неядовиты. Попадая в организм человека, С. сопутствует близкому к нему по химич. свойствам *кальцию*. Вследствие этого Sr^{90}, один из наиболее долго живущих радиоактивных продуктов распада урана, накапливаясь в атмосфере при ядерных испытаниях, представляет огромную опасность для человечества (см. *Радиоактивные заражения биосферы*). При работе с металлич. С. следует руководствоваться правилами обращения со щелочными и щелочноземельными металлами.

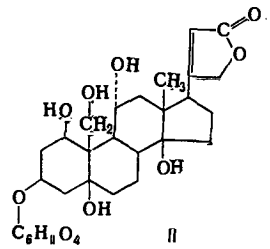
Лит.: Бурков В. В., Подпорина Е. К., Стронций, М., 1962; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963, гл. 3; Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, пер. с нем., М., 1956; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 29, B., 1931; Erg.-Bd, 1960; Kirk, v. 1, N. Y., 1947, p. 488; v. 13, N. Y., 1956, p. 113—116; Mellor, v. 3, L.—N. Y.—Toronto, 1946; то же, перераб. 1952; Pascal, t. 4, P., 1958; Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, пер. с англ., т. 1—2, М., 1962; Корнусов Г. В., Озиранер С., Радиоактивный стронций, М., 1961; Пазухин В. А., Фишер А. Я., Вакуум в металлургии, М., 1956; Основы металлургии, под ред. А. И. Беляева и Н. С. Грейвера, т. 3, М., 1963.

Д. С. Стасиневич, А. Я. Фишер.

СТРОФАНТИНЫ — стероидные гликозиды типа карденолидов, содержащиеся в семенах различных видов строфанта (семейства Apocynaceae). Из Strophanthus kombé Джекобс (1926) выделил дигликозид К-строфантин-β (I); из семян Strophanthus gratus получен монозид g-строфантин (II), или уабаин.



К-Строфантин-β [строфантидин-(3)-β- D-цимаропиранозид-(4)-β-D - глюкопиранозид] $C_{36}H_{54}O_{14}$, мол. в. 710,82 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 194—196° или 201—204° (зависит от способа кристаллизации и метода определения); $[\alpha]_D^{20}=+33,6°$ (вода) и +31,8° (метанол). С. растворим в воде, хорошо растворим в этаноле и метаноле, плохо — в хлороформе. К-строфантин-β дает цветные реакции (Легаля, Кедде, Раймонда и др.), характерные для *гликозидов сердечных* и их генинов с бутенолидным кольцом, а также реакцию Либермана — Бурхарда на *стерины* (с уксусным ангидридом и концентрированной серной кислотой), реакцию Вебб и Леви (с трихлоруксусной кислотой и *n*-нитрофенилгидразином) на 2-дезоксисахар в полигликозидах и олигосахаридах и др.



При кислотном гидролизе в мягких условиях К-строфантин-β расщепляется на строфантидин $C_{23}H_{32}O_6$ (см. ф-лу I), мол. в. 404,51, т. пл. 134—145° (224—234°), $[\alpha]_D^{22}=+41,9°$ (метанол) и строфантобиозу $C_{13}H_{24}O_9$, мол. в. 324,33, т. пл. 208°, $[\alpha]_D^{20}=+31,1°$ (вода).

При действии строфантобиозы (фермент из семян строфанта) К-строфантин-β расщепляется на 1 молекулу глюкозы и моногликозид цимарин (D-цимарозид строфантидина) $C_{30}H_{44}O_9$, мол. в. 548,68; т. пл. 204—206° (при кристаллизации с 1 молекулой метанола т. пл. 138—148°); $[\alpha]_D=+37,5°$ (спирт, хлороформ). Цимарин легко гидролизуется к-той на строфантидин и цимарозу.

Основным источником получения К-строфантина-β являются семена Strophanthus kombé (0,6—0,8%), после обезжиривания к-рых гликозиды экстрагируют органич. растворителями, экстракт концентрируют и после его очистки и фракционного извлечения гликозидов соответствующими растворителями выделяют фракции, содержащие цимарин, К-строфантин-β и тригликозид К-строфантозид. К-строфантин-β может быть выделен из суммы гликозидов Strophanthus kombé также хроматографически на Al_2O_3 или распределительной хроматографией на силикагеле. Этими методами в сочетании с хроматографией на бумаге наряду с К-строфантином-β, цимарином и К-строфантозидом был получен ряд других гликозидов. К-строфантин-β выделен также из нек-рых видов кендыря (семейства Apocynaceae) и адониса (0,05—0,1%). В последнее время осуществлен частичный синтез К-строфантина-β из цимарина и ацетобромглюкозы.

g-Строфантин (уабаин) $C_{29}H_{44}O_{12}$, мол. в. 584,67 — L-рамнозид уабагенина, кристаллы, т. пл. 198—202°, $[\alpha]_D=-(32-34°)$ (вода) и $-(40-44°)$ (метанол), растворим в воде, мало растворим в спирте, практически нерастворим в хлороформе. При действии соляной кислоты в ацетоне на g-строфантин последний гидролитически расщепляется на g-строфантидин (уабагенин) $C_{23}H_{34}O_8$, т. пл. 255°, $[\alpha]_D=+11°$ (вода) и L-рамнозу.

К-строфантин-β и g-строфантин относятся к биологически активным гликозидам сердечного действия. Оба гликозида широко применяют в терапии сердечно-сосудистых заболеваний; при внутривенном введении быстро и сильно действует на сердце. См. также *Гликозиды сердечные*.

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Jacobs W. A., Hoffmann A., J. Biol. Chem., 1926, 67, 609; 69, 153; Stoll A., Renz J., Kreis W., Helv. chim. acta, 1937, 20, № 6, 1484; Meyer W., Pharmazie, 1950, 5 Jg., H. 4, 172; Кочетков Н. К., Хорлин А. Я., Бочков А. Ф., ДАН СССР, 1961,

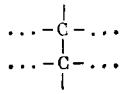
136, № 3, 613; Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Hrsg. K. Paech, M. V. Tracey, Bd 3, B.—Göttingen—Heidelberg, 1955; Baumgarten G., Die herzwirksamen Glykoside, Lpz., 1963. *Е. С. Заболотная.*

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ (сшивание, вулканизация, отверждение) — образование поперечных химич. связей между *макромолекулами*. Структурирование проявляется при синтезе полимеров, при их переработке и старении. Широкое распространение получило направленное структурирование для модификации полимеров и придания им ценных технич. свойств, напр. при *вулканизации* каучуков и *отверждении* термореактивных синтетич. смол. В нек-рых условиях может развиваться самопроизвольное С. п., напр. при *полимеризации* и старении. Такие процессы вредны; для их подавления используют различные стабилизаторы (см. *Старение полимеров*, *Стабилизация полимеров*). С. п. может быть вызвано нагреванием, механич. напряжениями, действием излучений (ультрафиолетового или ионизирующих), кислорода, введением различных соединений.

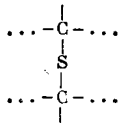
Среди механизмов С. п. можно выделить два принципиально разных: 1) гомолитический (радикальный), напр. при С. п. под действием радиации, и 2) гетеролитический (ионный), к к-рому можно отнести С. п. под действием окислов металлов. С. п. в результате рекомбинации свободных радикалов может происходить при внутримолекулярной миграции свободной валентности, а также благодаря диффузии сегментов молекулярных цепей. Миграция свободной валентности реализуется в полимерах, в к-рых у каждого углеродного атома главной цепи имеется атом водорода (полипропилен, полибутадиен). При нарушении регулярности расположения атомов водорода С. п. внутримолекулярной миграцией маловероятно из-за стерических препятствий (см. *Пространственные затруднения*) для перемещения атома водорода (полиизобутилен, полиизопрен). Если радикалы рекомбинируют вследствие диффузии сегментов полимерных цепей, то С. п. не должно зависеть от строения макромолекул.

Обычно в процессы С. п. вовлекаются наиболее реакционноспособные участки макромолекулярных цепей: двойные связи, α-метиленовые группы, различные функциональные группы. Ниже приведены наиболее распространенные поперечные связи, образующиеся в полимерах в результате структурирования:

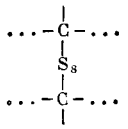
Углерод-углеродная связь



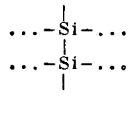
Моносульфидная связь



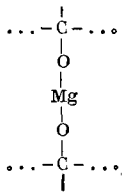
Полисульфидная связь



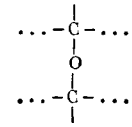
Связь кремний — кремний



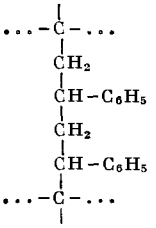
Солевая магниевая связь

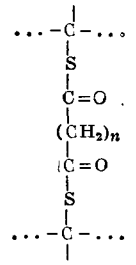


Кислородная связь



Связи сложной структуры





Чем выше мол. вес полимера, тем выше скорость сшивания. Поэтому в С. п. вовлекаются прежде всего высокомолекулярные фракции. В радиационной химии полимеров установлено, что чем выше мол. вес полимера, тем меньше доза энергии, необходимой для образования сплошной трехмерной сетки. Подробно о С. п. под действием радиации см. *Вулканизация радиационная* и *Радиационно-химические превращения полимеров*.

Во многих случаях одновременно со С. п. развивается деструкция. В зависимости от того, какой из указанных процессов преобладающий, полимеры условно делят на структурирующиеся и деструктурирующиеся.

При С. п. могут образовываться полимеры с беспорядочной или регулярной, рыхлой или плотной пространственной сеткой. На распределение поперечных связей существенно влияет природа полимера, а также условия структурирования. Расчет числа образовавшихся поперечных связей для высокоэластич. полимеров можно осуществить двумя методами:

1) По пределу набухания (ф-ла Флори — Ренера)

$$C_0 - \frac{1}{M} = \frac{\ln(1-v_2)+v_2+\mu v_2^2}{2v_1\varrho\left(v_2^{1/3}-\frac{2v_2}{f}\right)}$$

где: C_0 — кажущееся число «молей» поперечных связей, т. е. отношение числа связей к числу Авогадро в 1 *г* полимера; ϱ — плотность полимера; M — среднечисленный мол. вес; v_2 — объемная доля полимера в пробе, достигшей равновесного набухшего состояния; v_1 — молярный объем агента набухания; f — функциональность поперечных связей; μ — параметр взаимодействия растворителя (агента набухания) с полимером.

2) По равновесному модулю (ф-ла Уолла)

$$\sigma = NRT\left[\frac{L}{L_0}-\left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right]$$

где: σ — сила, отнесенная к ед. площади поперечного сечения нерастянутого образца; N — число «молей» цепей сетки в единице объема; L — длина образца в растянутом состоянии; L_0 — первоначальная длина образца.

Оба метода дают удовлетворительно совпадающие результаты.

Физич. и химич. свойства структурированных полимеров существенно зависят от химич. природы, плотности и регулярности расположения поперечных связей. Основные различия в свойствах структурированных и линейных полимеров проявляются при действии растворителей, механич. воздействии и нагревании.

При заданной деформации, выше темп-ры стеклования T_g, напряжение в линейных полимерах релаксирует до нуля, а в сшитых полимерах — до нек-рого равновесного значения. Линейные полимеры полностью растворяются в нек-рых растворителях, тогда как сшитые могут лишь ограниченно набухать. Сшитые полимеры не могут находиться в вязкотекучем состоянии, характерном для линейных высокомолекулярных соединений. Образование трехмерной сетки способствует ориентации молекулярных цепей. Это проявляется, в частности, в повышении темп-ры стеклования.

С увеличением плотности сеток в процессе структурирования эластомеров уменьшаются константы диффузии и растворимости газов.

Участки молекулярных цепей в зоне узла с поперечной связью менее подвижны, чем отдаленные от этих узлов сегменты. Константы скорости гибели свободных макрорадикалов по рекомбинационному механизму в участках цепей, удаленных от поперечных связей, и в области узла сетки соответственно имеют вид:

$$k' = 2\cdot 10^{-15}\exp\left(-\frac{1000}{RT}\right),\quad k'' = 3\cdot 10^{-14}\exp\left(-\frac{4000}{RT}\right)$$

Важно отметить, что энергия активации близка энергии межмолекулярного взаимодействия. Так как с увеличением числа поперечных связей в вулканизате симбатно меняется количество свободных макрорадикалов, застрявших в «малоподвижных» участках молекулярных цепей, то их концентрация может служить мерой числа поперечных связей в полимере. Образование поперечных связей в кристаллич. полимерах приводит к уменьшению степени кристалличности. В результате структурирования такой полимер может перейти в эластич. состояние (см. *Деструкция полимеров*).

Лит.: Чарлзби А., Ядерные излучения и полимеры, пер. с англ., М., 1962; Кузьминский А. С., Усп. химии, 1955, 24, вып. 7, 842; Тобольский А., Свойства и структура полимеров, пер. с англ., М., 1964; Бовей Ф., Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, пер. с англ., М., 1959; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1963.

А. С. Кузьминский.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ — возникновение и развитие пространственных структур — каркасов с различной степенью объемного заполнения системы частицами дисперсной фазы. Процессы структурообразования происходят во времени в результате сцепления частиц дисперсной фазы молекулярными силами различной природы и приводят либо к сплошному отверждению или загущению (повышению структурной вязкости), если дисперсионная среда была жидкой (таковы переходы золь—гель в коллоидных р-рах), либо к значительному повышению прочности и твердости, если среда была твердой (образование металлокерамич. материалов, *керметов* и материалов типа *САП*).

Характер структурообразования определяется энергией связи между взаимодействующими частицами дисперсной фазы, образующими структуру. В условиях коагуляции между частицами, разделенными тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды, действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы с энергией связи, не превышающей по порядку величины энергию теплового движения. При этом образуются обратимо разрушающиеся тиксотропные структуры, обладающие сравнительно малой прочностью (см. *Тиксотропия*). В таких случаях (бентонитовые глины, пятиокись ванадия в водной среде и др.) пространственные сетки, соответствующие тиксотропному переходу в гель, образуются уже при нескольких процентах объемного заполнения и даже при десятых и сотых процента (в случае V_2O_5). Эластичность, проявляющаяся в упругом последействии при деформациях сдвига, характерна именно для коагуляционных структур с анизометричными частицами и связана с уменьшением энтропии системы при ориентации частиц по направлению действующего напряжения сдвига. После разгрузки (при снятии напряжения) эластич. деформация сдвига постепенно спадает до нуля в самопроизвольном процессе увеличения энтропии вследствие дезориентации частиц (в беспорядочной недеформированной сетке).

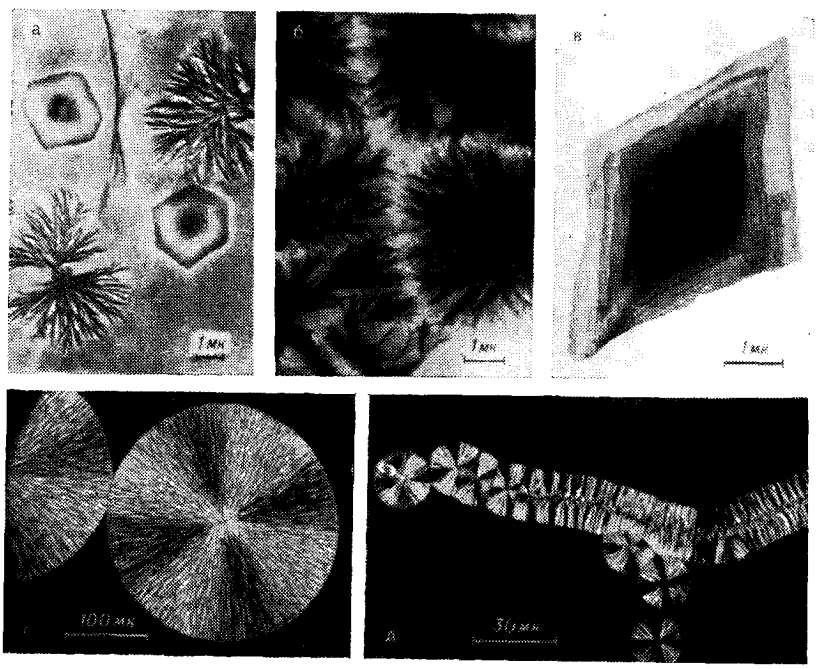
В конденсационных (кристаллизационных) дисперсных структурах энергия связи велика — соответствует химич. связям, определяющим прочность твердого тела. Таковы структуры твердения минеральных вяжущих веществ — *цементов*, образующиеся при срастании кристалликов новой (гидратной) фазы, возникающей из пересыщенного р-ра при взаимодействии воды с вяжущим веществом. К этой же группе высокопрочных необратимо разрушающихся, т. е. нетиксотропных структур, относятся и структуры керамич. твердых тел с различной пористостью, образующиеся спеканием уплотненных коагуляционных структур, а также предельно плотные структуры твердых тел, закристаллизовавшихся из расплава, и закристаллизованные стекла — *ситаллы*.

Управление процессами структурообразования и механич. свойствами конечного материала составляет важнейший раздел *физико-химической механики* и осуществляется изменением условий коагуляции, срастания или спекания частиц, в частности с помощью малых добавок адсорбирующихся поверхностно-активных веществ.

Лит. см. при ст. *Физико-химическая механика.*

П. А. Ребиндер.

СТРУКТУРЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРОВ — различные структуры, возникающие в полимерном теле в результате упорядочения *макромолекул*. Простейшими С. н. п. являются пачки, в к-рых макромолекулы расположены приблизительно параллельно друг другу. Эти структуры обнаружены в твердых полимерах, их расплавах и р-рах. Существование пачек было предсказано в 1957 В. А. Каргиным, А. И. Китайгородским и Г. Л. Слонимским, указав-



Надмолекулярные структуры полимеров: *а* — сферолиты и кристаллы изотактич. полибутилена; *б* — сферолиты полиэтилена; *в* — монокристалл полиэтилена; *г* — сферолиты изотактич. полистирола; *д* — лента из сферолитов полистирола.

шими, что в аморфных (и тем более в кристаллич.) полимерах в расположении макромолекул, как и в расположении молекул низкомолекулярных аморфных тел, должен проявляться ближний порядок. Пачки макромолекул, подобно роям молекул в жидкостях, имеют флюктуационную природу, однако отличаются от последних большой длительностью жизни и огромными размерами.

Пачка образуется из макромолекул различной длины и может быть очень длинной при относительно малых поперечных размерах (через поперечное сечение пачки проходит от нескольких десятков до одной-двух сотен макромолекул). *Гибкость цепных молекул* и удлиненная форма пачек обусловливают способность последних к изгибу.

При кристаллизации полимера в пачках макромолекул образуется пространственная решетка. Поверхностная энергия, возникающая при этом на границе раздела между закристаллизованной пачкой и не успевшим (или не могущим) закристаллизоваться ее окружением, делает термодинамически невыгодным существование тонкой и длинной кристаллич. пачки. Поэтому последние «складываются» с образованием более сложных разнообразных кристаллич. С. н. п.— т. наз. лент, лепестков, монокристаллов и сферолитов, различимых при помощи электронного микроскопа, а также еще более крупных, видимых в оптич. микроскоп сферолитов и структур, элементами к-рых являются микрокристаллы или сферолиты (см. рис.).

В случае полимеров, макромолекулы к-рых имеют форму глобул, также обнаруживаются своеобразные надмолекулярные аморфные и кристаллич. структуры разных типов. Т. обр., полимерные тела по существу неоднородны. Свойства их заметно зависят не только от химич. строения макромолекул, но и от надмолекулярной структуры. Последняя формируется в процессе синтеза полимера, но легко преобразуется при переосаждении из р-ра, при переплаве и деформациях полимера. Поэтому свойства полимерного изделия существенно зависят от условий его изготовления.

См. также *Кристаллическое состояние полимеров.*

Лит.: Каргин В. А., Вестник АН СССР, 1961, № 4, 19; Келлер А., Химия и технология полимеров, 1959, № 7, 3; Бакеев Н. Ф., Ж. Всес. хим. о-ва, 1964, 9, № 6, 630; Соголова Т. И., Механика полимеров, 1965, № 1, с. 5.

Т. И. Соголова.

СТУДНИ — растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных жидкостях, обладающие нек-рыми признаками твердых тел — отсутствием текучести при малых напряжениях сдвига, способностью к сохранению формы, заметной прочностью и упругостью. Цепные макромолекулы полимеров образуют С., если они связаны в пространственные сетки силами межмолекулярного взаимодействия, водородными, ионными или ковалентными связями. Т. к. речь идет о тончайших молекулярных сетках, то С. можно считать гомогенными, однофазными системами.

Пространственные сетки могут быть синтезированы из компонентов жидких р-ров в результате процессов полимеризации, поликонденсации, приводящих к повышению вязкости системы и «сшиванию» макромолекул поперечными связями. Устойчивые конц. С. образуются при ограниченном набухании высокомолекулярных тел, в т. ч. пространственных полимеров. Чтобы получить С., часто достаточно охладить жидкие р-ры высокомолекулярных веществ ниже темп-ры текучести или удалить часть растворителя испарением. Полученные т. обр. разбавленные С. часто оказываются неустойчивыми (метастабильными); с течением времени они подвергаются *синерезису*, т. е. самопроизвольно концентрируются, уменьшаясь в объеме и выделяя жидкую фазу. Как синерезис метастабильных С., так и ограниченное набухание соответствующих высокомолекулярных тел в том же растворителе при той же темп-ре дают равновесные С. одинаковой концентрации.

Иногда расслоение метастабильных р-ров приводит к образованию высокомолекулярных конденсационных структур, т. е. микрогетерогенных пространственных сеток из сросшихся и переплетенных частиц конц. С., в к-рые могут быть включены надмолекулярные структурные образования (пачки макромолекул, кристаллиты) и полости, заполненные жидкой фазой. Если пространственная сетка С. образована прочными химич. связями, то С. не могут быть переведены в жидкотекучее состояние повышением темп-ры. С., в к-рых макромолекулы связаны непрочными водородными связями или силами межмолекулярного взаимодействия, могут (как и соответствующие термопластичные полимеры) обратимо переходить при повышении темп-ры в вязкотекучее, а при понижении — в стеклообразное состояние.

Обогащение термопластичных полимеров низкомолекулярными растворителями приводит к снижению темп-ры текучести и темп-ры стеклования, к смещению области высокоэластичности в сторону более низких темп-р и к повышению общей деформируемости системы. Это явление используется для пластификации полимеров с целью улучшения их эксплуатационных качеств и облегчения процессов переработки в изделия; в качестве пластификаторов применяют малолетучие жидкости. Пластифицированные полимеры представляют собой стабильные концентрированные С.

Способность высокомолекулярных веществ давать сравнительно прочные С. даже при высоком содержании низкомолекулярной жидкости (иногда до 99,9%) оказывается ценной при приготовлении многих пищевых продуктов, для чего используют природные студнеобразующие вещества (агар, пектин, желатин, крахмал). С получением С. и использованием их свойств связаны многие процессы в технологии лакокрасочных покрытий, клеящих веществ, искусственных и синтетич. волокон и пленок, натуральной и искусственной кожи. Различные сорта бездымного пороха представляют собой С. нитроцеллюлозы, содержащие нитроглицерин и инертные органич. растворители.

Сравнительно большие промежутки между цепями молекулярной пространственной сетки разбавленных С. позволяют молекулам (ионам) низкомолекулярных веществ, в отличие от крупных коллоидных частиц или макромолекул, диффундировать в С. практически беспрепятственно, как в чистый растворитель. Поэтому С. (набухшие полимеры) часто употребляются в качестве избирательно проницаемых («полупроницаемых») мембран для проведения электрохимич. процессов, измерения осмотич. давления и очистки р-ров высокомолекулярных веществ и коллоидных р-ров диализом, электродиализом и ультрафильтрацией. Возможность вводить в С. и удалять из них путем диффузии растворимые низкомолекулярные соединения делает С. незаменимой средой для приготовления «эмульсий», обеспечивающих проведение современных черно-белых и цветных фотографич. процессов.

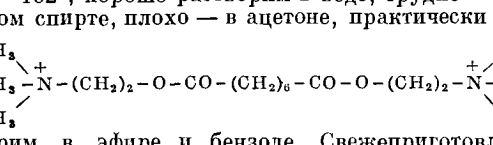
Большое значение имеет диффузия в С. веществ, взаимодействующих с молекулярной пространственной сеткой и изменяющих ее свойства, напр. в процессах дубления набухшего коллагена, желатина и других белков, а также в процессах крашения волокнистых материалов.

Лит.: Гликман С. А., Введение в физическую химию высокополимеров, Саратов, 1959, гл. 4; Воюцкий С. С., Растворы высокомолекулярных соединений, 2 изд., М., 1960, гл. 10; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., 1963, гл. 18; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964.

И. Н. Влодавец.

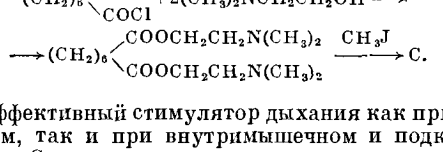
СУБЕХОЛИН (корконий, диподметилат диметиламиноэтилового эфира пробковой к-ты) $C_{18}H_{38}O_4N_2J_2$,

мол. в. 600,32 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 161—162°; хорошо растворим в воде, трудно — в этиловом спирте, плохо — в ацетоне, практически нерас-



творим в эфире и бензоле. Свежеприготовленный 5%-ный р-р С. имеет pH 4,5—6,0. При длительном хранении и при кипячении раствор С. постепенно гидролизуется; при стоянии на свету он окрашивается с выделением иода. При прибавлении к раствору С. раствора $AgNO_3$ выделяется AgJ (желтый осадок), нерастворимый в HNO_3. При кипячении С. в 10%-ном растворе NaOH образуется натриевая соль пробковой к-ты. Количественное определение С. проводится по Фольгарду.

Получение С.:



С.—эффективный стимулятор дыхания как при внутривенном, так и при внутримышечном и подкожном введении. С. применяют при угнетении дыхания в результате передозировки наркотиков во время хирургич. операций, при отравлении барбитуратами, морфином, окисью углерода, а также в др. случаях угрожающего ослабления дыхания и при необходимости его усиления.

Лит.: Мнджоян А. Л., Мнджоян О. Л., Гаспарян О. Е., ДАН Арм. ССР, 1954, 19, № 5, 143; Физиологическая роль ацетилхолина и изыскание новых лекарственных веществ, под ред. М. Я. Михельсона, Л., 1957.

А. Л. Мнджоян.

СУБЛИМАЦИЯ — процесс непосредственного перехода вещества из газообразного состояния в кристаллическое, минуя жидкую фазу. Является фазовым переходом первого рода и сопровождается выделением тепла. Общая зависимость давления насыщенного пара от темп-ры С. дается ур-нием Клаузиуса — Клапейрона: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$, где p — давление, T — абс. температура, R — универсальная газовая постоянная и λ — теплота перехода. Теплота С. λ составляет десятки и даже сотни *ккал/моль* и является мерой энергии связи между атомами (молекулами) твердого тела. Процесс С. легко осуществляется для веществ, обладающих значительным давлением пара уже при комнатной темп-ре (напр., нафталин, иод, камфара и т. п.). С. водяного пара в атмосфере при наличии значительного переохлаждения приводит к образованию снега (см. *Кристаллизация*). С. и обратный процесс — возгонку (испарение твердого тела), широко используют для очистки твердых тел от примесей перегонкой в вакууме.

Лит.: Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., Физическая химия, М., 1964; Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Собр. избр. трудов, т. 3, М., 1959.

СУБТИЛИН — смесь антибиотиков, образуемых Bac. subtilis, в состав к-рой входят по крайней мере два пептида — субтилины А и В. Их удается разделить противоточным распределением в системе n-C_4H_9OH—пиридин — 0,1%-ная CH_3COOH. Субтилин А — бесцветное аморфное вещество с $[\alpha]_D^{25} = -32°$ (в воде); пептид с мол. в. ок. 3300. Он имеет следующий аминокислотный состав: аланин (1), валин (1), изолейцин (1), фенилаланин (1), пролин (1), триптофан (1), аспарагиновая к-та (1), мезолантионин (1), саркозин (2), глицин (2), лизин (3), глутаминовая к-та (3), лейцин (4), β-метиллантионин (4). Молекула субтилина А представляет собой, по-видимому, циклопептид, имеющий боковую цепь следующего частичного строения: сар. (глут., лейц., сар., асп.) лан. Субтилин В имеет $[\alpha]_D^{25} = -44,3°$ (в 1%-ной CH_3COOH). Данных о его составе и строении нет. Смесь С. выделяют экстракцией бутанолом с последующей обработкой экстракта петролейным эфиром и подкисленной водой и затем высаливанием. С. подавляет грамположительные бактерии, а также нек-рые простейшие и обладает споростатич. действием; при внутривенном введении вызывает гемолиз и практически не всасывается при подкожном или внутрибрюшинном введении. С. находит ограниченное применение как местное средство. Предложено использовать С. также для консервации пищевых продуктов. Под названием С. описан также протеолитич. фермент, образуемый Bac. subtilis.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 2, 3 изд., М., 1961, с. 1114.

В. К. Антонов.

СУКЦИНАТДЕГИДРОГЕНАЗА — фермент, катализирующий обратимую реакцию дегидрирования сукцината (янтарной к-ты) в фумарат (фумаровую к-ту):

$$^-OOCCH_2CH_2COO^- \rightleftarrows {}^-OOCCH{=}CHCOO^- + 2H^+ + 2e$$

Систематич. название С.—сукцинат:(акцептор)—оксидоредуктаза; шифр 1.3.99.1 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). С. — один из ферментов *цикла трикарбоновых кислот*, присутствующий во всех животных и растительных тканях, а также у микроорганизмов. В животных тканях и у высших растений С. локализована в особых внутриклеточных образованиях — митохондриях. С., выделенная из сердечной мышцы быка в высокоочищенном состоянии (95%), представляет собой *флавопротеид*; мол. вес С. из сердца быка, определенный методом седиментации и диффузии, составляет 150 000, методом светорассеяния 220000.

Входящий в состав С. флавин прочно связан с белковой молекулой, по-видимому, ковалентной связью. Природа флавина, входящего в состав С., не установлена. Кроме флавина, в состав простетич. группы С. входят 4 атома железа, к-рые, очевидно, связаны с SH-группами белковой части фермента. Связь железа с апоферментом в С. также довольно прочна и не разрывается при диализе.

С. обладает характерным спектром поглощения с максимумами при 345 и 460 *ммк*, обусловленными присутствием флавина, и полосами при 420 и 520 *ммк*, обусловленными, по-видимому, связями железо — белок. Активность С. из сердца быка при 38° и оптимальном значении pH, равном 7,6, составляет 11500 ± ± 1000 молей сукцината в мин. на моль фермента. *Михаэлиса константа* при 20—23° для сукцината составляет $5,2 \cdot 10^{-4}$ *M*, для фумарата $8,0 \cdot 10^{-4}$ *M*.

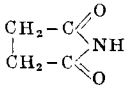
С.— высокоспецифичный фермент: кроме сукцината, она окисляет только монометил-, моноэтил- и монохлорсукцинат и не действует на др. соединения. Активность С. подавляется реагентами на SH-группы, в частности n-хлормеркурибензоатом, *иодацетамидом*, *иодозобензойными кислотами*, малеиновой к-той и ионами тяжелых металлов, а также *о*-фенантролином, 8-оксихинолином, связывающими железо, входящее в состав активного центра С. Цианид вызывает медленное и необратимое инактивирование С., связанное, видимо, с нарушением ее структуры. Мощными конкурентными ингибиторами С. являются малонат и пирофосфат, к-рые легко соединяются с С., блокируя ее активный центр. К числу ингибиторов С. относятся также гематин и нек-рые наркотики (уретан, фенилуретан).

С.— один из важнейших окислительных ферментов цикла трикарбоновых к-т и является первым звеном в цепи переноса электронов к кислороду. Предполагается, что акцептором электронов, отщепляемых

С. от сукцината, является *убихинон*. В нефизиологич. условиях С. можно использовать в качестве акцептора электронов $K_3Fe(CN)_6$ и различные красители (метиленовый синий, 2,6-дихлорфенолиндофенол, феназинметосульфат). На определении скорости обесцвечивания этих красителей основано большинство методов определения активности С. Для этих целей применяют также манометрич. методы, основанные на измерении количества O_2, поглощенного в результате окисления сукцината.

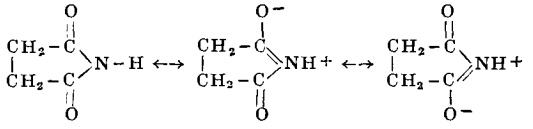
Лит.: Химические основы процессов жизнедеятельности, М., 1962, с. 185; The enzymes, ed. P. D. Boyer, 2 ed., v. 7, N. Y., 1963. *В. Б. Спиричев.*

СУКЦИНИМИД (имид янтарной кислоты, пирролидиндион-2,5), мол. вес 99,09 — бесцветные кристал-

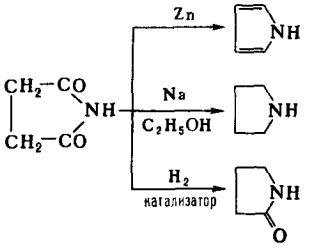


лы; т. пл. 126°; т. кип. 228°; растворим в воде и спирте, трудно растворим в эфире, нерастворим в хлороформе.

С. — слабая к-та (атом водорода группы NH способен заменяться атомами металлов). Это свойство обусловлено электронооттягивающим действием двух карбонильных групп:



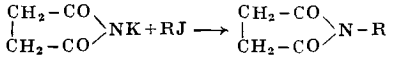
При восстановлении С., в зависимости от условий, образуются *пиррол* (1), *пирролидин* (2) или пирролидон (3). Алкилирование щелочных солей С. приводит к N-алкилпроизводным (4). С помощью *Гофмана реакции* из С. получается β-аланин (5):



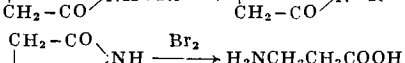
(1)

(2)

(3)

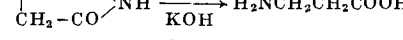


(4)

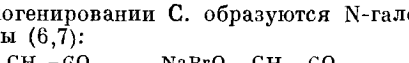


(5)

При галогенировании С. образуются N-галогеносукцинимиды (6,7):

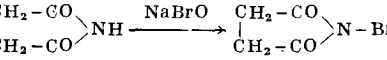


(6)

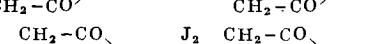


(7)

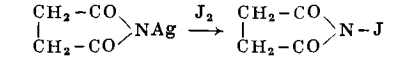
С. получают нагреванием аммониевой соли янтарной к-ты (8), присоединением цианидов к акрилонитрилу (9) или взаимодействием окиси углерода с акриламидом (10):



(8)



(9)

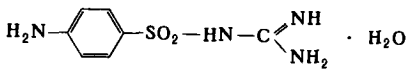


(10)

С. используют в органич. синтезе для получения гетероциклич. соединений и N-галогенсукцинимидов; N-хлорсукцинимид (т. пл. 148°) применяют как дезинфицирующее средство, N-бромсукцинимид (т. пл. 178°, с разл.) — как селективный бромирующий и окисляющий агент в синтезе различных органич. соединений, напр. гормонов (см. также *Воля — Циглера реакция*).

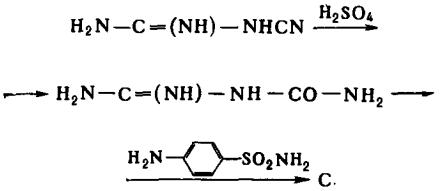
Лит.: Kirk, v. 13, N. Y., 1954, p. 190; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt B, Amst.—[a. o.], 1952, p. 975. *Е. М. Рохлин.*

СУЛЬГИН (сульфогуанидин, *п*-аминобензолсульфонилгуанидин моногидрат) $C_7H_{10}O_2N_4S \cdot H_2O$, мол. в.



232,27 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 189—192°; мало растворим в холодной воде, лучше — в горячей (1 : 18), мало растворим в спирте, почти нерастворим в р-рах щелочей, легко растворим в разбавленных минеральных к-тах. При растворении С. в разб. HCl, прибавлении 0,1 н. р-ра $NaNO_2$ и смешивании со щелочным р-ром β-нафтола появляется вишнево-красное окрашивание; количественное определение С. см. *Стрептоцид*.

Получение С.:



С. применяют при инфекционных заболеваниях кишечного тракта, а также при подготовке к операциям на кишечнике.

Лит. см. при ст. *Стрептоцид*. *В. А. Засосов.*

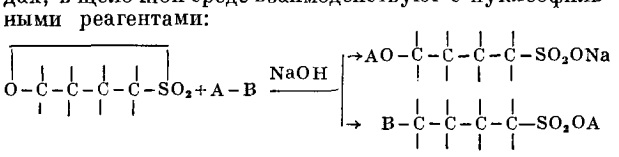
СУЛЬСЕН (сельсун, сернистый селен) — твердый раствор S в Se, по составу отвечающий SeS_2; аморфный порошок желто-оранжевого цвета; нерастворим в воде, спирте, эфире, кислотах, растворим в р-рах щелочей. С. получают при действии H_2S на р-р H_2SeO_3 или Na_2S на H_2SeO_3 в среде H_2SO_4:

$$Na_2S + 2H_2SO_4 + H_2SeO_3 \longrightarrow \underbrace{Se + S_2} + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Реакция протекает при 5° при интенсивном перемешивании; для получения применяют разб. р-ры Na_2S и H_2SeO_3. С.— активное действующее начало моющих смесей (мыло, паста, шампунь), применяемых для лечения себореи. Содержание С. в моющих смесях составляет 2,5%.

Лит.: Бородина Г. М., Милованова С. Н., Ивановская Е. А., Мед. пром-сть СССР, 1962, № 10, 29. *Л. Ш. Городецкий.*

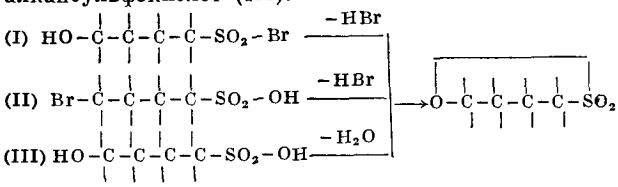
СУЛЬТОНЫ — циклические внутренние эфиры оксиалкансульфокислот $\overline{O-(CX_2)_n-SO_2}$. Водородсодержащие С. устойчивы только при $n=4$ (δ-С.) и при $n=3$ (γ-С.). Они инертны в кислых и нейтральных средах; в щелочной среде взаимодействуют с нуклеофильными реагентами:



где A—B=ROH, RSH, R_2NH, HHal, ...

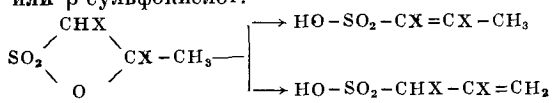
δ- и γ-С. получают дегидробромированием соответствующих оксиалкансульфобромидов (I) или бромал-

кансульфокислот (II), а также дегидратацией оксиалкансульфокислот (III):

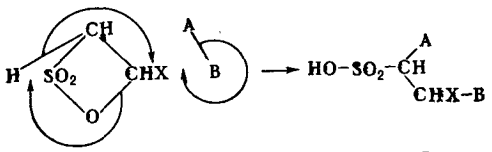


δ- и γ-С. используют в органич. синтезе, в произ-ве эмульгирующих средств, душистых и лекарственных препаратов.

Водородсодержащие β-С. ($n=2$) неустойчивы и изомеризуются выше 0° с образованием ненасыщенных α- или β-сульфокислот:

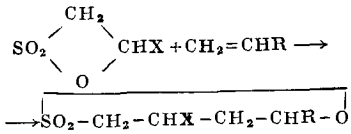


β-С. чрезвычайно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным реагентам:

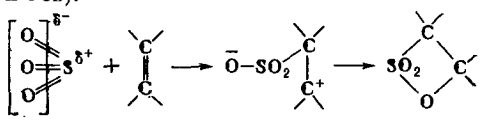


где A—B=H_2O, HHal, ROH, RSH, R_2NH, ...

β-С. присоединяются к олефинам с образованием δ-С.

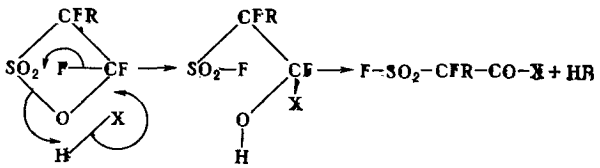


β-С. получают сульфотриоксидированием олефинов серным ангидридом, диоксансульфотриоксидом (Сьютер-Бордвелл) или пиридинсульфотриоксидом (Терентьев):



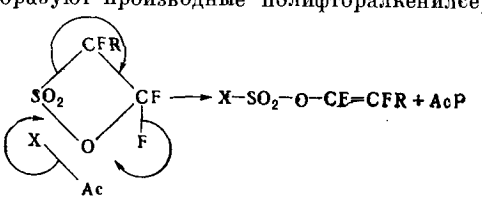
β-С. используют в органич. синтезе.

β-С. устойчивы, если образованы на основе полифторированных олефинов, но склонны к анионотропным превращениям. При взаимодействии фторсодержащих β-С. с нуклеофильными соединениями образуются производные α-сульфофторидкарбоновых к-т:



где H—X=R_2NH, ROH, H_2O, RSH, H_2S, RCOOH, HF.

С электрофильными соединениями фторсодержащие β-С. образуют производные полифторалкенилсерных к-т:



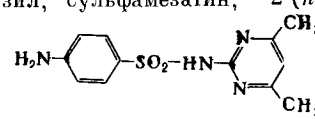
Ac—X=SO_2Cl_2, $HOSO_2Cl$, $ROSO_2Cl$, RSO_2Cl, $POCl_3$, $RPOCl_2$, $(RO)_2SO$, $(RO)_2SO_2$, $(RO)_3PO$, ...

Фторсодержащие β-С. получают сульфотриоксидированием полифторолефинов и используют в органич. синтезе для приготовления бактерицидных препаратов, эмульгирующих средств и мономеров.

Лит.: Терентьев А. П., Казицына Л. А., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952, с. 245; Mustafa A., Chem. Revs, 1954, 54, № 2, 195; Goethels E., Meded. Vlaamse chem. verenig., 1959, 21, 1; Дмитриев М. А., Сокольский Г. А., Кнунянц И. Л., ДАН СССР, 1959, 124, № 3, 581; Gilbert E. E., Chem. Revs, 1962, 62, № 6, 549.

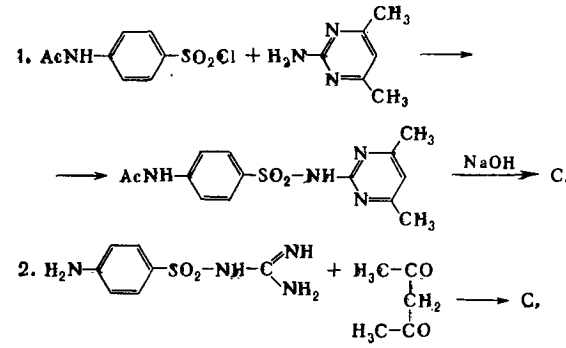
Г. А. Сокольский.

СУЛЬФАДИМЕЗИН [диазил, сульфаметазил, сульфамезатин, 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-4, 6-диметилпиримидин]



$C_{12}H_{14}O_2N_4S$, мол. в. 278,34 — белый порошок; т. пл. 196—200°; трудно растворим в воде, легко — в разбавленных к-тах и р-рах щелочей, растворим при нагревании в спирте и 50%-ном ацетоне. Для качественного определения С. взбалтывают с 0,1 н. р-ром NaOH и фильтруют, к фильтрату прибавляют р-р $CuSO_4$, при этом выпадает осадок желтовато-зеленого цвета, быстро переходящий в коричневый; количественное определение С. см. *Стрептоцид*.

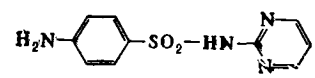
С. получают след. методами:



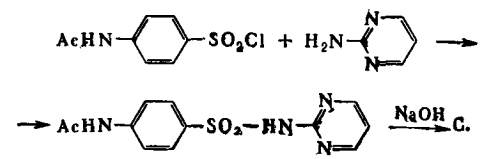
С. применяют при пневмококковых, стрептококковых, менингококковых инфекциях, а также при инфекциях, вызванных кишечной палочкой и др. микробами. С. особенно показан при тяжелых пневмококковых инфекциях и при инфекциях мочевых путей.

Лит. см. при ст. *Стрептоцид*. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФАЗИН [сульфадиазин, пирималь, дебенал, 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-пиримидин]



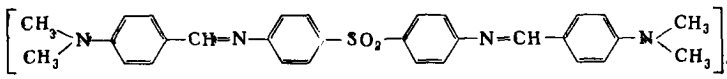
$C_{10}H_{10}O_2N_4S$, мол. в. 250,27 — белый или желтоватый порошок без запаха; т. пл. 252—256°; растворим в спирте, ацетоне, в р-рах щелочей и минеральных кислот; практически нерастворим в воде. Для качественного определения сублимированный С. смешивают со спиртовым р-ром резорцина; при этом появляется красное окрашивание, переходящее при прибавлении р-ра NH_3 в синее. Для количественного определения С. растворяют в разб. HCl и титруют 0,1 н. $NaNO_2$ по иодкрахмальной бумажке. С. получают взаимодействием ациламинобензолсульфохлорида с 2-аминопиримидином (в среде пиридина):



С. обладает противобактериальной активностью по отношению к инфекциям, вызываемым гемолитич. стрептококком, пневмококками, менингококками, гонококками, стафилококками. Применяют С. при пневмонии, ангине, дизентерии, менингите, гонорее, цистите, пиэлите и др.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Хмелевский В. И., Козелло И. А., Гашева А. Я., Мед. пром-сть СССР, 1959, № 12, 18; 1960, № 1, 46. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФАМЕТИН [сульфонин, полимер бис-4-(*n*-диметиламинобензальаминофенил) сульфона] $(C_{30}H_{30}O_2N_4S)_n$, мол. в. $(510{,}7)n$ —желтый порошок со

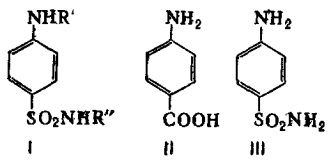


слабым ароматич. запахом; практически нерастворим в воде, спирте и обычных органич. растворителях; при нагревании разлагается без плавления. При прибавлении к порошку С. р-ра $NaHSO_3$ желтый цвет порошка переходит в оранжевый. Для количественного определения навеску С. сжигают конц. H_2SO_4 в присутствии K_2SO_4 и небольшого количества Se и далее анализ проводят по Кьельдалю.

С. получают нагреванием 4,4′-диаминодифенилсульфона с 4-диметиламинобензальдегидом в изопропиловом спирте. Для превращения полученного мономерного азометинового соединения в полимер его обрабатывают при нагревании серной к-той. С. применяют для лечения костносуставного туберкулеза.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Кульберг Л. М. [и др.], Ж. общ. химии, 1956, 26, вып. 1, 168. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФАМИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ (сульфаниламиды) — многочисленные органич. соединения, имеющие в своем строении группу $SO_2NR'R''$ (R′ и R″— водород или разнообразные органич. радикалы) и обладающие лекарственными свойствами. Наиболее многочисленная и наиболее важная группа С. п. это амиды сульфаниловой к-ты (I). Сульфаниламиды приобрели в медицине огромное значение как мощные антибактериальные препараты химико-терапевтич. характера (применяются при пневмонии, ангине, менингите, роже, кишечных инфекциях, дизентерии и др.); наряду с антибиотиками являются главнейшими средствами борьбы с инфекциями. Механизм антибактериального действия С. п. основан на их конкурентном антагонизме с *n*-аминобензойной к-той, к-рая входит в состав ростовых факторов, напр. фолиевой к-ты и других веществ, необходимых для жизни и развития многих форм микроорганизмов. С. п. структурно близки к *n*-аминобензойной к-те (II), что видно из сопоставления ее формулы с формулой простейшего представителя С. п. сульфаниламида — *стрептоцида* (III).



Родство химич. строения позволяет С. п. этой группы блокировать биохимич. процессы, предназначенные для связывания *n*-аминобензойной к-ты, что нарушает течение обменных реакций и вызывает остановку роста и размножения микробов. Открытие химиотерапевтич. эффективности сульфаниламидов относится к 1932 (Г. Домагк); к настоящему времени синтезировано и изучено более 6000 соединений этой группы, однако в медицинскую практику вошло ок. 20 препаратов (см. табл. 1) общей ф-лы (I), где значение R′ для всех веществ (кроме фталазола) равно H, для фталазола R′ = —OC . Значение R″ приведено в табл. 1.

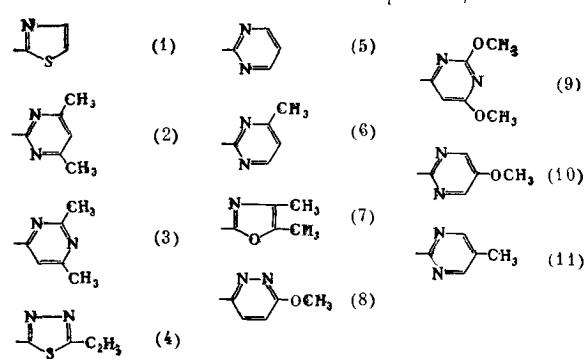
Эти препараты отличаются специфичностью воздействия на различные виды микроорганизмов, избирательностью проникновения в различные органы животного или человека, длительностью действия, что связано со скоростью выведения препаратов из организма.

За критерий длительности действия принято время, в течение к-рого концентрация С. п. в крови снижается на половину (t_{50}). У препаратов кратковременного действия t_{50} менее 8 час., у препаратов средней продолжительности действия t_{50} равно 8—16 час. и у продолжительно действующих (пролонгированных) 24—48 час.

Наиболее интересными в химиотерапевтич. отношении являются С. п., у к-рых R″ является гетероциклич. радикалом. Из препаратов, не имеющих в молекуле гетероциклич. систем, имеют значение стрептоцид, сульгин, сульфацил, уросульфан. Препараты, ацилированные по ароматич. NH_2-группе, напр. *фталазол*, применяют только при инфекционных заболеваниях кишечного тракта (ацильная группа препятствует всасыванию препарата в желудке, в кишечнике происходит отщепление ацильного остатка, благодаря чему соединение превращается в активную форму). В организме С. п. подвергаются различным химич. превращениям, из них большое значение имеет процесс ацетилирования ароматич. NH_2-группы. Ацетилированные С. п., во-первых, лишаются антимикробной активности, а во-вторых, будучи значительно хуже растворимыми в воде, могут быть причиной серьезного нарушения работы почек, вследствие отложения кристаллов.

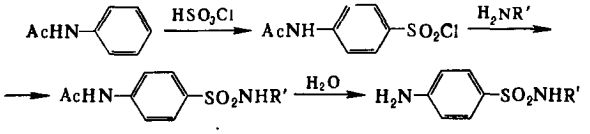
Таблица 1

Препарат	R″	Т. пл., °C	Длительность действия
Стрептоцид	H	167	Кратковрем.
Сульфацил	$-COCH_3$	181	»
Сульгин	$-C\begin{matrix}/NH\\ \backslash NH_2\end{matrix}$	192	»
Уросульфан	$-CONH_2$	разл.	»
Норсульфазол	см. (1)	203	»
Сульфадимезин	см. (2)	200	»
Элкозин (домиан)	см. (3)	249	»
Этазол (глобуцид)	см. (4)	190	»
Сульфазин	см. (5)	256	Средняя
Метилсульфазин	см. (6)	235	»
Тартамид	см. (7)	—	»
Сульфапиридазин (кинекс)	см. (8)	183	Большая
Мадрибон	см. (9)	200	»
Байрена	см. (10)	210	»
Паллидин	см. (11)	260	»
Фталазол	см. (1)	—	—



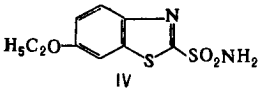
Сульфаниламиды — белые или слегка окрашенные кристаллич. вещества, иногда горьковатого вкуса, с четкими температурами плавления; в большинстве трудно растворимы в воде, легче — в органич. растворителях (спирт, ацетон). Сульфаниламиды имеют амфотерный характер: за счет основного характера ароматич. NH_2-группы образуют с минеральными к-тами растворимые в воде соли, а благодаря кислотному характеру водорода у азота в сульфамидной группе образуют соли со щелочными металлами (исключением является сульгин), к-рые находят применение как растворимые формы сульфаниламидов (для парэнтерального введения).

Общий метод получения сульфаниламидов:

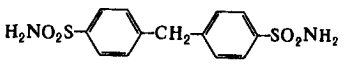


Детальное фармакологич. изучение действия сульфаниламидов показало, что многие из них обладают способностью снижать уровень сахара в крови. Это свойство С. п. зависит от их способности сенсибилизировать ткани к действию инсулина. В тех случаях, когда в организме инсулин вырабатывается в недостаточном количестве (сахарный диабет), применение С. п. нормализует углеводный обмен. В тех же случаях, когда поджелудочная железа больного полностью утратила способность вырабатывать инсулин, С. п. дают возможность снизить дозы инсулина, вводимого извне для нормализации состояния больного. В медицинскую практику были введены след. противодиабетич. С. п.: *надизан*, *растинон* (бутамид) и хлорпропамид. Надизан содержит в бензольном ядре NH_2-группу и поэтому обладает антибактериальным действием, к-рое в данном случае является нежелательным, т. к. подавляет нормальную флору кишечника. Два других препарата антибактериальным действием не обладают и находят широкое применение при лечении сахарного диабета.

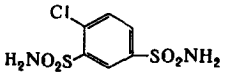
Всестороннее изучение антимикробных С. п. показало, что они оказывают тормозящее влияние на различные ферменты, в частности стрептоцид сильно угнетает активность угольной ангидразы, вследствие чего усиливается мочегонное действие. Это наблюдение привело к созданию группы С. п., обладающих диуретич. действием, причем лучшими препаратами для этой цели оказались соединения, не являющиеся производными сульфаниловой к-ты. С. п. диуретич. действия снижают также внутриглазное давление и находят применение при глаукоме; они же снижают повышенное артериальное давление и широко используются при лечении гипертонич. болезни. С. п. диуретич. действия относятся к различным классам органич. веществ и могут содержать одну или две сульфамидные группы.



IV



V

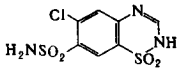
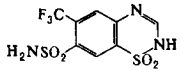
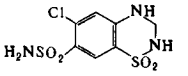
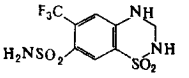
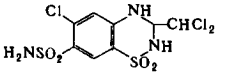
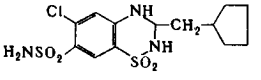


VI

К важнейшим моносульфамидным диуретикам относятся *диакарб* и кардраза (IV), к дисульфамидным — нирексон (V), гафлутан (VI) и др.

Особое значение приобрели, как диуретики, производные бензотиадиазина (табл. 2), на к-рых изучена зависимость между химич. строением и относительной активностью.

Таблица 2

Название	Формула	Относительная активность
Хлортиазид . . .		1
Флуметиазид . .		1
Гидрохлортиазид		20
Гидрофлуметиазид		20
Наква (эсмарин)		200
Навидрекс		2000

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Роберт-Ник у М. Ц., Химия и технология химико-фармацевтических препаратов, М., 1954; Першин Г. Н., Мед. пром-сть СССР, 1964, № 1, 8; Засосов В. А., Акифьева Т. Н., Веселитская Т. А., там же, 1960, № 1, 7; Дайсон Г., Мей П., Химия синтетических лекарственных веществ, пер. с англ., М., 1964. Domagk G., Dtsch. med. Wochenschr., 1935, 61, № 7, 250; Dorn H., Hilgetag G., Rieche A., Angew. Chem., 1961, 73, № 16, 560; Buděšinsky Z., Protiva M., Syntheticka léčiva, Praha, 1954; Machova J., Farmácia (Českosl.), 1957, 26, № 8, 235; Northey E. H., The sulfonamides and allied compounds, N. Y., 1948.

В. А. Засосов.

СУЛЬФАМИНОВАЯ КИСЛОТА (моноамид серной кислоты) H_2NSO_2OH, мол. в. 97,10 — бесцветные негигроскопичные кристаллы без запаха; т. пл. 205°; n_α^{25} 1,553, n_β^{25} 1,563, n_γ^{25} 1,568; умеренно растворима в воде; в 100 *г* воды растворяется С. к. 14,68 *г* (0°), 47,08 *г* (80°); растворима в формамиде, нерастворима в органич. растворителях и конц. H_2SO_4. С. к. — сильная к-та, K_D^{25} $1{,}01 \cdot 10^{-1}$, pH 1%-ного р-ра 1, 18. С. к. устойчива при хранении, однако нагревание до 260° приводит к полному разложению на SO_2, SO_3, N_2, H_2O и др. Водные р-ры С. к. устойчивы при комнатной темп-ре; при более высоких темп-рах наблюдается гидролиз:

$$NH_2SO_3H + H_2O \longrightarrow NH_4OSO_3H$$

Так, 10%-ный р-р С. к. при 80° гидролизуется в течение 8 час. на 43,66%.

Соли С. к. (сульфаматы) хорошо растворимы в воде; в 100 *г* воды растворяется сульфамата натрия: 79,9 *г* (0°), 191,3 *г* (55°). В пром-сти С. к. получают взаимодействием эквимолекулярных количеств SO_3, мочевины и H_2SO_4:

$$NH_2CONH_2 \xrightarrow{SO_3} [HSO_3NHCONH_2] \xrightarrow{H_2SO_4} 2NH_2SO_2OH + CO_2$$

С. к. может быть также приготовлена др. способами (из хлорсульфоновой к-ты и мочевины, из SO_2 и NH_2OH и др.). Наиболее важная соль С. к. $NH_4OSO_2NH_2$ может быть получена непосредственно из NH_3 и пиридинсульфотриоксида (в присутствии третичного амина). Хлором, бромом и хлоратами С. к. окисляется до H_2SO_4 и азота, с хлорноватистой к-той образует неустойчивые N-хлоропроизводные; азотной

к-той разлагается на H_2SO_4, H_2O и N_2O. Важное значение имеет реакция С. к. с HNO_2:

$$NH_2SO_2OH + HNO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O + N_2$$

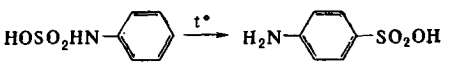
Эта реакция используется для количественного определения С. к. и для разложения избытка HNO_2 в произ-ве азокрасителей. С. к. реагирует также со многими органич. соединениями (спиртами, фенолами и

$$ROH + NH_2SO_2OH \longrightarrow ROSO_2ONH_4$$

др.). Нек-рое значение имеют N-алкил- и особенно N-арилзамещенные С. к. Последние являются промежуточными продуктами при получении аминосульфокислот из ароматич. аминов:

$$ArNH_2 + ClSO_2OH \longrightarrow ArNHSO_2OH + HCl$$

Изомеризация N-арилсульфаминовых к-т приводит к парааминосульфокислотам:



С. к. применяют в аналитич. химии как стандарт ацидиметрии и для определения нитрит-ионов; соли С. к. широко используют как огнезащитные и смягчающие пропитки для бумаги и текстильных изделий.

Лит.: Kirk, v. 13, N. Y., 1954, p. 285—93; Chem. Revs, 1940, 26, № 1, 49—94. *В. Н. Фросин.*

СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА (*п*-аминобензолсульфокислота) $H_2N—C_6H_4—SO_3H$, мол. в. 173,18 — бесцветные кристаллы; т. разл. 280—300°; константа диссоциации в воде $K = 6{,}05 \cdot 10^{-5}$ (25°). Из водного р-ра выкристаллизовываются при 0—21° двуводный гидрат, при 21—40° — моногидрат, при 40° и более высокой темп-ре — безводная С. к. Растворимость безводной С. к. в воде при разных температурах (*г*/100 *г*):

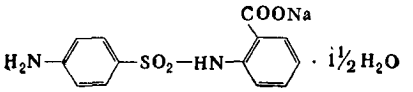
Темп-ра, °С	10,	20,	30,	40,	100
Растворимость *г*/100 *г* H_2O	0,8;	1,0;	1,45;	1,99;	6,6

С. к. является внутренней солью, в к-рой аминогруппа нейтрализована остатком сульфокислоты, поэтому С. к. не образует солей с минеральными к-тами, но ее сульфогруппа может быть нейтрализована щелочами. При диазотировании С. к. превращается в диазобензолсульфокислоту $O_3S—C_6H_4—\overset{+}{N}_2$, широко применяющуюся в пром-сти синтетич. красителей. В пром-сти С. к. получают нагреванием до 180—200° анилинсульфата (метод запекания):

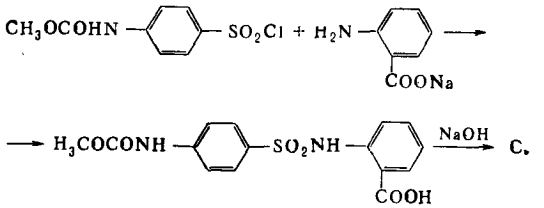
$$H_2SO_4 \cdot NH_2-C_6H_5 \longrightarrow H_2N-C_6H_4-SO_3H + H_2O$$

В лаборатории С. к. применяют для определения нитритов, обнаружения осмия, рутения, церия (IV) и др. *Э. Е. Нифантьев.*

СУЛЬФАНТРОЛ [2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-бензоат натрия, гидрат] $C_{13}H_{11}O_4N_2SNa \cdot 1^1/_2H_2O$, мол. вес 341,33 — мелкокристаллич. порошок, растворим



в воде, трудно растворим в спирте. При прибавлении к р-ру С. в H_2O водного р-ра $CuSO_4$ выпадает осадок светло-зеленого цвета, к-рый быстро переходит в голубовато-зеленый. Количественное определение С. см. *Стрептоцид*. С. получают действием фенилуретилансульфохлорида на натриевую соль антраниловой к-ты:



С. применяют для лечения инфекционных заболеваний у с.-х. животных.

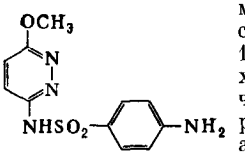
Лит. см. при ст. *Стрептоцид*. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФАНЫ (полисероводороды) — продукты соединения серы и водорода общей ф-лы H_2S_n. В индивидуальном состоянии выделены С. до H_2S_8. С.— желтые маслянистые сильнопреломляющие жидкости с резким запахом. Сравнительно устойчивы в кислой среде, в других условиях разлагаются по сложному механизму с выделением серы. Разложение ускоряется под действием воды, спирта, окислительных агентов, воздуха, света и тепла. Растворимы во всех отношениях в бензоле, эфире, хлороформе и сероуглероде. Физич. свойства С. приведены в таблице.

Соединение	d^{20}	n_D	Т. пл., °С	Т. кип., °С
H_2S_2	1,334	1,631	—89,8	ок. 71
H_2S_3	1,499	1,729	ок. —52	69 (20 *мм рт. ст.*)
H_2S_4	1,582	1,791	—	—
H_2S_5	1,644	1,836	ок. —50	—
H_2S_6	1,688	1,867	—	—
H_2S_7	1,721	1,893	—	—
H_2S_8	1,747	1,912	—	—

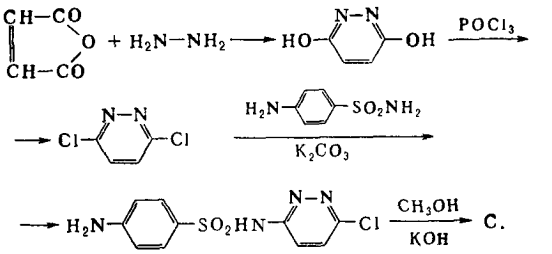
Смесь С. получают действием кислот на р-р полисульфида аммония или натрия, а также прямым синтезом из элементов, действием H_2S на серу, катодным восстановлением серы, электролизом р-ра Na_2S в определенных условиях. Плотность смеси С. при комнатной темп-ре 1,625—1,697; т. пл. ок.—75°, т. кип. 78°. Индивидуальные С. получают отгонкой под вакуумом из смеси С. или действием кислоты на соответствующий полисульфид щелочного или щелочноземельного металла. *Ю. И. Романьков.*

СУЛЬФАПИРИДАЗИН (кинекс, ледеркин, мидицел, 3-метокси-6-сульфаниламидопиридазин) $C_{11}H_{12}N_4O_3S$, мол. в. 280,32 — бесцветные кристаллы горького вкуса; т. пл. 180—183°; трудно растворим в холодной воде, легче — в горячей (1 : 70), легко растворим в разб. к-тах, щелочах, спирте и ацетоне.



При прибавлении к С., растворенному в разб. NaOH, р-ра $CuSO_4$ выпадает желто-зеленый осадок. При нагревании С. в пробирке обнаруживается запах H_2S. Количественно С. определяют титрованием в соляной к-те р-ром нитрита натрия.

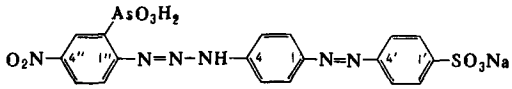
Получение С.:



С. относится к *сульфамидным препаратам* продолжительного действия (задерживается в организме в 3—4 раза дольше, чем, напр., норсульфазол, сульфазин, сульфадимезин, благодаря чему лечебные дозы С. в 3 раза меньше, чем др. сульфамидных препаратов). Применяют С. при различных инфекционных заболеваниях (см. *Сульфазин*); хорошие результаты получены при лечении С. трахомы и инфицированных ран.

Лит.: Clark J. H. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4; Druey J., Meier K., Eichenberger K., Helv. chim. acta, 1954, 37, № 1; Brzozowski Z. [i dr.], Acta polon. pharmac., 1960, 17, № 5. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФАРСАЗЕН (плюмбон ИРЕА, 4″-нитробензол-1″, 4-диазоамино-1, 4′-азобензол-2″-арсоно-1′-сульфокислота (натриевая соль)



$C_{18}H_{14}O_8SN_6AsNa$, мол. в. 572,32 — красно-коричневый порошок, растворимый в воде и в р-рах щелочей; плохо растворим в спиртах, нерастворим в неполярных органич. растворителях. В 1 н. р-ре едкого натра реактив сине-фиолетового цвета, в 0,05 *М* растворе буро-желтого; минеральными к-тами реактив разрушается. С. образует окрашенные соединения со свинцом в слабощелочной среде, не содержащей CO_2 (окраска максимально изменяется от оранжевой до красной в зависимости от содержания свинца, pH 7—10). Чувствительность 0,5 *мкг* Pb в 5 *мл* раствора. С. образует окрашенные соединения также с Zn, Cd, Cu, Co, Ni, Mn, La, U. Применяют С. для фотометрич. определения свинца, а также — как металлоиндикатор при комплексонометрич. определении свинца и других элементов (Zn, Cd); для определения свинца в водах.

Лит.: Химические реактивы и препараты, вып. 3, М., 1961; Лукин А. М., Петрова Г. С., Ж. аналитич. химии, 1960, 15, вып. 3, 295. *И. П. Ефимов.*

СУЛЬФАТНЫЙ ЩЕЛОК (черный щелок) — отработанный варочный щелок, объединенный с фильтратом от промывки *целлюлозы*. При варке целлюлозы по сульфатному способу растительное сырье обрабатывают при 160—185° варочным щелоком, содержащим едкий натр и сернистый натрий. С. щ. содержит 12—18% сухих веществ, состоящих из органич. (65—70%) и минеральной (30—35%) частей. Количество органич. и минерального остатков в щелоке зависит от степени провара целлюлозы и расхода активной щелочи на варку. Органич. часть сухого щелока содержит 30—35% щелочного лигнина, 30—35% продуктов разрушения углеводов (оксикислот и др.), а также уксусную и муравьиную к-ты, смоляные и жирные к-ты, нейтральные смолы и др. органич. вещества, перешедшие в р-р из древесины в процессе варки целлюлозы. При использовании лиственной древесины органич. остаток черного щелока содержит несколько меньше щелочного лигнина и больше летучих органич. к-т, чем при применении хвойной древесины. Кроме того, в этом случае в щелоке отсутствуют смоляные к-ты. Минеральный остаток С. щ. содержит химически связанную с органич. веществом щелока натронную щелочь (ок. 20—25% от сухого остатка щелока — в пересчете на NaOH), карбонат натрия (7—10% от веса сухого остатка), сульфат натрия (3—5%), сульфид натрия (1—3%), свободный едкий натр (1—2%). Сухой остаток щелока содержит 40—45% C, 3—5% H и 2—4% органич. серы.

Неупаренный С. щ. имеет (в зависимости от условий варки и содержания в варочном щелоке минеральных веществ) плотн. 1,05—1,10 *г/см*³ (15°), вязкость (по вискозиметру Оствальда) 1,52 *спуаз* (20° и плотн. 1,069), т. кип. 101° (760 *мм рт.ст.* и содержание 13,5% сухих веществ), уд. теплоемкость 0,88 *кал/г·град* (15,8% сухих веществ).

Наиболее изученной составной частью С. щ. является щелочной лигнин, количество к-рого в щелоке составляет 30—35%. Щелочной лигнин — продукт растворения лигнина древесины, представляет собой смесь ароматич. веществ с различным мол. весом и размером частиц. Ок. 70—80% щелочного лигнина находится в щелоке в коллоидно-растворенном состоянии; при подкислении р-ра образуется рыхлый осадок светло-желтого или темно-коричневого цвета. Остальные 20—30% составляют т. наз. растворимый лигнин, частицы к-рого имеют меньший размер и не осаждаются при изменении pH р-ра. В щелочном лигнине содержится 63—67% углерода, 5,1—6,3% водорода. Кроме щелочного лигнина, в С. щ. содержится: смесь различных оксикислот с числом атомов углерода от 2 до 6, молочная, метасахариновая, парасахариновая и нек-рые др. к-ты, а также натриевые соли смоляных и жирных к-т.

С. щ., образующийся при варке целлюлозы, фильтруют для удаления из него волокна, окисляют (для уменьшения потерь серы при выпарке, а также для лучшей регенерации серы), упаривают в вакуумвыпарных установках до 55—65% содержания сухих веществ и затем сжигают в содорегенерационных котлах с целью регенерации NaOH, Na_2S, применяемых для варки целлюлозы, а также для утилизации тепла, выделяющегося при сжигании С. щ. Перед упариванием из С. щ. выделяют отстаиванием *мыло сульфатное*, к-рое перерабатывают на *талловое масло*. Щелочной сульфатный лигнин используют в пром-сти пластич. масс в качестве частичного заменителя кристаллич. фенола при получении новолачных смол и пресс-порошков на их основе, а также для изготовления клеевых смол. Щелочной лигнин нашел применение как наполнитель (вместо сажи) в произ-ве различных сортов резины. Разработаны методы получения из щелочного лигнина дубителей, ванилина, диметилсульфида и др. веществ.

Лит.: Непенин Ю. Н., Технология целлюлозы, т. 2, Производство сульфатной целлюлозы, М.—Л., 1963; Волков А. Д., Григорьев Г. П., Физические свойства щелоков целлюлозного производства, М., 1963; Богомолов Б. Д., Соколова А. А., Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства, М., 1962. *А. И. Бобров.*

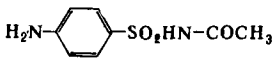
СУЛЬФАТЫ — соли серной к-ты H_2SO_4. Последняя образует два ряда солей — средние, или нормальные, С. (с анионом SO_4^{2-}) и кислые, или бисульфаты (с анионом HSO_4^-). Нормальные С.— в основном бесцветные, легко кристаллизующиеся и легко растворимые в воде вещества; труднорастворимы из практически важных солей $PbSO_4$, $CaSO_4$ и др., практически нерастворим $BaSO_4$. С., содержащие кристаллизационную воду, иногда наз. купоросами, таковы медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.; при нагревании купоросы теряют кристаллизационную воду. По отношению к нагреванию нормальные С. можно подразделить на две группы: соли одной группы (Na_2SO_4, K_2SO_4, $BaSO_4$ и др.) не разлагаются при 1000°, соли другой [$(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$ и др.] при более низких темп-рах распадаются на окись металла и SO_3. Большинство нормальных С. находит широкое промышленное применение. Напр., *аммония сульфат* применяется как азотное удобрение; *натрия сульфат* — в стекольной, бумажной, мыловаренной промышленности; медный купорос (см. *Меди сульфат*) — средство для борьбы с вредителями с. х-ва; железный купорос (см. *Железа сульфаты*) применяется в текстильной промышленности для приготовления минеральных красок и др.

Бисульфаты в твердом состоянии выделены лишь для немногих наиболее активных металлов (Na, K и др.). Бисульфиты нек-рых металлов [напр., $Pb(HSO_4)$] лучше растворимы, чем нормальные С. тех же металлов ($PbSO_4$). При плавлении $KHSO_4$ и $NaHSO_4$ теряют воду, превращаясь в пиросульфаты, напр. $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$; последние при дальнейшем нагревании выделяют серный ангидрид. Эта

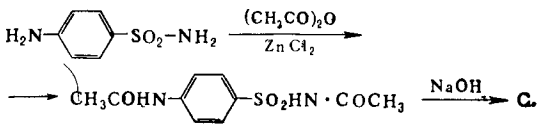
реакция применяется для перевода в растворимые соединения веществ, нерастворимых в кислотах, напр. прокаленных окислов алюминия, хрома и железа, превращающихся при сплавлении с бисульфатами или пиросульфатами в растворимые С.: $Al_2O_3+3K_2S_2O_7=Al_2(SO_4)_3+3K_2SO_4$. С. наз. также эфиры серной кислоты (см. *Эфиры сложные*).

А. Н. Голованева, И. С. Львова.

СУЛЬФАЦИЛ (альбуцид, суламид, *п*-аминобензолсульфацетамид) $C_8H_{10}O_3N_2S$, мол. в. 213,26 — белый кристаллич. порошок без запаха; т. пл. 178—181°, растворим в 200 вес. ч. холодной воды (значительно легче в горячей), растворим в спирте, в р-рах едких щелочей и минеральных к-т.



При растворении С. в разб. HCl, прибавлении 0,1 н. р-ра $NaNO_2$ и смешении с щелочным р-ром β-нафтола появляется вишнево-красное окрашивание; количественное определение С. см. *Стрептоцид*. С. получают след. образом:



В медицине С. применяют обычно в виде хорошо растворимого в воде натриевого производного С.

С. обладает лечебным действием при стрептококковых, гонококковых, пневмококковых, стафилококковых и др. инфекциях; применяют для лечения инфицированных ран и инфекций, вызванных кишечной палочкой. Особенно хорошие результаты получают при лечении гнойных язв роговой оболочки, при гонорейных заболеваниях глаз, при конъюнктивитах и др.

Лит. см. при ст. *Стрептоцид*. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФГИДРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ — функциональные HS-группы органич. соединений. Наиболее важными химич. свойствами С. г. являются: относительная легкость их окисления с образованием дисульфидной —S—S-связи; образование тиоэфиров при взаимодействии С. г. с карбоновыми к-тами и с их производными (галогенангидридами, ангидридами); алкилирование С. г. электрофильными реагентами (α-галогенокетоны, непредельные соединения с поляризованными двойными связями, напр. N-этилимид малеиновой к-ты); взаимодействие с альдегидами и кетонами с образованием полумеркапталей и полумеркаптолей; взаимодействие с ионами тяжелых металлов с образованием трудно растворимых слабодиссоциирующих меркаптидов типа RSMe (см. *Меркаптаны*). С. г. слабо ионизированы, их p*K* в различных соединениях имеют величину 8—10; они, по-видимому, способны образовывать *водородную связь* с электроотрицательными группировками, однако гораздо более слабую, чем, напр., гидроксильные группы.

С. г. играют важную роль в биохимич. процессах. С. г. таких низкомолекулярных соединений, как *кофермент А*, *глютатион*, *липоевая кислота*, способны образовывать тиоэфиры и участвовать в ферментативных реакциях переноса ацильных остатков. С. г. белков принадлежат остаткам цистеина; они принимают участие в создании вторичной и третичной структур белков за счет взаимодействия с другими функциональными группами полипептидной цепи: жесткое сшивание отдельных цепей (напр., в инсулине) или участков одной цепи (напр., в трипсине, химотрипсине и др. ферментах) путем образования дисульфидных мостиков; образование водородных связей и координационных связей с участием металлов и т. п. С. г., участвуя в создании разнообразных химич. связей в молекуле белка, играют существенную роль в создании и поддержании нативной структуры белков, к-рая определяет их специфич. функциональные свойства.

Известно более 100 ферментов, активность к-рых определяется наличием в их структуре С. г. Хотя механизм участия С. г. в каталитич. реакциях выяснен не во всех случаях, однако установлено, что блокирование С. г. любым способом (окисление, алкилирование и т. д.) приводит к снижению или полной потере ферментативной активности. С. г. ферментов участвуют в образовании комплексов с субстратами, коферментами и каталитически активными ионами металлов.

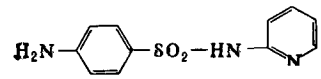
Условно в белках различают 3 типа С. г.: легко реагирующие (дают реакцию с нитропруссидом, окисляются феррицианидом, порфириндином, алкилируются иодацетамидом); вяло реагирующие (не дают нитропруссидной реакции, окисляются иодом, *о*-иодозобензоатом, дают меркаптиды с *п*-хлормеркурибензоатом); «замаскированные» С. г., к-рые удается обнаружить в белках с помощью различных реакций лишь после денатурации белков.

Количественное определение С. г. в белках и меркаптанах производят амперометрич. титрованием р-рами $AgNO_3$ и $HgCl_2$, а также спектрофотометрич. титрованием р-ром *п*-хлормеркурбензоата.

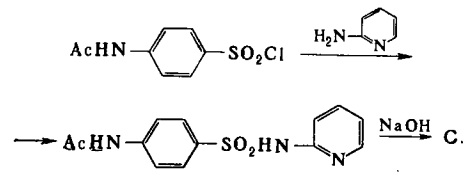
Лит.: Торчинский Ю. М., Усп. соврем. биологии, 1961, 51, вып. 3, 261; 1963, 55, вып. 2, 161; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 1, N. Y., 1959, p. 511; Advances in protein chemystry, v. 14, N. Y.—L., 1959, p. 255.

Ю. М. Торчинский.

СУЛЬФИДИН [2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-пиридин] $C_{11}H_{11}O_2N_3S$, мол. в. 249,28 — белый или слегка желтоватый кристаллич. порошок, без запаха; мало растворим в воде, хорошо — в разб. к-тах и щелочах, трудно — в спирте, нерастворим в эфире и бензоле. Для качественного определения С. растворяют в разб. HCl, прибавляют р-р $NaNO_2$ и р-р β-нафтола в разб. р-ре NaOH; появляется темно-красное окрашивание. Для количественного определения С. растворяют в ацетоне и титруют 0,1 н. NaOH в присутствии тимолфталеина как индикатора до голубого окрашивания.



С. получают взаимодействием *п*-ациламинобензолсульфохлорида с 2-аминопиридином в среде пиридина:



С.— один из первых сульфамидных препаратов, введенных в медицинскую практику в СССР; активен по отношению к пневмококкам, стрептококкам, стафилококкам и др. микроорганизмам. Особое значение имел при лечении крупозного воспаления легких; благодаря С. смертность при этом заболевании была сведена к минимуму. В последние годы мало употребляется из-за токсич. свойств.

Лит. см. при ст. *Стрептоцид*. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФИДЫ — соединения серы с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами, а также с неметаллами, более электроположительными, чем сера (B, Si, Ge, P, As). С. могут рассматриваться как соли сероводородной к-ты H_2S, к-рая вследствие своей двухосновности дает две группы С.— нормальные или двузамещенные, Me_2S, и кислые, или гидросуль-

фиды, MeHS (где Me — одновалентный металл). Кроме того, ряд элементов образует с серой полисульфиды Me_2S_x, являющиеся солями полисернистого водорода H_2S_x (см. *Сернистый водород* и *Сульфаны*). С. могут быть по типу химич. связи и физико-химич. свойствам подразделены на следующие 4 группы: С. сильно электроположительных элементов, имеющих валентные *s*-электроны (щелочных, щелочноземельных и металлов подгрупп меди и цинка), С. переходных металлов с достраивающейся *d*-электронной оболочкой и валентными *sd*-электронами (элементов IIIб-VIIбподгрупп и VIII группы периодич. системы), С. элементов с достраивающейся *f*-электронной оболочкой (лантанидов и актинидов) и С. элементов, имеющих валентные *sp*-электроны (с высокой электроотрицательностью).

Для получения С. используются многие методы: 1) непосредственное взаимодействие металлов с серой ($2K+S = K_2S$; $Fe+S = FeS$) — в зависимости от сродства к сере — либо при обычной темп-ре (напр., С. щелочных металлов), либо при нагревании (С. переходных металлов); 2) восстановление окислов серой ($2CdO+3S = 2CdS+SO_2$ при 280—425°), сероводородом ($La_2O_3+3H_2S = La_2S_3+3H_2O$ при 1000—1200°), сероуглеродом ($TiO_2+CS_2 = TiS_2+CO_2$ при 800°); 3) восстановление сульфатов при нагревании с углем ($Na_2SO_4+4C = Na_2S+4CO$ при 1000°), водородом ($Li_2SO_4+4H_2 = Li_2S+4H_2O$); 4) взаимодействие элементов с сероводородом ($2Ga+3H_2S = Ga_2S_3+3H_2$ при 800—1250°); 5) взаимодействие солей с сероводородом ($TiCl_4+2H_2S = TiS_2+4HCl$ при 600—1000°); 6) действие сероводорода на гидроокиси через стадию образования кислых С. ($NaOH+H_2S = NaHS+H_2O$; $NaHS+NaOH=Na_2S+H_2O$); 7) осаждение сероводородом из кислых р-ров (С. As, Sb, Sn, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd) и из р-ров сернистым аммонием (С. Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Al); 8) термич. разложение высших С., с образованием низших по содержанию серы С., а также взаимодействие между высшими С. и окислами, иногда в присутствии восстановителей. Используются также (гл. обр. для получения полисульфидов) сплавление нормальных С. с серой, непосредственное взаимодействие металлов с серой в р-рах жидкого аммиака (напр., при получении полисульфидов щелочных металлов), взаимодействие между гидросульфидами и серой (напр., $2LiHS+S=Li_2S_2+H_2S$).

С. сильно электроположительных элементов, имеющих валентные *s*-электроны. С. этой группы имеют смешанную ионно-ковалентную химич. связь — ковалентную между атомами серы и ионную между атомами металлов и серы. С понижением ионизационного потенциала металлов этой группы увеличивается возможность реализации способности атомов серы к образованию друг с другом ковалентно связанных группировок и соответственно — способность металлов образовывать большое число полисульфидных фаз. Особенно склонны к образованию полисульфидов металлы с невысокими первыми ионизационными потенциалами (от 3 до 7 *эв*) — все щелочные металлы, а также Ca, Sr и Ba. Так, натрий образует С.: Na_2S, Na_4S_2, Na_2S_2, Na_4S_5, Na_2S_3, Na_4S_7, Na_2S_4, Na_4S_9, Na_2S_5; так же многочисленны С., образуемые K, Rb, Cs, меньшее число С. образуют Li, Ca, Sr, Ba, имеющие в указанных пределах сравнительно более высокие ионизационные потенциалы. Сильная поляризация атомов S и особенно группировок этих атомов вызывает полупроводниковые свойства С. этой группы, пока мало изученные для С. щелочных и некоторых щелочноземельных металлов и хорошо установленные для С. Zn, Cd, Hg, Be, Mg, являющихся типичными *полупроводниками* класса $A^{II}B^{VI}$ с довольно широкими запрещенными зонами, напр. 3,5—3,7 *эв* для ZnS, 2,3—2,5 *эв* для CdS, и алмазоподобными кристаллич. структурами типа сфалерита (кубич.) и вюртцита (гексаг.).

С. металлов этой группы, особенно щелочных и щелочноземельных, образуются из элементов с большим выделением тепла, причем количество тепла на атом серы уменьшается с увеличением ее относительного содержания в С.; оно составляет, напр. (*ккал*), для Na_2S 88,5; Na_2S_2 48; Na_2S_4 24,9. Параллельно уменьшаются темп-ры плавления (с 919° для Na_2S до 185° для Na_2S_5, с 835° для K_2S до 183° для K_2S_6), а также термич. и химич. стойкость С. У С. щелочноземельных металлов с примесями солей тяжелых металлов после сильного прокаливания в присутствии плавней (CaF_2, NaCl, Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$) и освещения наблюдается свойство длительного послесвечения или люминесценции, т. е. эти С. являются т. н. люминофорами или фосфорами. Свойствами термо- и электролюминесценции обладают С. цинка, кадмия и их смешанные кристаллы, обычно активированные примесями тяжелых металлов (Ag, Cu, Mn, Fe, Co, Ni и т. п.). Известные физич. свойства нек-рых С. этой группы приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства некоторых сульфидов металлов с валентными *s*-электронами

Сульфид	Кристаллич. структура	Плотность, *г/см³*	Т. пл., °C	Теплота образования, $-\Delta H^\circ_{298}$, *ккал/моль*
Li_2S	Кубич. г. ц.* (тип CaF_2)	1,63	~950	100,0
Na_2S	» »	1,856	919	88,5
K_2S	» »	1,805	835	92,0
Rb_2S_2	» »	2,79	450	—
Cu_2S	Гексаг. (Cu_2S)	5,6	1130	19,0
CuS	Гексаг. (CuS)	4,6	220, разлаг.	11,6
Ag_2S	Кубич. г. ц. (Cu_2O)	7,2	842	7,5
ZnS	Кубич. г. ц. (сфалерит)	4,102	1020	48,5
ZnS	Гексаг. (вюртцит)	4,087	1900**	45,3
CdS	» »	4,82	1475	34,5
HgS	Кубич. г. ц. (сфалерит)	7,93	1750**	13,9
BeS	Кубич. г. ц. (сфалерит)	2,36	—	56,1
MgS	Кубич. г. ц. (NaCl)	2,79	—	84,2
CaS	» »	2,18	~2400	114,3
SrS	» »	3,70	—	113,0
BaS	» »	4,25	>1200	111,0

* г. ц. — гранецентрированная. ** Под давлением.

С. щелочных металлов в очень чистом состоянии бесцветны, полисульфиды имеют окраску от желтоватой до оранжевой; примеси полисульфидов придают окраску и технич. нормальным С. Эти С. удовлетворительно растворимы в воде (напр., растворимость Na_2S составляет при 18° 18,06 *г* на 100 *г* воды), кристаллизуются из водных р-ров в форме кристаллогидратов ($Na_2S\cdot 9H_2O$, $K_2S\cdot 5H_2O$ и др.). Окисляются кислородом воздуха и кислородсодержащими соединениями ($HClO_3$, PbO_2, P_2O_5, H_2O_2) с образованием сульфатов ($Li_2S+2O_2 = Li_2SO_4$). С хлором, бромом, иодом образуют соответственные галогениды (особенно активно реагируют с хлором), с углем взаимодействуют с образованием карбидов. Легко разлагаются HCl, HNO_3 и разб. H_2SO_4 на холоду, медленнее — конц. H_2SO_4. Полисульфиды менее стойки в химич. отношении, чем нормальные С.; при нагревании легко разлагаются с образованием нормальных С.

С. щелочноземельных металлов несколько более стойки химически, чем С. щелочных, в воде растворяются с трудом, во влажном воздухе разлагаются с выделением H_2S, при нагревании в сухом воздухе

образуют окислы и SO_2, а в кислороде окисляются с образованием сульфатов. К С. щелочных металлов должен быть отнесен также гидросульфид аммония, образующийся при насыщении сероводородом разб. водного р-ра аммиака: $NH_3+H_2S = NH_4HS$. При добавлении к гидросульфиду эквимолярного количества аммиака, к-рый уже не связан с ним химически, образуется т. наз. сернистый аммоний, широко используемый в лабораторной и аналитич. практике. Нормальный С. аммония $(NH_4)_2S$ существует только при низких темп-рах и отсутствии воды.

С. переходных металлов с достраивающейся *d*-электронной оболочкой. С этой группой переходных металлов сера образует ряд С.: Me_2S, MeS, Me_3S_4, Me_2S_3, MeS_2, MeS_3, многие из к-рых обладают областями гомогенности, т. е. являются соединениями переменного состава. По мере возрастания содержания серы в С. (отношения S/Me) усложняется их кристаллич. структура, особенно — структурные элементы из атомов серы, соединенных ковалентными связями. При малых отношениях S/Me связь между атомами металлов и серы носит преимущественно металлич. характер и осуществляется коллективизированными электронами, при увеличении этого отношения возрастает доля ковалентных связей между атомами серы в тем большей степени, чем более достроена *d*-оболочка атома переходного металла и, следовательно, меньше ее способность акцептировать электроны; одновременно усиливается поляризация комплексов из атомов серы, что соответствует появлению полупроводниковых свойств. В связи с этим физич. свойства С. изменяются от металлических (для низших С. переходных металлов со слабо достроенной, сильно акцептирующей *d*-оболочкой, напр., Ti_2S, TiS, ZrS, HfS) до полупроводниковых (для высших С. переходных металлов, напр., TiS_2, TiS_3) и особенно металлов с высокой степенью достроенности *d*-оболочек (напр., Cr_2S_3, MoS_2). Параллельно, с увеличением отношения S/Me снижается твердость С. переходных металлов, напр. от 500—600 *кГ/мм²* для TiS до 30—40 *кГ/мм²* для MoS_2, увеличивается термоэдс (для тех же соединений соответственно от +3,4 до +120 *мкв/град*) и на порядок снижается теплопроводность. В табл. 2 приведены нек-рые физич. свойства С. этой группы.

Таблица 2. Физические свойства некоторых С. переходных металлов

Сульфиды	Кристаллич. структура	Плотн., *г/см³*	Т. пл., °С	Теплота образования, $-\Delta H^\circ_{298}$, *ккал/моль*	Уд. электросопротивление, *ом·см*	Теплопроводность, *ккал/см·сек·град*
Ti_2S	Гексаг.	—	—	—	0,003	—
TiS	Гексаг. (NiAS)	4,46	~2000	52,0	0,0004	0,0115
Ti_2S_3	Гексаг.	3,52	—	—	0,0016	0,0039
TiS_2	Тригон.	3,22	—	80.0	0,008	—
TiS_3	Монокл.	3,22	—	~76	6,0	—
ZrS	Гексаг. (NiAS)	—	—	—	0,006	—
Zr_2S_3	Кубич.	—	—	—	0,08	—
ZrS_2	Тригон.	—	1550	—	10,0	—
ZrS_3	Монокл.	3,71	—	—	200,0	—
Nb_2S_3	Ромбоэдр.	5,14	—	—	0,005	0,0189
Cr_2S_3	»	—	—	110,0	10	0,0058
MoS_2	»	4,8	1185	56,0	0,062	0,0049
FeS	Гексаг. (NiAS)	4,794	1190	22,9	0,0013	0,0025
FeS_2	Кубич. (пирит)	4,87	697 (разлаг.)	41,5	0,0023	—

Для переходных металлов известны также устойчивые оксисульфиды MeOS. Химич. устойчивость низших С. переходных металлов относительно высока и снижается по мере перехода к С. с большими содержаниями серы. В воде С. этой группы практически нерастворимы. С разб. минеральными к-тами на холоду взаимодействуют медленно или вообще ими не разлагаются. Особенно сильно взаимодействуют с горячими крепкими HCl и H_2SO_4, меньше с HNO_3, быстро разлагаются бромной водой, царской водкой. Кислородом воздуха окисляются до соответствующих окислов.

С. лантанидов и актинидов. Лантаниды и актиниды образуют с серой С., отвечающие формулам: MeS, Me_5S_7, Me_3S_4, Me_2S_3, MeS_2, а также близкие к ним по свойствам, строению и типам химич. связи оксисульфиды Me_2O_2S и MeOS (последние более характерны для актинидов). Наиболее важными в практич. отношении являются С. составов MeS и Me_2S_3, они же наиболее изучены. Фазы MeS имеют кубич. структуру типа NaCl, фазы Me_2S_3 — также кубич. структуру, но типа Th_3P_4 с дефектной решеткой, в металлич. каркасе к-рой имеются пустые места (каждый девятый узел решетки остается свободным). Фазы Me_2S_3 склонны к полиморфным превращениям. Для С. MeS характерна металлич. связь между атомами металла и серы, вследствие чего эти С. имеют металлич. характер электропроводности, умеренные коэфф. термоэдс, относительно высокие значения коэфф. термич. расширения, высокие темп-ры плавления и твердость; напротив, фазы Me_2S_3 являются полупроводниками с ионно-ковалентным типом связей и обладают высокими значениями термоэдс, более низкой, чем у фаз MeS, теплопроводностью, высоким электросопротивлением, относительно широкими запрещенными зонами. Магнитные моменты Me_2S_3 близки к магнитным моментам 3-зарядных ионов лантанидов, что подчеркивает наличие в этих С. значительной компоненты ионной связи между атомами металлов и серы. В табл. 3 приведены нек-рые свойства С. лантанидов и актинидов.

При нормальной темп-ре С. и оксисульфиды этой группы, как правило, устойчивы в сухом воздухе, а во влажном нек-рые С. медленно гидролизуются с выделением сероводорода. При нагревании на воздухе до 200—300° они начинают окисляться, образуя основные сульфаты и окислы металлов. В азоте, водороде и CO_2 указанные С. устойчивы даже при высоких темп-рах. La_2S_3, LaS, CeS, Ce_3S_4, Ce_2S_3, Nd_2S_3 в воде не растворяются. При действии минеральных и уксусной к-т С. разлагаются с выделением H_2S и H_2. Наиболее устойчивы к действию кислот фазы Me_3S_4. Оксисульфиды разлагаются кислотами гораздо труднее, чем С. Важными свойствами этих С. является их высокая химич. стойкость по отношению ко многим расплавленным металлам, сплавам и солям при высоких темп-рах.

С. элементов, имеющих валентные *sp*-электроны. Эти С. образуются всеми элементами, имеющими внешние *sp*-электроны, в т. ч. «полуметаллами» и неметаллами. Они могут быть также названы ковалентными по преимущественному типу связи в этих соединениях. Число и химич. прочность С. этих элементов определяются типом *sp*-электронной конфигурации изолированных атомов, способностью *s*-электронов к $s \to p$-переходам, энергетич. уровнем *sp*-электронов, а также возможностью образования в соединениях с серой стабильных электронных конфигураций. С понижением энергетич. состояния *sp*-электронов и повышением вероятности $s \to p$-переходов число С. каждого элемента этой группы увеличивается. Наибольшее число С. образуют элементы с электронной конфигурацией s^2p^1 (B, Al, Ga, In, Tl). С. этих элементов имеют также наибольшее число кристаллич. модификаций. Ковалентные С. являются полупро-

Таблица 3. Физические свойства некоторых сульфидов лантанидов и актинидов

Сульфиды	Кристаллич. структура	Плотн., *г/см³*	Т.пл., °С	Теплота образования, $-\Delta H^{\circ}_{298}$, *ккал/моль*	Уд. электросопротивление, *ом·см*	Магнитная восприимчивость, $\times 10^6$
YS	Кубич. г. ц.* (NaCl)	4,51	2060	—	—	100
Y_2S_3	Монокл.	3,87	1600	—	—	83,4
LaS	Кубич. г. ц. (NaCl)	5,75	2200	180	$92\cdot10^{-6}$	281
La_2S_3	Кубич.о.ц.** (Th_3P_4)	4,93	2150	284	$2\cdot10^6$	—27,1
LaS_2	Кубич.	4,83	1650	147	—	—36,3
CeS	Кубич. г. ц. (NaCl)	5,88	2450	117,9	$170\cdot10^{-6}$	2125
Ce_3S_4	Кубич. о. ц. (Th_3P_4)	5,51	2080	421,5	$4\cdot10^{-4}$	2160
Ce_2S_3	» »	5,18	1890	300,5	$1,19\cdot10^6$	2520
CeS_2	Кубич.	4,96	1700	—	—	2286
PrS	Кубич. г. ц. (NaCl)	6,07	2230	—	$240\cdot10^{-6}$	4730
Pr_2S_3	Кубич. о. ц. (Th_3P_4)	5,27	1795	—	$1,1\cdot10^6$	4640
NdS	Кубич. г. ц. (NaCl)	6,24	2200	—	$242\cdot10^{-6}$	4370
Nd_2S_3	Кубич. о. ц. (Th_3P_4)	5,49	2200	286	$0,7\cdot10^6$	4924
ThS	Кубич.	9,56	~2400	120	$7,5\cdot10^2$	диамагн.
Th_2S_3	Ромбич. (Sb_2S_3) . . .	7,87	~2300	306	$2,6\cdot10^5$	» »
Th_4S_7	Гексаг.	7,65	~2000	665	$2,5\cdot10^4$	—
ThS_2	Ромбич. ($PbCl_2$) . .	7,36	1900	170	$2\cdot10^6$	—
US	Кубич. г. ц. (NaCl)	10,87	>2000	—	$2\cdot10^3$	4180
U_2S_3	Ромбич. (Sb_2S_3) . . .	8,78	—	—	$1,2\cdot10^4$	5206
α-US_2	Тетраг.	7,57	—	—	$1,5\cdot10^4$	3137
Np_2S_3	Ромбич. (Sb_2S_3) . . .	8,8	—	—	—	—
Pu_2S_3	Кубич. о. ц. (Th_3P_4)	8,41	—	—	—	—

* г. ц. — гранецентрированная. ** о. ц. — объемноцентрированная.

водниками, большая часть их имеет умеренные темп-ры плавления и невысокие теплоты образования из элементов. Большая часть указанных С. имеет сложные слоистые и каркасные структурные элементы из атомов серы. Нек-рые физич. свойства ковалентных С. приведены в табл. 4.

Таблица 4. Физические свойства некоторых сульфидов элементов с валентными *sp*-электронами

Сульфиды	Кристаллич. структура	Плотн., *г/см³*	Т. пл., °С	Теплота образования, $-\Delta H^{\circ}_{298}$ *ккал/моль*
B_2S_3	—	1,55	~310	57
α-Al_2S_3	Гексаг.	2,32	~1900	121,55
SiS_2	Ромбич.	1,70	1090	39,0
P_4S_3	»	2,11	~172	—
P_4S_{10}	Трикл.	2,03	~514	—
Ga_2S_2	Гексаг.	3,86	970	46,4
Ga_2S_3	»	3,74	1255	136,8
GaS	Ромбич.	4,012	530	25,8
GaS_2	»	2,942	~800	—
As_2S_2	Монокл.	3,5	321	30,0
As_2S_3	»	3,43	310	34,8
In_2S_3	Тетраг.	4,613	—	—
SnS	Кубич.	5,08	880	18,2
Sb_2S_3	Ромбич.	4,5	546	38,2
Tl_2S	Ромбоэдр.	8,0	~450	22,0
PbS	Кубич.	7,5	1110	23,1
Bi_2S_3	Ромбич.	7,4	685 разл.	35,6

В химич. отношении ковалентные С., как правило, неустойчивы, многие из них реагируют с влагой воздуха с выделением H_2S, в воде почти нерастворимы, относительно легко растворяются минеральными к-тами (за исключением GeS_2, нерастворимого в концентрированных растворах сильных минеральных к-т), активно взаимодействуют с газообразным хлором и бромом с образованием хлоридов и бромидов металлов и серы, быстро окисляются кислородом воздуха при нагревании, плохо растворяются в органич. растворителях.

Применение. С. широко распространены в природе, составляя основу минералов руд цветных и редких металлов, что определяет повсеместное использование их в металлургии (см. *Металлические руды*). Большое значение С. тяжелых металлов имеют для основной химич. пром-сти как сырье для получения серной кислоты и ее солей. С. щелочных и щелочноземельных металлов используются в химич. и легкой пром-сти, напр. Na_2S применяется как восстановитель органич. нитросоединений, в частности для приготовления серусодержащих красителей; Na_2S, CaS и BaS используются в кожевенном произ-ве для удаления волосяного покрова с кож; смеси полисульфидов и тиосульфидов калия, известные под названием «серной печени», используются в медицине для лечения кожных заболеваний; полисульфиды Ba и Ca применяются для борьбы с вредителями с.-х. культур. С. щелочноземельных металлов, а также ZnS и CdS служат основой люминофоров, С. меди, кадмия применяются в качестве полупроводников, С. редкоземельных металлов — также в качестве полупроводников при высоких темп-рах, в частности как термоэлектроды высокотемпературных термогенераторов с повышенными значениями кпд. С. бария, редкоземельных металлов и актинидов обладают высокими огнеупорными свойствами (стойки против действия расплавленных металлов и солей, устойчивы к быстрым и резким сменам температур) и начинают применяться для изготовления огнеупорных изделий для прецизионной металлургии. С. цинка и бария являются главными составными частями литопона — белого пигмента, обладающего высокой кроющей способностью и устойчивого против действия H_2S и сульфидов. Нек-рые С., напр. хрома, являются хорошими катализаторами в процессах гидрирования и дегидрирования в органич. синтезе. С. титана, молибдена, тория обладают высокими смазочными (антифрикционными) свойствами, что определяет их использование в подшипниковых сплавах и материалах; иногда сульфидируют поверхность металлич. подшипника, создавая на ней сульфидный слой, служащий сухой смазкой. Полупроводниковые С. переходных металлов применяются при изготовлении фототриодов, чувствительных в инфракрасной области спектра, для создания полупроводников с малой шириной запрещенной зоны, полупроводниковых сопротивлений и выпрямителей. На явлении люминесценции нек-рых С., в частности цинка, основаны сцинтилляционные приборы, необходимые для изучения ядерных реакций. Нек-рые С. применяются для создания стойких коллоидных растворов серы. Дисульфид титана служит в органич. синтезе для производства амида и эфира ортотитановой кислоты. Наличие С. тяжелых металлов в метеоритах представляет интерес для космохимии.

Лит.: Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., М., 1963; Ullmann, 3 Aufl., Bd 15, München.—B., 1964; Алабышев А. Ф. [и др.], Натрий и калий, Л., 1959; Перельман Ф. М., Рубидий и цезий, 2 изд., М., 1960; Остроушко Ю. И. [и др.], Литий, его химия и технология, М., 1960; Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников, Л., 1963; Jellinek F., Arkiv kemi, 1962, 20, № 56, 447—80; Самсонов Г. В., Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами, М., 1964; Самсонов Г. В., Радзиковская С. В., Усп. химии, 1961, 30, вып. 1, 60; Исакова Р. А., Давление пара сульфидов цветных металлов, Алма-Ата, 1963; Френц Г. С., Окисление сульфидов металлов, М., 1964; Коновалов О. М., Полупроводниковые материалы, Харьков, 1963; Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов, Новосибирск, 1964.

Г. В. Самсонов.

СУЛЬФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ — органич. производные сернистой к-ты RS(O)OH. Свободные С. к. жирного ряда мало устойчивы, на воздухе легко окисляются. Соли С. к. (Zn, Ca и др.) вполне устойчивы. Ароматич. С. к. хотя и более стойки, чем жирные, но при хранении постепенно разлагаются. При нагревании С. к. претерпевают диспропорционирование, образуя смесь сульфокислот и тиоэфиров сульфокислот: $3RS(O)OH \rightarrow RSO_2OH + RSO_2SR + H_2O$. С. к. гораздо более слабые к-ты, чем аналогичные сульфокислоты.

Основной способ получения С. к.— восстановление хлорангидридов сульфокислот цинком в кислой среде:

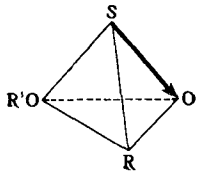
$$RSO_2Cl + H_2 \longrightarrow RSO(OH) + HCl$$

Их можно получить также действием сернистого газа на магнийорганич. соединения:

$$C_6H_5MgBr + SO_2 \longrightarrow C_6H_5SO_2MgBr \longrightarrow C_6H_5SO(OH) + Mg(OH)Br$$

С. к. легко окисляются; при действии H_2O_2, азотной к-ты, перманганата и др. образуются сульфокислоты RSO_2OH; реакция С. к. с галогенами ведет к получению галогенангидридов сульфокислот RSO_2X. Известны производные С. к.— галогенангидриды, эфиры и др.

Эфиры С. к. RS(O)OR, подобно несимметрич. *сульфоксидам*, могут быть разделены на оптич. антиподы, поэтому им приписывают пирамидальную структуру (см. рис.) с семиполярной связью между атомами S и O. Оптич. активность эфиров С. к. объясняют тем, что в них атом серы связан с тремя различными группами, а неподеленная пара электронов атома серы играет роль четвертого заместителя. Своеобразной солью С. к., применяемой в качестве восстановителя при крашении, является *ронгалит* $HOCH_2S(O)ONa$.



Я. Ф. Комиссаров.

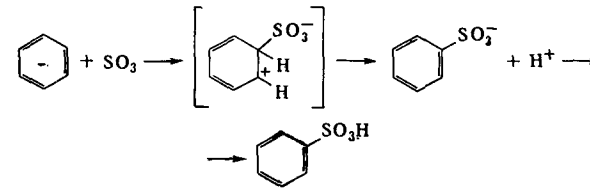
СУЛЬФИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — введение сульфогруппы ($-SO_3H$) в органич. соединения с образованием связи S—C; может быть осуществлено прямым и косвенным путем. К прямому сульфированию относится: замещение водорода в ароматич. или алифатич. соединениях сульфогруппой; присоединение сульфогрупп по кратной связи олефинов. К косвенному сульфированию относится замена сульфогруппой других атомов или атомных групп. Прямое сульфирование чаще всего проводят серным ангидридом, а также его комплексами (диоксансульфотриоксидом, пиридинсульфотриоксидом) и гидратами различного состава (серной к-ты и олеума); реже используют хлористый сульфурил, хлорсульфоновую к-ту и сернистый газ в присутствии окислителя (кислород, хлор). Наиболее легко сульфируются полициклич. ароматич. углеводороды (антрацен, фенантрен и др.), труднее — нафталин и еще труднее — бензол.

Сульфирование серной к-той — обратимый процесс:

$$Ar-H + H_2SO_4 \rightleftarrows ArSO_3H + H_2O$$

Поэтому обычно применяют большой избыток серной к-ты или используют олеум с таким содержанием серного ангидрида, к-рый достаточен для связывания выделяющейся воды. При повышении темп-ры на 10° сульфирование ускоряется в 2—2,5 раза. Темп-ра влияет и на соотношение изомерных продуктов сульфирования. При сульфировании соединений с заместителями 1-го рода повышение темп-ры способствует увеличению выхода *п*-изомера. Так, при 0° из толуола образуются *о*- и *п*-толуолсульфокислоты примерно в равных количествах, а при 100°—79% *п*-изомера и только 13% *о*-изомера. Сульфирование фенола на холоду приводит преим. к *о*-фенолсульфокислоте, а при 100° почти только к *п*-изомеру. Образовавшаяся на холоду *о*-фенолсульфокислота при нагревании до 100° превращается в *п*-изомер. Сульфирование нафталина при 35—40° приводит гл. обр. к α-нафталинсульфокислоте, а при 160° — к β-изомеру.

В нек-рых случаях место вступления сульфогруппы зависит от катализатора: при сульфировании антрахинона без катализатора образуется гл. обр. β-антрахинонсульфокислота, а в присутствии солей ртути —α-антрахинонсульфокислота. Сульфирование ароматических соединений — реакция электрофильного замещения:



Ароматич. гетероциклич. соединения, напр. тиофен, удовлетворительно сульфируются серной к-той, однако многие из них при этом осмоляются. Для сульфирования соединений ряда фурана, пиррола, индола и др. применяют комплексно связанный серный ангидрид. Парафиновые углеводороды устойчивы к действию обычных сульфирующих агентов. Высшие парафины (от гексана) сульфируются 15%-ным олеумом при их темп-ре кипения, причем одновременно они окисляются. Значительно легче сульфируются углеводороды при совместном действии сернистого ангидрида и кислорода. Процесс имеет радикальный характер и поэтому ускоряется, напр., при облучении УФ-светом:

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot; \quad RSO_2\cdot + O_2 \longrightarrow RSO_2OO\cdot$$
$$RSO_2OO\cdot + RH \longrightarrow RSO_2OOH + R\cdot$$
$$RSO_2OOH + 2RH \longrightarrow 2R\cdot + RSO_2OH + H_2O$$

Большое промышленное значение имеет сульфирование парафинов и циклопарафинов смесью сернистого газа и хлора (сульфохлорирование):

$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$$

Эта радикальная реакция обычно активируется при действии перекисей или фотохимически:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot \quad RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot \quad R-SO_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + Cl\cdot$$
$$SO_2 + Cl\cdot \longrightarrow SO_2Cl\cdot \quad R\cdot + SO_2Cl\cdot \longrightarrow RSO_2Cl \text{ и т. д.}$$

Олефины взаимодействуют с серным ангидридом при 5—10°, гл. обр. с образованием циклич. соединений — пиросультонов (карбилсульфатов):

$$CH_2=CH_2 + 2SO_3 \longrightarrow \begin{matrix} O-SO_2-O \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-SO_2 \end{matrix}$$

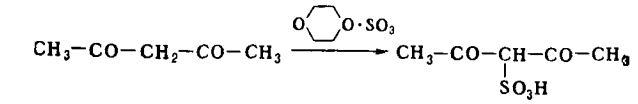
Сульфирование перфторолефинов приводит гл. обр. к 4-членным *сультонам*:

$$CF_2=CF_2 + SO_3 \longrightarrow \begin{matrix} O-SO_2 \\ | \qquad | \\ CF_2-CF_2 \end{matrix}$$

Ненасыщенные сульфокислоты получаются при взаимодействии олефинов с комплексно связанным серным ангидридом или с хлорсульфоновой к-той. Так, из пентена-2 при 0° образуется смесь 2-(пентен-2)-сульфокислоты (80%) и 3-(пентен-2)-сульфокислоты (20%):

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[CHCl_3]{ClSO_2OH} \begin{cases} CH_3-\underset{\underset{SO_3H}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=\overset{\overset{SO_3H}{|}}{C}-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

Карбонильные соединения сульфируются значительно легче углеводородов; особенно при использовании диоксансульфотриоксида:



Сульфирование широко используют в лабораторной практике и пром-сти. Сульфокислоты применяют как полупродукты в синтезе красителей, лекарственных средств, поверхностно-активных соединений и для других целей.

Лит.: Иоффе И. С., Сульфирование органических веществ, Л., 1944; Терентьев А. П., Казицына Л. А., Сульфирование комплексно связанным серным ангидридом, в сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952, с. 245; Сьютер С. М., Вестон А. В., Прямое сульфирование ароматических углеводородов и их галоидных производных, в кн.: Органические реакции, сб. 3, пер. с англ., М., 1951, с. 140; Сьютер Ч., Химия органических соединений серы, пер. с англ., ч. 2—3, М., 1951; Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955, с. 60; Юрьев Ю. К., Практические работы по органической химии, вып. 3, М., 1961, с. 79; Ивановский Э. Э., Сульфохлорирование парафинов и циклопарафинов, в сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952, с. 209.

Э. Е. Нифантьев.

СУЛЬФИТНЫЙ ЩЕЛОК — раствор, образующийся при сульфитной варке целлюлозы. Растворенные в С. щ. вещества, концентрация к-рых колеблется от 10 до 14%, состоят в основном из углеводов и солей лигносульфоновых кислот; pH С. щ. 1—1,5. При варке еловой древесины в составе углеводов С. щ. содержатся: манноза (50% общего содержания сахаров), ксилоза (25%), галактоза (10—15%), глюкоза (10—12%), арабиноза (незначительное количество). Общая концентрация сахаров составляет 3—3,5%. При мягких условиях сульфитной варки и с повышением выхода волокна в С. щ. присутствуют также в нарастающем количестве олигосахариды, состоящие из 3—7 сахарных остатков. При варке лиственной древесины повышается суммарная концентрация сахаров (до 4—4,5%) и резко возрастает доля ксилозы (до 80—85%). Концентрация в С. щ. лигносульфоновых к-т и их солей достигает 7—10%, альдоновых кислот 0,6—0,8% и сахаросульфоновых кислот незначительное количество. Содержание летучих кислот — уксусной и муравьиной (10 : 1) — достигает в С. щ. из хвойной древесины 10—15% от содержания сахаров, из лиственной древесины 35—45%. Минеральные кислоты и их соли в С. щ. представлены сернистой и серной кислотами.

Из органич. веществ С. щ. получают: биохимич. переработкой — этиловый спирт, белковые дрожжи, антибиотики, органич. к-ты, растворители, многоатомные спирты; химич. переработкой — ванилин, фенолы, ароматич. к-ты. Упаренный после биохимич. переработки С.щ. под товарным названием *концентраты сульфитно-спиртовой барды* используется в качестве клеящего, пластифицирующего, диспергирующего и дубящего средств.

Комплексная схема утилизации органич. компонентов С. щ. обычно состоит из следующих технологич. операций: подготовка, биохимич. переработка углеводов, концентрирование барды, химич. переработка неуглеводов. На стадии подготовки из горячего С. щ. путем продувки паром в колоннах (с насадкой или тарелками) удаляют свободную сернистую к-ту и вредные для микроорганизмов летучие вещества (фурфурол, цимол и др.). Далее pH С. щ. доводят до благоприятной для биохимич. переработки величины (4,2—4,5) и обогащают питательными солями, содержащими азот, фосфор, калий. После охлаждения до 30° сахара С. щ. утилизируют на дрожжи или же на этиловый спирт и дрожжи; обессахаренный р-р упаривают в многокорпусной выпарной батарее до 50% сухих веществ.

Количество С. щ., приходящееся на 1 *т* целлюлозы, составляет 8—9 *м*³. Из этого количества получают 100—110 *кг* белковых кормовых дрожжей или же 80—100 *л* этилового спирта и 35—40 *кг* дрожжей, а также 1—1,2 *т* концентрата сульфитно-спиртовой барды (50% сухих веществ). Из последнего при переработке еловых щелоков получают наиболее дешевый ванилин путем щелочного окисления при 160° под давлением в присутствии кислорода воздуха. Из окисленной массы извлекают органич. растворителем (бутанол, пропанол) ванилат или после подкисления массы экстрагируют ванилин бензолом или толуолом. Рядом очисток и вакуумразгонкой получают ванилин пищевой кондиции с выходом 2—2,5% от сухих веществ концентрата. При хлорировании обессахаренного С. щ. образуется препарат, обладающий сильными антисептирующими, дезинсектирующими и гербицидными свойствами.

Лит.: Сапотницкий С. А., Использование сульфитных щелоков, М.—Л., 1960; Басин Д. М., Козлов А. И., Ракуц Е. П., Экономика переработки сульфитных щелоков, М., 1962.

С. А. Сапотницкий.

СУЛЬФИТЫ — соли *сернистой кислоты* H_2SO_3.

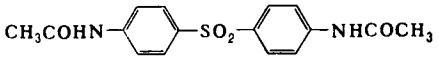
СУЛЬФОГИДРОЛАЗЫ (сульфатазы, гидролазы сульфоэфиров) — ферменты, катализирующие гидролитич. расщепление эфиров серной к-ты: $ROSO_3H + H_2O \rightarrow ROH + H_2SO_4$; относятся к классу *гидролаз*, подподкласс 3.1.6 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). В зависимости от субстратной специфичности различают след. С.: Арилсульфатаза (систематич. название арилсульфат — сульфогидролаза, шифр 3.1.6.1); расщепляет ароматич. и гетероциклич. эфиры серной к-ты, в частности фенилсульфат, β-нафтилсульфат, индоксисульфат и др. Фермент широко распространен, присутствует в различных животных тканях (нервная ткань, печень), а также у растений и микроорганизмов. Особенно высока активность этого фермента в пищеварительном тракте моллюсков. Стеролсульфатаза (стеролсульфат — сульфогидролаза; шифр 3.1.6.2); катализирует отщепление серной к-ты от дегидроэпиандростерон-3-сульфата и родственных ему стероидсульфатов; обнаружена в пищеварительном тракте нек-рых беспозвоночных, а также в печени млекопитающих; pH-оптимум фермента, выделенного из Patella vulgata, соответствует 4,5. Гликосульфатаза (сульфогидролаза гликосульфатов; шифр 3.1.6.3); катализирует реакцию: D-глюкозо-6-сульфат $+ H_2O \rightarrow$ D-глюкоза $+ H_2SO_4$; действует также на сульфаты дисахаридов; присутствует в пищеварительном тракте нек-рых моллюсков и змей. Хондросульфатаза (хондроитинсульфат — сульфогидролаза; шифр 3.1.6.4); катализирует отщепление серной к-ты от 2-ацетиламино-2-дезокси-D-галактозо-6-сульфатных единиц хондроитинсульфата, превращая его в хондроитин; содержится в тканях моллюсков и многих бактериях; pH-оптимум 7,0.

Роль С., содержащихся в пищеварительном тракте моллюсков, по-видимому, заключается в переваривании поступающих с пищей соединений, содержащих эфирносвязанную серную к-ту. Определение активности С. основано на определении количества образующегося сульфата. Для определения арилсульфатаз предложен метод, основанный на использовании в качестве субстрата *п*-нитрофенилфосфата и колориметрич. определении образующегося *п*-нитрофенола.

Лит.: Янг Л., Моу Д., Метаболизм соединений серы, пер. с англ., М., 1961; Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Ney K. H., Z. Vitamin-, Hormon-und Fermentforsch., 1959, 10, H. 3/4, 297.

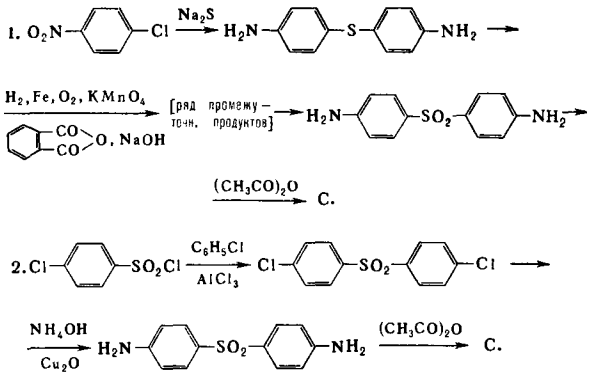
В. Б. Спиричев.

СУЛЬФОДИАМИН (родилон, 4,4′-диацетилдиаминодифенилсульфон) $C_{16}H_{16}O_4N_2S$, мол. в. 332,38—белый



мелкокристаллич. порошок без запаха и вкуса, т. пл. 286—291°; нерастворим в воде, почти нерастворим в спирте и обычных органич. растворителях. При нагревании С. с разб. HCl до растворения осадка, прибавлении к охлажденному р-ру 0,5 н. $NaNO_2$ и щелочного р-ра β-нафтола раствор окрашивается в оранжево-красный цвет. Для количественного определения С. нагревают с HCl до растворения осадка, р-р разбавляют водой и титруют 0,1 н. р-ром $NaNO_2$ по иодокрахмальной бумажке.

С. получают след. методами:



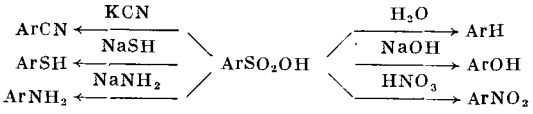
С. применяют для лечения коклюша (при раннем применении С. предупреждает развитие судорожного кашля), а также при раневой и газовой инфекциях.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Засосов В. А., Метелькова Е. И., Галченко М. И., Мед. пром-сть СССР, 1959, № 2, 18. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФОКИСЛОТЫ (сульфоновые кислоты) — RSO_2OH — кристаллич. гигроскопичные вещества, сильные кислоты, как и их соли хорошо растворимые в воде. Основной способ получения С. ароматич. ряда состоит в прямом сульфировании ароматич. углеводородов действием конц. серной к-ты или олеума, напр.: $C_6H_6+H_2SO_4\rightarrow C_6H_5SO_2OH+H_2O$. Синтез С. гетероциклич. ряда (фурана, пиррола, тиофена и др.) осуществляется посредством комплексно связанного серного ангидрида (диоксан·SO_3, пиридин·SO_3 и др.). Действием последних на соединения с межуглеродной двойной связью можно получить соответственно оксисульфокислоты или продукты их дегидратации—ненасыщенные С. (напр., $CH_3CHOHCH_2SO_2OH$ из пропилена, $CH_2{=}CHCH{=}CHSO_2OH$ из бутадиена). Разработан эффективный способ получения С. жирного и алициклич. рядов через сульфохлориды. Так, при действии хлористого сульфурила (или смеси SO_2 и Cl_2) на парафины при ультрафиолетовом облучении или в присутствии катализаторов типа перекисей получают хлорангидриды RSO_2Cl, к-рые можно гидролизовать в свободные С. или превратить в их производные — эфиры, амиды и т. д. Ароматич. соединения легко образуют сульфохлориды при действии избытка хлорсульфоновой к-ты:

$$ArH+2ClSO_2OH \longrightarrow ArSO_2Cl+H_2SO_4+HCl$$

Характерной особенностью С. является обмен сульфогруппы на другие функциональные группы. С. гидролизуются с образованием исходных соединений. При сплавлении солей ароматич. С. со щелочами образуются фенолы. Реакции ароматич. С., сопровождающиеся заменой сульфогруппы, указаны на схеме:



Кроме того, С. легко вступают в реакции, ведущие к изменениям в сульфогруппе: с PCl_5 образуют сульфохлориды $C_6H_5SO_2Cl$; восстановление С. или сульфохлоридов Zn в воде ведет к образованию сульфиновых кислот RS(O)OH; в кислой среде или при применении сильных восстановителей образуются тиолы. Действием аммиака С. можно превратить в амиды, а реакцией со спиртами — в эфиры. Сульфохлориды легче дают эти производные.

С. встречаются в природе не очень часто в виде аминосульфокислот. Так, в бычьей желчи содержится таурохолевая к-та $(C_{24}H_{39}O_4)NHCH_2CH_2SO_2OH$, таурин $NH_2CH_2CH_2SO_2OH$ содержится в мясном экстракте и в нек-рых низших животных.

С. и их производные находят разнообразное применение: полупродукты в произ-ве фенолов и нафтолов; многие окси- и аминонафталинсульфокислоты (нафтионовая к-та, Аш-кислота и др.) используются в произ-ве азокрасителей; соли С. жирного ряда с нормальной цепью и алкилбензолсульфонаты $RC_6H_4SO_2ONa$ (где R — алкил нормального строения) — синтетич. моющие средства; эфиры С.— алкилирующие агенты; смесь С., образующаяся при обработке нек-рых нефтепродуктов олеумом, применяется под названием контакта Петрова (см. *Сульфокислоты нефтяные*); *n*-сульфаниламид *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ и его производные (сульфидин, сульфазол и др.) представляют собой большую группу лекарственных веществ; N,N-дихлорсульфамиды («хлорамины») $ArSO_2NCl_2$ обладают дезинфицирующими свойствами; к производным ароматич. С. относится *сахарин* и т. д.

Лит.: Иоффе И. С., Сульфирование органических веществ, Л., 1944; Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М.—Л., 1955; Терентьев А. П., Казицына Л. А., Сульфирование комплексно связанных серным ангидридом, в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952; Ивановский Э. Э., Сульфохлорирование парафинов и циклопарафинов, там же. *Я. Ф. Комиссаров.*

СУЛЬФОКИСЛОТЫ НЕФТЯНЫЕ — органические поверхностно-активные вещества общей ф-лы RSO_3H, состоящие из углеводородного радикала и сульфогруппы. С. н. получают сульфированием нефтяного сырья серной к-той, олеумом, газообразным SO_3 или SO_3, растворенным в жидком SO_2. В зависимости от физико-химич. свойств и области применения С. н. подразделяются на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые. С. н. применяют как самостоятельно, так и в виде солей — сульфонатов, получаемых при нейтрализации С. н. гидроокисью щелочного металла.

Водорастворимые сульфокислоты и сульфонаты, мол. в. до 400, дают истинные р-ры в воде, не растворяются в углеводородных средах. Водорастворимые С. н. получают сульфированием низкомолекулярных (мол. в. <350) нефтепродуктов: керосина или газойля (контакт Петрова, «ДС-РАС»), крекированного керосина или парафина («типол»), легких масел («мерзолята»); содержатся также в кислых гудронах, получаемых при сернокислотной очистке нефтепродуктов.

Водорастворимые С. н. применяют для расщепления жиров в мыловаренной пром-сти и в пром-сти жирных спиртов (контакт Петрова), как синтетич. моющие средства («ДС-РАС», «типол», «мерзолята»), в текстильной и кожевенной пром-сти, как антикорро-

зионные вещества, пластификаторы для цемента и бетона, а также *деэмульгаторы* в нефтяной пром-сти, напр. НЧК. Добавление водорастворимых С. н. («ДС-РАС») в промывочные жидкости при бурении дает большой экономич. эффект.

Водомаслорастворимые сульфокислоты и сульфонаты, мол. в. 400—450, дают прозрачные мицеллярные р-ры в полярных и в неполярных жидкостях (углеводородах); обладают сильными эмульгирующими и солюбилизирующими свойствами. Водомаслорастворимые С. н. и сульфонаты являются основой современных высокоэффективных эмульсолов и защитных эмульсионных масел; последние защищают металлы от коррозии в пресной и морской воде; эмульсол «НГЛ-205» на основе водомаслорастворимых С. н. применяют при чистовой обработке металлов. Водомаслорастворимые С. н. получают сульфированием очищенных нефтяных масел среднего молекулярного веса (АС-6, м. в. 350—400) или специально синтезированных алкилароматич. углеводородов.

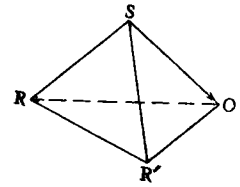
Маслорастворимые сульфокислоты и сульфонаты, мол. в. выше 400, растворяются в углеводородных средах и не растворяются в полярных жидкостях; применяют как детергентно-диспергирующие («моющие») *присадки* к картерным маслам и маслорастворимые ингибиторы коррозии. Сульфонатные моющие присадки представляют собой 10—30%-ный р-р сульфоната кальция (присадки ПМС, НГ-102, НГ-104) или бария (СБ-3) в масле. Эти присадки добавляют в масла в смеси с антиокислительными и др. компонентами для уменьшения осадко- и нагарообразования в двигателях и улучшения антикоррозионных свойств масел. Маслорастворимые сульфонаты в качестве ингибиторов коррозии вводятся в сернистые дизельные топлива (0,001—0,1%), в *пластичные смазки*, в защитные тонкопленочные покрытия. На их основе вырабатывают жидкие ингибированные смазки «НГ-203», применяемые для консервации различных металлоизделий. Механизм их действия как ингибиторов коррозии сводится к образованию адсорбционной защитной пленки на поверхности металла. Маслорастворимые С. н. и сульфонаты получают сульфированием селективно очищенных нефтяных масел с мол. в. выше 350 (АС-9,5, ДС-11, МС-20 и др.).

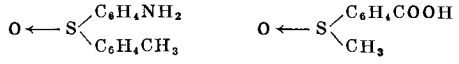
Лит.: Науменко П. В., Синтетические жирозаменители, поверхностноактивные вещества и моющие средства, М., 1960; Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Калашников В. П., Маслорастворимые сульфонаты, М., 1963; Герман А. Л., Колбасова Р. Б., Нефтяные сульфокислоты, М., 1964. *Ю. Н. Шехтер.*

СУЛЬФОКСИДЫ (сульфоокиси, окиси сульфидов) — органич. соединения, содержащие группу >SO, связанную с двумя органич. радикалами; открыты А. М. Зайцевым (1886). С. обычно бесцветные кристаллич. вещества, являющиеся очень слабыми основаниями; дают с сильными к-тами (HCl, HBr, HNO_3) солеобразные аддукты типа $R_2SO \cdot HCl$. Диметил- и диэтилсульфоксиды — вязкие жидкости, затвердевающие при охлаждении. С. хорошо растворимы в спирте и эфире, низшие члены ряда диалкилсульфоксидов растворимы и в воде. С. гораздо менее устойчивые соединения, чем *сульфоны*; так, они могут быть перегнаны без разложения только в вакууме, напр. $(C_2H_5)_2SO$, температура плавления 4—6°, перегоняется при 88—89°/55 *мм*.

По степени окисленности атома серы в С. они находятся между сульфидами (см. *Тиоэфиры*) и сульфонами. Действительно, при действии дымящей HNO_3 на С. образуются сульфоны; с другой стороны, С. восстанавливаются в сульфиды, причем этот процесс протекает легче, чем окисление в сульфоны. Основной способ получения С. состоит в окислении сульфидов азотной к-той с образованием нитратов $R_2SO \cdot HNO_3$, из к-рых действием карбонатов выделяют свободные С.

В отличие от своих формальных аналогов — кетонов, С. не присоединяют HCN, бисульфит и т.д. Исследования строения С. показали, что они содержат семиполярную связь S→O. В соответствии с этим С. приписывают пирамидальное строение с углами RSO, RSR′ и R′SO, близкими к 90—100° (см. рис.). Атом серы в несимметричных С., как и в эфирах *сульфиновых кислот*, связан с тремя различными заместителями и неподеленной электронной парой; такие С. могут существовать в двух зеркально-изомерных формах и, следовательно, проявлять оптич. активность. Пирамидальную конфигурацию С. можно считать доказанной, т. к. удалось расщепить на оптически деятельные формы следующие несимметрич. С.:



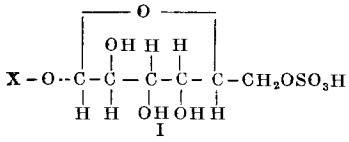


С. встречаются в природе. Так, в чесноке содержится аллиин $CH_2{=}CHCH_2S(O)CH_2CH(NH_2)COOH$, в семенах редьки содержится сульфофарен

$CH_3S(O)CH{=}CHCH_2CH_2NCS$.

Я. Ф. Комиссаров.

СУЛЬФОЛИПИДЫ (сульфатиды) — сложные *липиды*, содержащие остаток серной к-ты. К С. относятся эфиры *цереброзидов*, т. наз. сульфоцереброзиды (I) или цереброзидсульфаты, к-рые представляют собой цереброзиды, в к-рых 6′-гидроксил галактозы этерифицирован серной к-той. При гидролизе С. распадаются на *сфингозин*, галактозу, жирную к-ту и серную к-ту. Индивидуальные С. различаются природой остатка жирной к-ты, ацилирующей аминогруппу сфингозина.



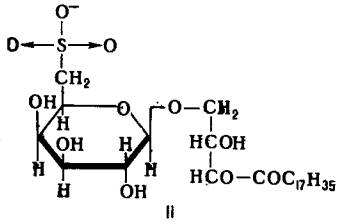
$X - CH_3(CH_2)_{12}CH{=}CHCH(OH)CH_2$
|
RCO – NH

RCO – остаток жирной к-ты.

Среди жирных к-т, входящих в состав С., наиболее часто встречаются лигноцериновая, цереброновая и нервоновая. С., в состав к-рого входит цереброновая к-та,— белые кристаллы, т. пл. 209—210° (из спирта и ледяной CH_3COOH); хорошо растворим в горячем хлороформе, плохо — в спиртах, нерастворим в ацетоне и эфире.

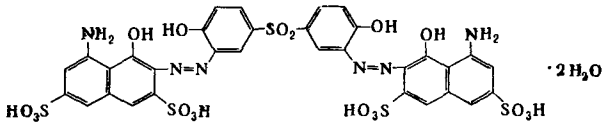
С. обнаружены во всех органах и тканях животных, особенно высоко их содержание в мозговой ткани, где они составляют до 25% всех цереброзидов. При некоторых патологич. состояниях С. накапливаются в нервной ткани и в селезенке.

Помимо сульфоцереброзидов, известны также сульфолипиды иной структуры. Так, из фотосинтезирующих микроорганизмов и высших растений выделен С. (II), содержащий глицерин, остаток жирной к-ты (олеиновой) и сульфокислоту галактозы.



Лит.: Goldberg I. H., The sulfolipids, J. Lipid. Res., 1961, 2, № 2, 103. *В. Б. Спиричев.*

СУЛЬФОНАЗО {сульфон-бис-[4-оксифенил-(3-азо-2′)-1′-окси-8′-аминонафталин-3′, 6′-дисульфокислота]}



$C_{32}H_{24}O_{18}N_6S_5 \cdot 2H_2O$, мол. в. 976,93 — темно-красный порошок, легко растворимый в воде, нерастворимый в ацетоне, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, изоамиловом спирте, этиловом эфире. Водный р-р С.— прозрачный, с фиолетово-красной окраской, устойчив в течение года. С. в уротропиново-солянокислом (pH 4,0—5,5) или в ацетатном р-ре (pH 4,5—5,5) образует со скандием фиолетово-синее соединение. С., помимо Sc^{3+}, образует окрашенные соединения с ионами V(V), Ga, In. Используют С. для определения скандия в присутствии ионов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, а также в присутствии 10-кратных количеств урана (VI), тория и ряда др. элементов. Мешают определению Fe, Ti, Zr и ионы других элементов, гидролизующихся в условиях определения, а также анионы фосфорной, винной и лимонной к-т. С. используют для определения Sc в силикатных горных породах, в золе каменных углей, а также для определения V, Ga, In.

Лит.: Шкробот Э. П., Ж. аналит. химии, 1962, 17, вып. 3, 311; Брудзь В. Г., там же, 1962, 17, вып. 5, 568; Химические реактивы и препараты. Сб. статей, М., 1961.

И. П. Ефимов.

СУЛЬФОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $R_3S^+X^-$ — ионные соединения, содержащие положительно заряженный трехковалентный атом серы, связанный гомеополярно с тремя одинаковыми или различными алифатич. или ароматич. радикалами, и ионной связью — с органич. или неорганич. анионом. С. с. принадлежат к *ониевым соединениям*. С. с.— твердые вещества, как правило, нерезко плавящиеся (с разл.); растворимы в воде, часто также в метаноле и хлороформе, нерастворимы в эфире. С. с., содержащие анион сильной к-ты, напр. хлориды, сульфаты, нитраты, нейтральны. При действии на соли сульфония влажной Ag_2O образуются соответствующие гидроокиси, являющиеся сильными основаниями, отнимающими протон от ионов аммония.

Общим методом получения С. с. алифатич. ряда является алкилирование тиоэфиров:

$$R_2S + RX \longrightarrow R_3S^+X^-$$

Алкилирующими агентами могут быть (в порядке убывающей активности): диалкилсульфаты, арилсульфонаты, иодистые алкилы. Так, только диалкилсульфаты образуют соли сульфония с β-галогеносульфидами. Реакция сильно ускоряется в присутствии стехиометрич. количества галогенидов Zn, Hg или Fe. Для алифатич. сульфидов метод практически не имеет ограничений, однако при получении смешанных С. с. нередко наблюдаются аномалии, напр.:

$$(C_6H_5CH_2)_2S + CH_3J \longrightarrow [(CH_3)_2S^+CH_2C_6H_5]J^- + (CH_3)_3S^+J^-$$
$$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2S + CH_3J \longrightarrow (CH_3)_3S^+J^-$$

Эти отклонения являются следствием обратимости процессов алкилирования:

$$R_2S + R'J \rightleftarrows R_2R'S^+J^- \rightleftarrows RR'S + RJ$$
$$R_2S + RJ \rightleftarrows R_3S^+J^- \text{ и т. д.}$$

В общем наблюдается склонность к образованию С. с. с наименьшими радикалами. Кроме сульфидов, могут быть применены дисульфиды и нек-рые другие соединения, напр. тример тиоформальдегида. Алифатич. С. с. образуются также при одновременном воздействии тиоэфиров и галогеноводородов на α, β-ненасыщенные карбоновые к-ты:

$$R_2S + HX + CH_2{=}CH{-}COOH \longrightarrow [R_2SCH_2CH_2COOH]^+X^-$$

Триарилсульфониевые соединения получают гл. обр. двумя способами:

1) Конденсацией сульфоксидов с ароматич. углеводородами и их производными:

$$Ar_2S{=}O + ArH \xrightarrow{AlCl_3} Ar_3S^+\,[AlCl_3(OH)]^-$$
$$Ar_2S{=}O + C_6H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} Ar_2S^+C_6H_4OH\,(HSO_4)^-$$

Вместо сульфоксидов можно брать $SOCl_2$:

$$3ArH + SOCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} Ar_3S^+Cl^- + HCl + H_2O$$

2) Взаимодействием сульфоксидов с магнийорганич. соединениями:

$$(C_6H_5)_2S{=}O + ArMgBr \longrightarrow [(C_6H_5)_2SAr]^+\,[OMgBr]^- \xrightarrow{2HBr}$$
$$\longrightarrow [(C_6H_5)_2SAr]^+Br^- + MgBr_2 + H_2O$$

Анионы в С. с. легко подвергаются обмену, что служит для выделения и идентификации С. с. Характерным свойством С. с. является их алкилирующая способность, вследствие чего многие из них токсичны:

$$R_3S^+X^- + H_2O \longrightarrow R_2S + ROH + HX$$

Термич. разложение С. с. ведет к образованию сульфида и алкил(арил)галогенида:

$$R_3S^+X^- \longrightarrow R_2S + RX$$

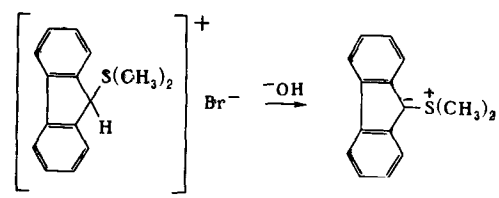
Термич. распад сульфониевых гидроокисей, аналогично гофмановскому распаду гидроокисей четырехзамещенных аммониев, приводит гл. обр. к сульфидам и олефинам:

$$[CH_3CH_2SR_2] + \overline{O}H \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + R_2S + H_2O$$

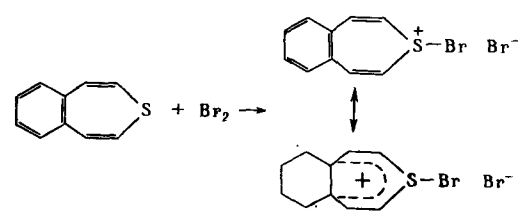
С. с. присоединяют галогены:

$$R_3S^+X^- + X_2 \longrightarrow R_3S^+X_3^- + R_3S^+X_5^-$$

С галоформами образуют комплексные соединения состава 1 : 1, 2; 3 и 1 : 2. Наибольшей устойчивостью обладают комплексы с CHJ_3. С. с. с тремя различными радикалами могут быть расщеплены на оптич. антиподы. Действие оснований на нек-рые С. с. приводит к образованию *илидов* серы, напр.:



Для С. с. известны производные бетаинового типа (тетины), напр. $R_2\overset{+}{S}CH_2COO^-$. Интересен случай, когда переход серы в сульфониевое состояние придает семичленному циклу ароматич. свойства:



Лит.: Goerdeler J., в кн.: Houben—Weyl, Bd 9, Stuttgart, 1955, S. 171.

Б. Л. Дяткин.

СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ— см. *Сульфокислоты*.

СУЛЬФОНЫ — соединения, содержащие группу $>SO_2$, связанную с двумя органическими радикалами, напр. диметилсульфон $(CH_3)_2SO_2$. С.— очень стойкие кристаллич. или жидкие вещества; так, дифенилсульфон перегоняется без разложения при 379°.

Группа $>SO_2$ сильно активирует соседние с ней метиленовые группы; поэтому С. легко металлируются в α-положение и реагируют с диазометаном.

Общий способ получения С. состоит в окислении сульфидов или сульфоксидов: $R_2S \rightarrow R_2SO \longrightarrow R_2SO_2$. С. образуются при действии алкилирующих агентов на соли сульфиновых к-т

$$RS(O)ONa + RX \longrightarrow RSO_2R' + NaX$$

Т. о., возможен синтез несимметричных С. По-видимому, при этом промежуточно образуются эфиры сульфиновых к-т $RS(O)OR'$, изомеризующиеся в С. В ароматич. ряду С. можно получить действием углеводородов на сульфокислоты (I):

$$RH + HOSO_2R \longrightarrow RSO_2R \qquad (I)$$

или на сульфохлориды (II):

$$RH + ClSO_2R \xrightarrow{AlCl_3} RSO_2R \qquad (II)$$

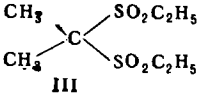
При р-ции олефинов с SO_2 образуются линейные полисульфоны:

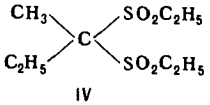
$$n>C=C< + nSO_2 \longrightarrow -\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-SO_2\left[-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-SO_2\right]_{n-2}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-SO_2-$$

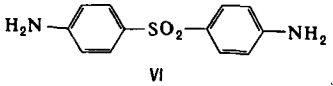
Присоединение SO_2 к сопряженным диенам ведет к образованию циклич. ненасыщенных С., напр.:

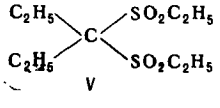
$$\begin{matrix} CH_3-C=CH_2 \\ | \\ CH_3-C=CH_2 \end{matrix} + SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-C-CH_2 \\ \| \\ CH_3-C-CH_2 \end{matrix}>SO_2$$

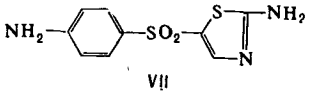
С. не часто встречаются в природе. Так, диметилсульфон найден в крови и надпочечной железе некоторых животных. Нек-рые С. находят применение в медицине: образующиеся при окислении тиоацеталей дисульфоны — сульфонал (III), трионал (IV)


III


IV

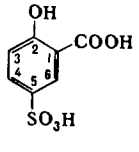

VI


V


VII

и тетронал (V) обладают снотворным действием. Ди-(*п*-аминофенил)-сульфон (VI) активен по отношению к возбудителям туберкулеза и проказы. Из веществ этого типа промизол (VII), содержащий тиазольное кольцо, используется для лечения туберкулеза, красной волчанки и др. *Я. Ф. Комиссаров.*

СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (2-окси-5-сульфобензойная кислота), мол. в. 218,19 — кристаллы, тонкие иглы; т. пл. безводной 115° (спекание), 180° (плавление), температура плавления $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$ 113°; неограниченно растворима в воде, спирте и эфире, гигроскопична, образует соли: $C_7H_5O_6SNa \cdot 2H_2O$ (листочки); $C_7H_4O_6SNa_2 \cdot 3H_2O$ (призмы); $C_7H_5O_6SK \cdot 2H_2O$ (тонкие иглы) хорошо растворима в воде, нерастворима в спирте; $C_7H_5O_6SK \cdot 3H_2O$ (иглы); $C_7H_4O_6SK_2 \cdot H_2O$ хорошо растворима в воде, очень плохо — в спирте. Восстановление С. к. амальгамой натрия в присутствии сульфита натрия приводит к 2-окси-5-сульфобензальдегиду; с хлорсульфоновой к-той С. к. образует 3-карбокси-4-оксибензолсульфохлорид; при действии брома на С. к. получается 2-окси-3-бром-5-сульфосалициловая к-та; нитрование С. к. в серной к-те приводит к 2-окси-3-нитро-5-сульфосалициловой к-те. С. к. получают сульфированием салициловой к-ты 3%-ным олеумом или конц. серной к-той при нагревании в течение 30 мин. При нагревании С. к. выше ее темп-ры плавления получаются фенол и салициловая к-та.

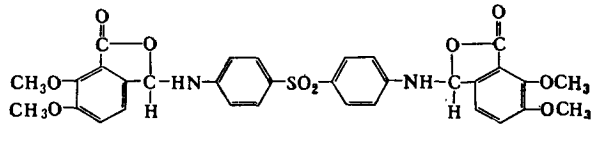


Водный р-р С. к. при смешении с р-ром $FeCl_3$ приобретает красно-фиолетовое окрашивание, переходящее в желтое при прибавлении аммиака. С. к. хорошо растворима в воде, что является преимуществом перед салициловой к-той при использовании в качестве аналитич. реагента. При нагревании С. к. и нитрата щелочного металла образуется азотистая к-та, к-рую можно обнаружить реакцией Грисса; реакцию используют для обнаружения С. к. и для отличия ее от салициловой к-ты. С. к. образует комплексные соединения с Fe, Al, Ti, Be, редкоземельными и другими элементами, что используется для обнаружения, определения и разделения элементов в аналитич. химии.

Железо с С. к. образует ряд комплексных соединений в зависимости от кислотности определяемого раствора: при pH 1,8—2,5 образуется моносульфосалицилат железа буровато-розового цвета, при pH 4—8 образуется комплексный анион дисульфосалицилата бурого цвета и при pH 8—11 образуется комплексный анион трисульфосалицилата железа желтого цвета. Моно- и трисульфосалицилаты железа имеют максимумы поглощения соответственно λ=510 *ммк* (ε = 1600) и λ = 416 *ммк* (ε = 4000). Чувствительность 2 *мкг*/50 *мл*; реакция является очень важной для определения железа (III) в кислой среде и суммы железа (II и III) в щелочной среде. Реакцию можно применять в присутствии фосфатов, ацетатов, боратов, в кислой среде в присутствии значительных количеств Cu и Al, т. к. комплексные соединения этих элементов с С. к. менее устойчивы, мешает реакции фторид-ион. Железо можно определять в р-рах, в алюминии, сплавах на основе алюминия и др. объектах. С. к. применяют также как титрант для определения бериллия; как индикатор при комплексонометрич. определениях ряда элементов; для разделения нек-рых пар элементов (напр., Ti от Fe); для осаждения и нефелометрич. определения белков.

Лит.: Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, М.—Л., 1951. *М. А. Чекалин, И. П. Ефимов.*

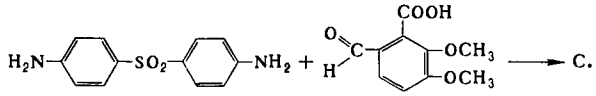
СУЛЬФОТИН 4, 4′-бис-[(6, 7-диметоксифталидил)-(3)-амино)]-дифенилсульфон $C_{32}H_{28}O_{10}N_2S$, мол. в.



632,7 — белый порошок, нерастворим в воде, трудно растворим в большинстве органич. растворителей; при нагревании разлагается без плавления. Для качественного определения С. кипятят с 0,5 н. NaOH, охлаждают, осадок отфильтровывают, растворяют его в р-ре HCl, прибавляют р-р $NaNO_2$ и щелочной р-р β-нафтола — появляется вишнево-красное окрашивание (проба на 4,4′-диаминодифенилсульфон). Для количественного определения С. нагревают с

10%-ным р-ром NaOH, подкисляют р-ром HCl и титруют 0,1 н. $NaNO_2$ в присутствии KBr по иодкрахмальной бумажке.

Получают С. нагреванием 4,4′-диаминодифенилсульфона с опиановой к-той в спиртовой среде:



С. применяют для лечения больных лепрой.

Лит.: Фельдман И. Х., Сыркин З. Н., Ж. общ. химии, 1949, 19, вып. 7, 1369. *В. А. Засосов.*

СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ — прямое замещение атома водорода в органич. соединениях сульфохлоридной группой — SO_2Cl. Эта реакция давно известна в ряду ароматич. соединений. Так, при действии избытка хлорсульфоновой к-ты на бензол образуется бензолсульфохлорид:

$$C_6H_6 + 2ClSO_2OH \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + HCl + H_2SO_4$$

В ряду алифатич. и алициклич. соединений способ С. был найден сравнительно недавно (1935). При фотохимич. реакции газообразной смеси SO_2 и Cl_2 с углеводородом происходит С. наряду с хлорированием. Процесс можно также осуществить действием SO_2 и Cl_2 или готового SO_2Cl_2 без облучения при условии катализа перекисью бензоила, сернистыми или азотистыми соединениями (тиомочевиной, пиридином, морфолином и др.).

При действии света из SO_2, Cl_2 и изобутана в газовой фазе (300°) образуется смесь 1- и 2-сульфохлоридов в соотношении 2 : 1, в CCl_4 при 25° получается первичный продукт, а в качестве примеси 2-метилпропандисульфохлорид-1,3. Соотношение между продуктами С. и хлорирования сильно зависит от условий и колеблется в широких пределах.

Лит.: Ивановский Э. Э., Сульфохлорирование парафинов и циклопарафинов, в сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952; Якубович А. Я., Зиновьев Ю. М., Усп. химии, 1947, 16, вып. 5, 581. *Я. Ф. Комиссаров.*

СУЛЬФУРИЛА ГАЛОГЕНИДЫ — оксигалогениды серы общей формулы SO_2X_2, продукты соединения радикала сульфурила $>SO_2$ с галогенами; могут рассматриваться как полные галогенангидриды серной к-ты (оба радикала OH замещены галогенами). Известны SO_2F_2, SO_2Cl_2 и SO_2ClF, соответствующие бром- и иодпроизводные не получены.

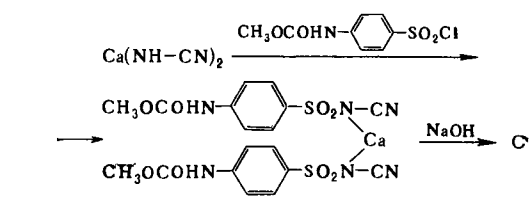
Фтористый сульфурил (сульфурилфторид) SO_2F_2 — бесцветный газ, т. пл. ок.—120°; т. кип. ок.—51°. Незначительно растворим в воде, лучше — в спирте, нерастворим в H_2SO_4. Химически SO_2F_2 довольно инертен. Так, он не гидролизуется водой даже при нагревании до 150° в запаянной трубке и не взаимодействует с расплавленным металлич. Na. Однако р-ры щелочей разлагают SO_2F_2 на сульфат и фторид. Пропуская SO_2F_2 в смеси с азотом над углем при 1000°, можно получить CF_4. Фтористый сульфурил получен (с 40%-ным выходом) действием фтора на Na_2SO_4. При низких темп-рах (реакция начинается при —80°) SO_2F_2 получен по реакции: $8F_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + 2NaF + SO_2F_2 + 2SF_6$.

Хлористый сульфурил (сульфурилхлорид) SO_2Cl_2 — бесцветная, резко пахнущая жидкость; дымит на воздухе; при стоянии желтеет вследствие частичного распада. Т. пл.—54,1°; т. кип. 69,1°; плотн. 1,66 (20°). Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -93{,}0$ *ккал/моль*. Выше 160° SO_2Cl_2 разлагается на SO_2 и Cl_2. При комнатной темп-ре растворяется в 10-кратном объеме воды, хорошо растворим в хлороформе, спирте и т. д. Является хорошим мало ионизирующим растворителем для многих органич. и неорганич. веществ, в т. ч. SO_3 и большинства хлоридов многовалентных металлов; взаимодействие подобных растворов может служить удобным методом получения безводных сульфатов. Вода при низкой темп-ре реагирует с SO_2Cl_2 слабо, при нагревании идет гидролиз с образованием сначала хлорсульфоновой к-ты SO_2OHCl, а затем H_2SO_4 и HCl. С конц. H_2SO_4 образует хлорсульфоновую к-ту. При действии фтора на SO_2Cl_2 образуется SO_2F_2. В присутствии $AlCl_3$ сера действует на SO_2Cl_2 при комнатной темп-ре с образованием SCl_2 и S_2Cl_2. При комнатной темп-ре и в отсутствии влаги SO_2Cl_2 не действует на Al, Mg, Ni. Во влажном воздухе корродирует сталь, железо, хром, свинец, цинк и т. д. При нагревании до 160° в запаянных ампулах действует на все металлы. С окислами металлов взаимодействует по схеме (Me — 2-валентный металл): $2MeO + SO_2Cl_2 \rightarrow MeSO_4 + MeCl_2$. С аммиаком реагирует бурно и, в зависимости от соотношения исходных продуктов, образует ряд соединений: сульфамид $SO_2(NH_2)_2$, сульфимид SO_2NH или имидосульфамид $NH_2SO_2 \cdot NHSO_2 \cdot NH_2$ в виде бесцветных, хорошо растворимых в воде кристаллов. Эти вещества, гидролизуясь, отщепляют NH_3 и образуют амидосульфокислоты.

Хлористый сульфурил хлорирует многие органические соединения с использованием в качестве катализаторов J_2, Br_2, S, Te, хлоридов металлов. Получают SO_2Cl_2 (со 100%-ным выходом) прямой реакцией Cl_2 и SO_2 в присутствии активированного угля. Реакция экзотермична. Реагенты можно брать как в газообразном, так и в жидком состоянии. SO_2Cl_2 выделяют из реакционной смеси фракционной перегонкой. Катализаторами могут служить органич. соединения: камфора, предварительно насыщенная SO_2; кетоны, растворимые в жидкой SO_2; уксусная и муравьиная к-ты. Он образуется также при нагревании хлорсульфоновой к-ты: $2SO_2OHCl = SO_2(OH)_2 + SO_2Cl_2$. Наряду с хлорсульфоновой к-той хлористый сульфурил широко применяется в органич. синтезе; служит растворителем для многих веществ.

Сульфурилфторхлорид SO_2ClF — бесцветный газ, т. пл.—124,7°; т. кип. 7,1°; плотн. жидкого 1,623 (0°). Получен взаимодействием SO_2Cl_2 со SbF_3 в присутствии $SbCl_5$. *Ю. И. Романьков.*

СУЛЬЦИМИД (*п*-аминобензолсульфоцианамид) $C_7H_7O_2N_3S$, мол. в. 197,21 — белый или слегка желтоватый кристаллич. порошок, без запаха, мало растворим в воде, эфире, спирте и бензоле, хорошо растворим в р-рах едких, углекислых и двууглекислых щелочей; при нагревании растворим в соляной к-те. Для качественного определения С. растворяют в 0,5 н. HCl, смешивают с 0,5 н. р-ром $NaNO_2$ и затем с р-ром β-нафтола; появляется темно-красное окрашивание. Количественное определение см. *Стрептоцид.* С. получают конденсацией монокальциевой соли цианамида с фенилуретилансульфохлоридом в водной среде, с последующим гидролизом продукта конденсации р-ром NaOH:



С. активен по отношению к пневмококкам, стрептококкам, дизентерийной палочке и др. микроорганизмам.

Лит. см. при ст. *Стрептоцид.* *З. А. Засосов.*

СУПЕРФОСФАТ — фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов — апатитов или фосфоритов — серной к-той. С.— рассыпчатый продукт серого цвета (оттенки: от светлого до темного). Для получения С. измельченный фосфат и серную к-ту непрерывно загружают в смеситель; образующаяся густая пульпа поступает в суперфосфатную камеру, в к-рой в течение 0,5—1 часа продолжается разложение фосфата, после чего реакционная масса затвердевает. Из камеры С. вырезают специальным механизмом. Разложение остаточной части фосфата происходит при хранении С. в больших кучах в течение 5—20 суток. Во время хранения С. несколько раз перелопачивают. Концентрация P_2O_5 в С. зависит от исходного фосфата: С., приготовленный из апатитового концентрата, содержит 19—20% усвояемой P_2O_5, а из фосфоритов Каратау — около 14% усвояемой P_2O_5.

Под усвояемой P_2O_5 понимают сумму водорастворимой (наиболее легко усвояемой растениями) и цитратнорастворимой P_2O_5. Бо́льшая часть усвояемой P_2O_5 находится в С. в водорастворимой форме в виде $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и частично в виде свободной H_3PO_4. В небольшом количестве в С. содержатся цитратнорастворимые (т. е. растворимые в аммиачном р-ре лимоннокислого аммония) фосфаты железа и алюминия и в нек-рых случаях двузамещенный фосфорнокислый кальций.

Значительную часть С. (около половины) составляет $CaSO_4$. Кроме того, в С. содержатся: остаток неразложенного природного фосфата, соединения фтора, кремнезем и другие примеси. Газообразный SiF_4, выделяющийся при произ-ве С., улавливается и перерабатывается на фторсодержащие продукты (кремнефториды, фториды, плавиковую к-ту). Вследствие простоты произ-ва С. и наличия в нем водорастворимой P_2O_5, он стал самым распространенным универсальным фосфорным удобрением. Все большее развитие получают концентрированные удобрения (двойной С.) и *сложные удобрения*.

Двойной С. получают разложением природных фосфатов фосфорной к-той. Так как в нем отсутствует сульфат кальция, то содержание усвояемой P_2O_5 составляет 42—48%, т. е. в 2—2,5 раза больше, чем в простом С. При применении двойного С. для удобрения карбонатных почв и при подкормках его эффективность несколько выше простого С.; при удобрении культур, положительно реагирующих на наличие сульфата кальция в удобрении (клевер и др.), простой С. более эффективен, чем двойной.

Обогащенный С.— продукт разложения природных фосфатов смесью серной и фосфорной к-т. По содержанию P_2O_5 он занимает промежуточное положение между простым и двойным С.

Гранулированный С., состоящий из гранул размером 1—4 *мм*, получают нейтрализацией простого или двойного С. молотым известняком или мелом, увлажнением и окатыванием нейтрализованного материала в гранулы, их высушиванием, рассевом и дроблением крупных частиц. По нек-рым схемам произ-ва двойной С. непосредственно получают в виде гранулированного продукта. Гранулированные С. имеют ряд преимуществ перед негранулированными (не слеживаются, хорошо рассеиваются, повышенная эффективность на кислых почвах). Большое преимущество гранулированного С. заключается в том, что его можно вносить в рядки вместе с семенами зерновых культур обычными зерновыми сеялками.

Аммонизированный С. получают нейтрализацией С. аммиаком или аммиакатом (р-ром азотнокислых солей, гл. обр. аммония или мочевины в аммиаке). Такой С. содержит 1,5—3% азота (при нейтрализации аммиаком) или 6—7% азота (при нейтрализации аммиакатом). Возможна аммонизация и двойного С. Аммонизация С. улучшает его физич. свойства. На почвах Средней Азии аммонизированный С. имеет преимущество перед С. и гранулированным С. Аммонизированный С.— весьма ценный компонент для приготовления *смешанных удобрений*, особенно если одним из компонентов является аммиачная селитра.

Лит.: Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б., Суперфосфат. Физико-химические основы производства, М., 1958; Гранулированный суперфосфат, М., 1955 (Труды Научн. ин-та по удобрениям и инсектофунгисидам, вып. 157); Цырлин Д. Л., Прогресс технологии суперфосфата, в сб.: Исследования по производству минеральных удобрений, М., 1957; Набиев М. Н., Вишнякова А. А., Аммонизированный суперфосфат из фосфоритов Каратау, Ташкент, 1960.

А. И. Шерешевский.

СУРЕПНОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*

СУРИК — см. *Пигменты.*

СУРЬМА (Stibium) Sb — химич. элемент V гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 51; ат. в. 121,76. Природная С. состоит из двух стабильных изотопов: Sb^{121} (57,25%) и Sb^{123} (42,75%). Из искусственно радиоактивных изотопов важнейшие Sb^{122} ($T_{1/2}$= 2,8 дней), Sb^{124} ($T_{1/2}$=60,2 дня) и Sb^{125} ($T_{1/2}$= =2 года). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом С. 2,6 *барн*.

Конфигурация внешних электронов атома С. $5s^25p^3$. Энергия ионизации (в *эв*): $Sb^0 \rightarrow Sb^+ \rightarrow Sb^{2+} \rightarrow Sb^{3+} \rightarrow Sb^{4+} \rightarrow Sb^{5+}$ соответственно равна 8,639; 16,5; 25,3; 44,02; 55,4; 107,3; 132, 0.

С. известна с глубокой древности. В странах Востока она употреблялась примерно за 3000 лет до н. э. для изготовления сосудов. Природный сурьмяный блеск Sb_2S_3 был также хорошо известен в древности и применялся как косметич. средство. В дальнейшем С. и ее соединения широко применялись как медикаменты. Кроме латинского названия stibium, в нек-рых странах Европы и в США принято название antimonium. Подробное описание свойств и способов получения С. и ее различных соединений впервые дано Василием Валентеном в 1604.

Содержание С. в земной коре $4 \cdot 10^{-5}$ вес. %. Наиболее распространенный минерал — сурьмяный блеск, или стибнит (антимонит) Sb_2S_3, свинцово-серого цвета с металлич. блеском; кристаллизуется в ромбич. системе, плотн. 4,52—4,62, твердость 2. В главной массе сурьмяный блеск образуется в гидротермальных месторождениях, где его скопления создают залежи сурьмяной руды в форме жил и пластообразных тел. В верхних частях рудных тел, близ поверхности, сурьмяный блеск подвергается окислению, образуя ряд минералов: сенармонтит и валентинит Sb_2O_3; сервантит Sb_2O_4; стибиоканит $Sb_2O_4 \cdot H_2O$; кермезит $3Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$. Более редко встречаются минералы, представляющие соли сурьмяных к-т. Помимо собственных сурьмяных руд, имеются также руды, в к-рых С. находится в виде комплексных соединений с медью, свинцом, ртутью и цинком (блеклые руды). Важнейшие промышленные месторождения С. в СССР сосредоточены в Средней Азии, Красноярском крае, Казахстане и на Кавказе. За рубежом основными поставщиками сырья являются Китай, Япония, Южно-Африканская Республика, Боливия, Мексика, США, Канада, Чехословакия и др.

Физические и химические свойства. Для С. известны одна кристаллич. форма и несколько аморфных (так наз. желтая, черная и взрывчатая С.). При обычных условиях устойчива лишь кристаллич. С.; она серебристо-белого цвета с синеватым оттенком.

Чистый металл при медленном охлаждении под слоем шлака образует на поверхности игольчатые кристаллы, напоминающие форму звезд. Структура кристаллов ромбоэдрическая, a = 4,5064 Å, α = 57,1°. Плотн. кристаллич. С. 6,69, жидкой 6,55. Т. пл. 630,5°; т. кип. 1635—1645°; теплота плавления 9,5 *ккал/г-атом*, теплота испарения 49,6 *ккал/г-атом*. Удельная теплоемкость (*кал/г·град*) : 0,04987(20°);

0,0537(350°); 0,0656 (650—950°). Теплопроводность (*кал/см·сек·град*) : 0,045(0°); 0,038(200°); 0,043 (400°); 0,052 (650°). Термич. коэфф. линейного расширения для поликристаллич. С. $11,5\cdot10^{-6}$ (0—100°), для монокристалла (от 0° до 400°) $\alpha_{\perp}=8,1\cdot10^{-6}$, $\alpha_{\parallel}=19,5\cdot10^{-6}$. Уд. электросопротивление (*мком·см*): 43,045(20°); 81,0 (200°); 125,0 (400°); 130,76 (800°). Термич. коэфф. электросопротивления $4,73\cdot10^{-6}$ (0—100°). С. диамагнитна, уд. магнитная восприимчивость — $0,66\cdot10^{-6}$. С. хрупка, легко истирается в порошок; вязкость (*пуаз*) : 0,015 (630,5°); 0,082 (1100°). Твердость по Бринеллю: для литой С. 32,5—34,0 *кГ/мм²*, для С. высокой чистоты (после зонной плавки) 26 *кГ/мм²*. Модуль упругости 7600 *кГ/мм²*; предел прочности 8,6 *кГ/мм²*; сжимаемость $2,43\cdot10^{-6}$ *см²/кГ*. Желтая С. получается при пропускании кислорода или воздуха в сжиженный при —90° сурьмянистый водород; уже при —50° она переходит в обыкновенную (кристаллич.) С. Черная С. образуется при быстром охлаждении паров С., примерно при 400° переходит в обыкновенную С.; плотн. черной С. 5,3. Взрывчатая С. — серебристый блестящий металл с плотн. 5,64—5,97, образуется при электролитич. получении С. из солянокислого р-ра хлористой сурьмы (17—33% $SbCl_3$ в соляной к-те *d* 1,12) при плотности тока в пределах от 0,043 до 0,2 *а/дм²*. Полученная при этом С. переходит в обыкновенную со взрывом, вызываемым трением, царапаньем или прикосновением нагретого металла; взрыв обусловлен экзотермич. процессом перехода одной формы в другую.

В своих соединениях С. проявляет гл. обр. валентность +5, +3 и —3. При обычной темп-ре на воздухе С. не окисляется, при нагревании выше точки плавления сгорает, образуя окись Sb_2O_3 (белый дым). Активно взаимодействует с хлором и другими галогенами. С серой, мышьяком и фосфором соединяется при сплавлении. Азот и водород не растворяются в С. вплоть до 800°. Химич. соединений с азотом С. не образует. *Сурьмянистый водород* может быть получен лишь косвенным путем. Углерод незначительно растворяется в жидкой С. (0,33% при 1055°), а при охлаждении выделяется в виде графита. С водой и разб. кислотами С. не взаимодействует; нормальный электродный потенциал С. +0,1 *в*. Конц. соляная и серная к-ты медленно растворяют С., образуя соответственно хлористую ($SbCl_3$) и сернокислую [$Sb_2(SO_4)_3$] соли; конц. азотная к-та окисляет С. до высшего окисла, образующегося в виде белого аморфного осадка $xSb_2O_5\cdot yH_2O$.

С кислородом С. образует три окисла: Sb_2O_3, Sb_2O_4 и Sb_2O_5 (см. *Сурьмы окислы*). Гидроокись 3-валентной С., или сурьмянистая кислота, $Sb(OH)_3$ существует только в водном р-ре. Выделен гель гидроокиси с переменным содержанием воды, к-рый при стоянии даже под водой постепенно переходит в кристаллич. окисел. $Sb(OH)_3$ амфотерна, в растворе незначительно диссоциирует одновременно как кислота и как основание: $Sb^{3+}+3(OH)^- \rightleftarrows Sb(OH)_3 = H_3SbO_3 \rightleftarrows 3H^+ + SbO_3^{3-}$. Константа кислотной диссоциации $K_1=10^{-11}$. При частичном обезвоживании гидроокиси образуется соединение SbO(OH), в к-ром радикал SbO^+ (антимонил, или стибнил) играет роль одновалентного металла. При взаимодействии $Sb(OH)_3$ с кислотами образуются соли антимонила типа SbOR (где R — кислотный остаток). Продукт обезвоживания можно рассматривать и как метасурьмянистую кислоту $HSbO_2$ (в зависимости от предполагаемого типа диссоциации). Метасурьмянистая к-та очень слабая, в свободном состоянии не выделена. Из солей, соответствующих сурьмянистым к-там, наиболее характерны соли метасурьмянистой к-ты (метаантимониты). Натриевая соль $NaSbO_2\cdot3H_2O$, кристаллизующаяся в октаэдрах, плохо растворяется в воде; соответствующая калиевая соль очень хорошо растворима. Растворы антимонитов являются восстановителями. Высший окисел Sb_2O_5 является ангидридом слабой сурьмяной кислоты. Соли сурьмяной к-ты — антимонаты — производятся обычно от гексагидроксисурьмяной кислоты — $H[Sb(OH)_6]$, отвечающей гидратированной метасурьмяной кислоте $HSbO_3\cdot3H_2O$. Антимонаты, как правило, трудно растворимы в воде. Образованием труднорастворимого антимоната натрия $NaSbO_3\cdot3H_2O$ ($K_1=4\cdot10^{-5}$) пользуются в аналитич. химии. С серой С. образует два соединения Sb_2S_3 и Sb_2S_5 (см. *Сурьмы сульфиды*). Известны соли тиосурьмянистой H_3SbS_3 и тиосурьмяной H_3SbS_4 кислот, устойчивые и малорастворимые. Свободные тиокислоты С. неустойчивы. Галогениды С. типа $SbГ_3$ известны для всех галогенов, тогда как из высших галогенидов устойчивы только $SbCl_5$ и SbF_5 (см. *Сурьмы галогениды*).

Известны соединения металлов с С.— антимониды, аналогичные *нитридам*. В этих соединениях С. проявляет отрицательную валентность — 3 (напр., Mg_3Sb_2). Интерметаллич. соединения С. с элементами III гр. периодич. системы (AlSb, GaSb, InSb) обладают полупроводниковыми свойствами. В каждой из бинарных систем: Al—Sb, Ga—Sb, In—Sb, имеется только одно интерметаллич. соединение, отвечающее составу: 50% Sb и 50% Me. Эти соединения однородны и не испытывают фазовых превращений до плавления. Кристаллизуются, как правило, в кубич. решетке типа цинковой обманки. Параметры решеток AlSb, GaSb и InSb соответственно равны 6,136 Å, 6,105 Å и 6,46 Å. Соединения этого типа обладают более широким диапазоном электрич. свойств, чем элементарные *полупроводники* — германий и кремний, что и привлекает к ним особое внимание. Характерным для полупроводниковых соединений С. является уменьшение ширины запрещенной зоны и увеличение подвижности носителей тока с ростом порядкового номера элемента третьей группы. Нек-рые физич. свойства этих соединений приведены ниже:

	AlSb	GaSb	InSb
Т. пл., °С	1060	705,9	525—536
Ширина запрещенной зоны, *эв*	1,65	0,80	0,20
Подвижность электронов, *см²/в·сек*	35	3000	60000
Подвижность дырок, *см²/в·сек*	150	1000	2000
Диэлектрич. проницаемость	8,4	14,0	15,9
Термич. коэфф. линейного расширения	—	$6,9\cdot10^{-6}$	$5,5\cdot10^{-6}$
Уд. электросопротивл., *ом·см* (27°)	0,1	0,2	0,02

Наибольший интерес представляет антимонид индия в связи с огромной подвижностью электронов и малым значением ширины запрещенной зоны. Вызывают также интерес особенности поглощения им света в ИК-области. Фотопроводимость при комнатной темп-ре обнаруживается до длины волны 7,5 μ, т. е. граница чувствительности к поглощению длинных волн у InSb расположена дальше, чем у всех известных в настоящее время материалов. Антимониды полупроводниковой степени чистоты получают сплавлением предварительно очищенных компонентов — металлов (Sb и Al, Ga, In). Сплавление ведут в открытых тиглях, т. к. давление паров этих соединений в точке плавления мало ($P<0,1$ *мм рт. ст.*). Для InSb и GaSb применяют тигли из графита, а для AlSb — из окиси алюминия. Для дополнительной очистки применяют зонную кристаллизацию. Монокристаллы получают вытягиванием из расплава.

С большинством металлов С. образует сплавы различных типов (твердые р-ры, эвтектич. сплавы и пр.).

Мягким материалам она придает твердость и хрупкость. Хрупкие, белые сплавы С. с железом известны еще с древних времен. Сплавы со свинцом, оловом, медью широко применяются в пром-сти.

Аналитическое определение. Качественно 3-валентную С. определяют по одной из следующих реакций: 1) в щелочном р-ре $AgNO_3$ образуется черный осадок серебра, нерастворимый в аммиаке; 2) фосфорномолибденовая к-та или ее соли восстанавливаются (при нагревании), давая синее окрашивание. В обоих случаях Sb (III) окисляется до Sb (V). 5-валентную С. определяют прибавлением KJ к солянокислому р-ру; при этом выделяется иод. Количественно 3-валентную С. определяют объемным методом — титрованием перманганатом или броматом калия (с индикатором метилоранж или метилрот) в солянокислой среде.

Разные методы определения С. различаются гл. обр. способом разложения материала. Сульфидные минералы С. легко разлагаются кипящей конц. серной к-той; окисленные минералы разлагаются серной к-той при добавлении K_2SO_4, повышающего точку кипения растворителя; соединения, содержащие 5-валентную С., разлагаются серной к-той только в присутствии восстановителя, напр. клетчатки; сплавы С. разлагаются конц. серной к-той. Для титрования сернокислый р-р разбавляют водой с соляной к-той и кипятят до удаления SO_2, после чего вновь разбавляют раствор соляной к-той. Определению мешает As и большие количества Fe (последнее на практике встречается редко). Мышьяк осаждают сероводородом из солянокислого р-ра до его разбавления, фильтрат разбавляют водой и вновь пропускают H_2S при нагревании. При этом осаждается сульфид С., к-рый после фильтрования разлагают вместе с фильтром серной к-той с добавкой K_2SO_4. В растворе определяют С. так, как описано ранее. Если требуется отделить железо, то сульфидный осадок сплавляют со смесью соды и серы. При обработке плава водой С. переходит в раствор, а железо остается в осадке в виде FeS. При подкислении раствора соляной к-той осаждается сульфид С. Осадок после фильтрования обрабатывают серной к-той, как указано выше.

Получение. В зависимости от характера руды (сульфидная или окисленная) и от содержания в ней С., ведут либо непосредственную металлургич. переработку руды, либо ей предшествует обогащение. Сульфидные, а также комплексные руды обогащают флотацией, а сульфидно-окисленные — комбинированными методами. Содержание С. во флотационных концентратах колеблется от 20 до 60%. Бедные сульфидно-окисленные руды и руды, содержащие золото, подвергают дистилляционному обжигу с улавливанием Sb_2O_3 (см. *Сурьмы окислы*). К пирометаллургич. методам получения С. относятся: осадительная, восстановительная и прямая плавка в шахтных печах. Осадительная плавка, сырьем для к-рой служит обычно сульфидный концентрат, основана на вытеснении С. из ее сульфида железом: $Sb_2S_3+3Fe \rightleftarrows 2Sb+3FeS$. Железо вводится в шихту в виде чугунной или стальной стружки. Для создания восстановительной атмосферы, предотвращающей потери С. в виде летучей трехокиси, в шихту добавляют древесный уголь, каменноугольную мелочь или коксик. Для ошлакования пустой породы в шихту вводят флюсы — сульфат натрия или соду. Осадительную плавку ведут в отражательных печах. В последние годы начали применять короткие вращающиеся барабанные печи. Во время расплавления шихты в печи поддерживают темп-ру 1300—1400°. При осадительной плавке образуется черновая С., штейн, шлак и газы. Черновая С. содержит 3—5% железа и примеси мышьяка, свинца, меди, золота и серебра, содержащиеся в исходном сырье. Извлечение С. в черновой металл составляет 77—92%, в зависимости от содержания ее в исходном сырье.

Восстановительная плавка С. основана на восстановлении ее окислов до металла твердым углеродом и ошлаковании пустой породы. Плавку ведут в отражательных печах или в коротких барабанных печах при 800—1000°. Шихта для плавки состоит из окисленной руды либо огарка от обжига «намертво» (см. *Сурьмы окислы*), либо возгонов дистилляционного обжига, древесного угля или кам.-уг. пыли и флюсов (сода, поташ). В результате восстановительной плавки получается черновая С. более чистая, чем при осадительной плавке (более 99% Sb). Извлечение металла 80—90%. Прямая плавка в шахтных печах применяется для выплавки металла из бедного окисленного или сульфидного крупнокускового сырья. Плавка ведется в шахтных печах; максимальная темп-ра в области, расположенной несколько выше фурм, 1300—1500°, достигается горением кокса — составной части шихты. Флюсом служит известняк, пиритные огарки или железная руда. Металл получается как за счет восстановления коксом Sb_2O_3, так и в результате взаимодействия неокислившегося антимонита со Sb_2O_3 при постоянном удалении SO_2 из расплава печными газами: $Sb_2S_3+2Sb_2O_3 \rightleftarrows 6Sb+3SO_2$. Продукты плавки (черновой металл и шлак) стекают в нижнюю часть печи — горн — и выпускаются из него в отстойник.

Гидрометаллургич. способ получения С. находит все большее применение. Он состоит из двух стадий: обработка сырья с переводом в раствор соединений С. и выделение С. из растворов. В пром-сти применяют обработку всех видов сырья растворами едкого и сернистого натрия. При этом сульфид и окись С. переходят в раствор в виде сульфосолей и солей сурьмяных к-т. Из этого раствора С. выделяют электролизом. Черновая С. содержит от 1,3% до 15% примесей (железо, мышьяк, сера и др.). Для получения чистой С. применяют рафинирование методами пирометаллургии (огневое рафинирование) или электролитическое. Огневое рафинирование С. наиболее широко применяют в пром-сти. При добавлении к расплавленной черновой С. стибнита (крудум) примеси железа и меди образуют сернистые соединения и переходят в штейн. Мышьяк удаляют в виде арсената натрия при плавке в окислительной атмосфере (продувка воздухом) с содой или поташом; при этом удаляется и сера. Рафинирование ведут в отражательных печах. При наличии благородных металлов применяют анодное электролитич. рафинирование, позволяющее сконцентрировать благородные металлы в шламе. Электролитом является сернокислый р-р SbF_3. Катодами служат медные листы. Катодная С. выделяется в виде светло-серого кристаллич. плотного осадка и затем подвергается переплавке. Содержание С. в катодном металле 99,3%. Для получения С. особой чистоты применяют зонную плавку в атмосфере аргона.

Применение. С. находит широкое применение в технике в виде сплавов и соединений. Сплав С. со свинцом (от 5 до 15% Sb), т. наз. твердый свинец, используется для изготовления пластин аккумуляторов, листов и труб для химич. пром-сти, для оболочек телеграфных, телефонных и электрич. кабелей. Типографский металл — сплав свинца, олова и С. (от 5 до 30% Sb) применяют для изготовления типографского шрифта. Подшипниковые металлы (бабиты) — сплав С. с оловом, свинцом и медью (от 4 до 15% Sb) используют в качестве вкладышей подшипников. В последние годы большое применение в произ-ве полупроводниковых приборов находят С. высокой чистоты и антимониды. Чистую С. (общая сумма примесей $1 \cdot 10^{-4}$ вес.%) применяют как донорную добавку при произ-ве полупроводников из германия, а также она служит исходным материалом для приготовления антимонидов (AlSb,

GaSb, InSb). Антимонид индия применяют для построения датчиков Холла, для преобразования неэлектрич. величин в электрические, в счетно-решающих устройствах, в качестве фильтра и регистратора инфракрасного излучения. На основе AlSb и GaSb созданы высокочастотные диоды и триоды. Благодаря большой ширине запрещенной зоны AlSb применяют для построения солнечных батарей. Искусственно-радиоактивный изотоп Sb^{124} используют в источниках γ-излучения и источниках нейтронов. Трехокись сурьмы, сульфиды и хлориды применяют в различных областях пром-сти (см. ст. о соответствующих соединениях).

Лит.: Gmelin, 8. Aufl., Syst.-Num. 18 — Antimon, Tl 1—2, B., 1942—50; Mellor, v. 9, L.—N. Y.—Toronto, 1947, то же, переизд., 1952; Ullmann, 3. Aufl., Bd 3, München—B., 1953, S. 806—27; Pascal, t. 3, P., 1957; Kirk, v. 2, N. Y., 1948, p. 5069; Шиянов А. Г., Производство сурьмы, М., 1961; Wang Ch. Y., Antimony, 3 ed., L., 1952; Ферьянчич Ф. А., Методы химического анализа для рудничных и полевых лабораторий цветной металлургии, М., 1947; Wendt W., Antimon und seine Verhüttung, Wien, 1950.

О. Е. Крейн.

СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — один из наиболее изученных классов устойчивых металлоорганич. соединений. Соединения трехвалентной сурьмы часто рассматривают как производные сурьмянистого водорода SbH_3 и в связи с этим называют *стибинами*. Основные типы С. с. приведены ниже.

Наиболее исследованы ароматич. С. с. типов: R_3SbX_2, R_3Sb, $RSb(OH)_2O$.

Соединения 3-валентной сурьмы

I. $RSbCl_2$	— Хлористая фенилсурьма (фенилдихлорстибин)
II. R_2SbCl	— Хлористая дифенилсурьма (дифенилхлорстибин)
III. R_3Sb	— Трифенилсурьма (трифенилстибин)
IV. $RSb{=}SbR$	— Стибинбензол
V. $RSbO$	— Фенилстибиноксид
VI. $(R_2Sb)_2O$	— Дифенилстибиноксид

Соединения 5-валентной сурьмы

VII. $RSbX_4$	— Четыреххлористая фенилсурьма
VIII. R_2SbX_3	— Трехлористая дифенилсурьма
IX. R_3SbX_2	— Двухлористая трифенилсурьма
X. R_4SbX	— Хлористая тетрафенилсурьма (хлористый фенилстибоний)
XI. R_5Sb	— Пентафенилсурьма
XII. $RSb(OH)_2O$	— Фенилстибиновая кислота
XIII. $R_2Sb(OH)O$	— Дифенилстибиновая кислота
XIV. R_3SbO	— Окись трифенилсурьмы.

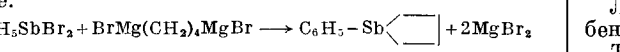
Примечание. Названия даны для случая $R=C_6H_5$, $X=Cl$.

Получение С. с.: 1) С. с. типа (III) получают обычно реакцией Гриньяра и с помощью литийорганич. соединений:

$$SbCl_3+3RMgX \longrightarrow R_3Sb+3MgClX$$

$$RSbX_2+2R'MgX \longrightarrow RSbR'_2+2MgX_2$$

По Гриньяру получают также С. с. с сурьмой в цикле:



$$C_6H_5SbBr_2+BrMg(CH_2)_4MgBr \longrightarrow C_6H_5-Sb\langle\square\rangle+2MgBr_2$$

Пентафенилсурьму удалось получить (Виттиг) действием фениллития на (IX):

$$(C_6H_5)_3SbCl_2+2C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_5Sb+2LiCl$$

2. Для синтеза (III) может служить реакция Вюрца — Михаелиса:

$$SbCl_3+6Na+3C_6H_5Cl \longrightarrow (C_6H_5)_3Sb+6NaCl$$

3. Т. наз. «квазикомплексные» соединения сурьмы образуются присоединением ацетилена к галогенопроизводным сурьмы:

$$SbCl_5+CH\equiv CH \longrightarrow CHCl=CHSbCl_4$$

$$CHCl=CHSbCl_4+CH\equiv CH \longrightarrow (CHCl=CH)_2SbCl_3$$

$$(CHCl=CH)_2SbCl_3+CH\equiv CH \longrightarrow (CHCl=CH)_3SbCl_2$$

4. Наиболее универсальный метод синтеза ароматич. С. с. типа (XII) представляет реакция Барта—Шмидта, наз. «методом двойных диазониевых солей»:

$$ArN_2Cl+SbCl_3 \longrightarrow ArN_2Cl\cdot SbCl_3$$

$$ArN_2Cl\cdot SbCl_3+6NaOH \longrightarrow ArSb\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash ONa\end{matrix}+4NaCl+N_2+3H_2O$$

Разложение двойных диазониевых солей порошком цинка (см. *Несмеянова реакция*) позволяет получить другие типы С. с., напр. (V), (II):

$$ArN_2Cl\cdot SbCl_3+Zn+H_2O \longrightarrow ArSbO+N_2+ZnCl_2+2HCl$$

$$[ArN_2Cl]_2SbCl_3+2Zn \longrightarrow Ar_2SbCl+2N_2+2ZnCl_2$$

5. Действием солей иодония на (III) получают соли тетраарилстибония: $R_3Sb+Ar_2JCl \rightarrow [R_3\overset{+}{S}bAr]Cl^-+ArJ$.

6. Действием на металлич. сурьму свободными радикалами (напр., CH_3) получают различные стибины (препаративного значения метод не имеет):

$$Sb+2\dot{C}H_3 \longrightarrow \cdot Sb(CH_3)_2$$

$$2\cdot Sb(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2Sb-Sb(CH_3)_2;\ \cdot Sb(CH_3)_2+\dot{C}H_3 \longrightarrow Sb(CH_3)_3$$

Другие методы синтеза С. с. связаны с превращением одного их типа в другой путем окисления, восстановления, диспропорционирования и т. д.

Свойства С. с. Связь сурьмы с углеродом в С. с. менее прочна, чем связь мышьяка с углеродом в его органич. соединениях. В С. с. сравнительно легко происходит перераспределение радикалов, напр.:

$$2R_3Sb+SbCl_3 \longrightarrow 3R_2SbCl$$

$$R_2SbCl+SbCl_3 \rightleftarrows 2RSbCl_2$$

Эти реакции используются для синтеза (II) и (I). При нагревании С. с. может происходить диспропорционирование или деалкилирование:

$$4RSbO \longrightarrow (R_2Sb)_2O+Sb_2O_3$$

$$R_3SbX_2 \longrightarrow R_2SbX+RX$$

По отношению к действию кислот связь C—Sb довольно устойчива. Так, ароматич. С. с. можно нитровать и сульфировать, напр.:

$$(C_6H_5)_2SbOOH+2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (м\text{-}NO_2C_6H_4)_2SbOOH+2H_2O$$

С. с. трехвалентной сурьмы, особенно алифатич. ряда, легко окисляются. Триалкилсурьма моментально окисляется на воздухе, иногда с самовоспламенением. При осторожном окислении образуется окись триалкилсурьмы: $R_3Sb+O \rightarrow R_3SbO$. Триарилсурьма вполне устойчива на воздухе, но при действии хлорной меди окисляется до двухлористой триарилсурьмы:

$$Ar_3Sb+2CuCl_2 \longrightarrow Ar_3SbCl_2+Cu_2Cl_2$$

Легко окисляются также С. с. типа (II), (I) и особенно (IV).

Триалкилсурьма алкилируется галогеналкилами значительно труднее, чем соответствующие соединения мышьяка, а тем более фосфора. Триарил- и диарилалкилстибины не алкилируются.

С. с. типа (IX) восстанавливаются до 3-валентных С. с.:

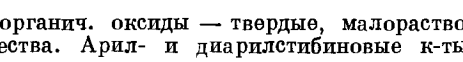
$$R_3SbCl_2+Zn \longrightarrow R_3Sb+ZnCl_2$$

Стибиновые к-ты восстанавливаются до стибиноксидов, последние тиосульфатом натрия превращаются в (IV):

$$2R_2Sb\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{matrix}+2H_2 \longrightarrow 2(R_2Sb)_2O+2H_2O$$

$$2C_6H_5SbO+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow C_6H_5-Sb{=}Sb-C_6H_5+2Na_2SO_4+2S$$

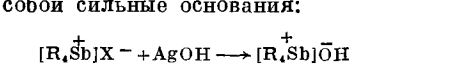
Соединения типов (I), (II), (VII) быстро гидролизуются; несколько труднее гидролизуются С. с. типа (IX):



$$2R_2SbX + H_2O \longrightarrow (R_2Sb)_2O + 2HCl$$
$$RSbX_4 + 3H_2O \longrightarrow RSb(OH)_2 + 4HX$$
$$R_3SbX_2 + H_2O \longrightarrow R_3SbO + 2HX$$

Сурьмаорганич. оксиды — твердые, малорастворимые вещества. Арил- и диарилстибиновые к-ты — кристаллы, растворимые в щелочах и нерастворимые в минеральных к-тах.

Действием влажной окиси серебра на соли типа (X) выделяют соответственно гидроокиси, представляющие собой сильные основания:



$$[R_4\overset{+}{S}b]X^- + AgOH \longrightarrow [R_4\overset{+}{S}b]\bar{O}H$$

Ароматич. соединения сурьмы подробно исследовались в целях получения из них лекарственных веществ против нек-рых инфекционных болезней. Практич. применение нашли стибозан (натриевая соль *м*-хлор-*п*-ацетиламинофенилстибиновой к-ты) для лечения болезни кала — азар, распространенной в Азии, и неостибозан (диэтиламмониевая соль той же кислоты).

Лит.: Кочешков К. А., Сколдинов А. П., Синтетические методы в области металлоорганических соединений, сурьмы и висмута, вып. 8, М.—Л., 1947; Morgan G. T., Organic compounds of arsenic and antimony, L., 1918. *Н. А. Несмеянов.*

СУРЬМЫ ГАЛОГЕНИДЫ — соединения сурьмы с галогенами типа $SbГ_3$ (где Г — F, Cl, Br и J) и $SbГ_5$ (где Г — только F и Cl).

Сурьма треххлористая $SbCl_3$ — бесцветные кристаллы ромбич. структуры, расплывающиеся на воздухе; плотн. 3,14. Т. пл. 73,2°, т. кип. 221°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -91{,}34$ *ккал/моль*. Давление пара (в *мм рт. ст.*): 5,4 (88°), 316 (198°), 756 (231,2°). При взаимодействии с водой разлагается с образованием соляной к-ты и оксихлорида SbOCl (белый осадок), нерастворимого в холодной воде и разлагающегося при действии кипящей; хлориды щелочных и щелочноземельных металлов предотвращают гидролиз $SbCl_3$ благодаря образованию более стойких двойных солей типа $Me_2[SbCl_6]$. В соляной и в серной к-тах при нагревании $SbCl_3$ растворяется; конц. азотной к-той окисляется. $SbCl_3$ получают непосредственным хлорированием металла, растворением сурьмы или ее окислов в соляной к-те, а также при взаимодействии Sb_2S_3 с хлором с последующей фракционной дистилляцией (разделение $SbCl_3$ и SCl_2). Применяют как исходный материал для получения чистой Sb_2O_3, а также для воронения стали, чернения цинка, в медицине, в качестве протравы в текстильном произ-ве и как реактив в аналитич. химии.

Сурьма пятихлористая $SbCl_5$ — жидкость лимонного цвета с неприятным запахом, дымящая на воздухе; плотн. 2,33. Т. пл. 3°; т. кип. 102°/68 *мм рт. ст.* Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -104{,}87$ *ккал/моль*. Выше 106° разлагается. При взаимодействии с водой $SbCl_5$ разлагается с образованием сурьмяной к-ты H_3SbO_4. С хлоридами нек-рых одновалентных металлов дает комплексные соединения типа $Me[SbCl_6]$. Образуется при слабом нагреве сурьмы с хлором или при хлорировании $SbCl_3$.

Сурьма трехфтористая SbF_3 — бесцветные кристаллы ромбич. структуры ($a = 7{,}25$ Å, $b = 7{,}49$ Å, $c = 4{,}95$ Å). Плотн. 4,38. Т. пл. 292,0°; т. кип. 319°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -217{,}2$ *ккал/моль*. Хорошо растворяется в воде (83,12% при 25°) и в плавиковой к-те. Получается при растворении сернокислой или хлористой сурьмы в плавиковой к-те. Применяется в составе электролита при электролитич. рафинировании сурьмы, а также в текстильной пром-сти и при производстве тефлона.

Сурьма пятифтористая SbF_5 — бесцветная жидкость, плотн. 2,99, т. пл. 7,0°; т. кип. 149,5°. В сухом воздухе SbF_5 испаряется без окисления. Во влажном воздухе образует гидрат $SbF_5 \cdot 2H_2O$. В воде интенсивно растворяется (с выделением тепла). SbF_5 можно получить при взаимодействии $SbCl_5$ с газообразным, не содержащим влаги, HF при комнатной темп-ре.

Сурьма трехбромистая $SbBr_3$ — бесцветные кристаллы ромбич. структуры; плотн. 4,15; т. пл. 97,0°; т. кип. 288°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -62{,}1$ *ккал/моль*. $SbBr_3$ поглощает воду, однако она менее гигроскопична, чем $SbCl_3$. В воде $SbBr_3$ разлагается с образованием SbOBr. Растворяется в соляной к-те; азотной к-той разлагается.

Трехиодистая сурьма SbJ_3 встречается в трех модификациях: тригональной, ромбической и моноклинной. Наиболее распространена тригональная красная модификация. При сублимации ниже 414° красные кристаллы переходят в желтые ромбические. Моноклинная модификация зеленовато-желтого цвета образуется при длительном воздействии солнечных лучей на р-р SbJ_3 в CS_2 и последующем испарении жидкости. Плотн. SbJ_3 4,85; т. пл. 170°; т. кип. 401°. Теплота образования $\Delta H^\circ_{298} = -23{,}0$ *ккал/моль*. На воздухе SbJ_3 устойчива даже при нагревании, не гигроскопична. При взаимодействии с водой разлагается с образованием SbOJ. Растворяется в соляной к-те незначительно. Легко растворима в р-рах HBr и HJ. Азотной к-той разлагается с выделением Sb_2O_3 и J_2. Аммиаком и р-рами щелочей разлагается даже при комнатной темп-ре. SbJ_3 может быть получена при растирании измельченной сурьмы с иодом.

Лит. см. при ст. *Сурьма*. *О. Е. Крейн.*

СУРЬМЫ ОКИСЛЫ — соединения сурьмы с кислородом, Sb_2O_3, Sb_2O_4 и Sb_2O_5.

Сурьма трехокись Sb_2O_3 — бесцветные кристаллы; ниже 570° устойчива кубич. решетка, $a = 11{,}1$ Å, плотн. 5,19. Выше этой темп-ры устойчива ромбич. решетка, $a = 4{,}92$ Å, $b = 12{,}46$ Å, $c = 5{,}42$ Å, плотн. 5,75. Теплота образования кубич. Sb_2O_3 $\Delta H^\circ_{298} = -165{,}5$ *ккал/моль*. Т. пл. 656°, т. кип. 1425°. Sb_2O_3 легко возгоняется. Давление пара (*мм рт. ст.*): 0,08 (505°) и 8,5 (656°). Уд. теплоемкость $C_p = 0{,}0927$ *кал/г·град* (18—100°) (для переплавленной Sb_2O_3). Растворимость в воде незначительна — 0,016 *г/л* при 15° и 0,01 *г/л* при 100°. Хорошо растворима в соляной и плавиковой к-тах, слабо в азотной; в конц. серной к-те растворяется при кипении, а при охлаждении снова выпадает в осадок. В расплавленных щелочах растворяется с образованием антимонитов. При нагревании на воздухе до 400—500° Sb_2O_3 окисляется до Sb_2O_4; при повышении темп-ры примерно до 1000° диссоциирует с образованием Sb_2O_3. Водород восстанавливает Sb_2O_3 при 600° до металла. При нагревании Sb_2O_3 с газообразным хлором наряду со $SbCl_3$ и $SbCl_5$ вначале получается Sb_2O_4, к-рый при дальнейшем нагревании разлагается. Бром окисляет Sb_2O_3 до Sb_2O_5 при комнатной темп-ре. С серой Sb_2O_3 взаимодействует ок. 600° с образованием Sb_2S_3. Углерод при 700—800° восстанавливает трехокись до металла.

Трехокись сурьмы получают в пром-сти при дистилляционном обжиге сурьмяных руд, к-рый ведут в шахтных печах, вращающихся трубчатых печах, а также в печах кипящего слоя и во взвешенном состоянии при 1000—1050°. Для предотвращения окисления трехокиси до четырехокиси ограничивают доступ воздуха, а при обжиге в кипящем слое в шихту добавляют уголь. Образующаяся в виде пыли Sb_2O_3 содержит примеси и применяется гл. обр. для получения сурьмы восстановительной плавкой. Чистую трехокись получают либо гидролизом р-ра $SbCl_3$, либо окислением

металла, с возгонкой продукта. Трехокись сурьмы применяется гл. обр. как пигмент для красок, глушитель для эмалей, протрава в текстильной пром-сти, в производстве невозгораемых тканей и красок; ее используют также для изготовления оптического (просветленного) стекла.

Сурьмы четырехокись Sb_2O_4 — белоснежные кристаллы, желтеющие при нагревании; структура кубич. гранецентрированная, $a = 10,28$ Å; плотн. 7,5 (сильно зависит от длительности прокаливания). Sb_2O_4 не плавится и не возгоняется. Выше 900° заметно, а при 1030° полностью разлагается с образованием Sb_2O_3. Теплота образования $\Delta H°_{298} = -214,00$ *ккал/моль*. В воде и кислотах растворяется слабо; растворима в расплавах щелочей. При нагревании с углем, сурьмой и сернистыми соединениями восстанавливается до Sb_2O_3. Четырехокись сурьмы может быть получена разложением пятиокиси при 750—800° или окислением трехокиси при 410—450°. В промышленном производстве сурьмы иногда производят обжиг сульфидных руд и концентратов с получением нелетучей четырехокиси — так наз. обжиг «намертво». Огарок затем подвергают восстановительной плавке для получения металла. Обжиг «намертво» ведут с избытком воздуха при 400—500° в отражательных, трубчатых, многоподовых печах, а также в печах кипящего слоя. При обжиге 7—10% сурьмы уносится с газами в виде трехокиси.

Сурьмы пятиокись Sb_2O_5 — светло-желтые кристаллы кубич. структуры, $a = 10,21$ Å; плотн. 7,86 (данные сильно расходятся от 3,78 для аморфной, до 7,86 для кристаллической). Устойчива до 357°, при более высоких темп-рах разлагается с образованием Sb_2O_4. Теплота образования $\Delta H°_{298} = -234,4$ *ккал/моль*. Sb_2O_5 является ангидридом сурьмяной к-ты. В воде мало растворима, но растворяется в водных р-рах щелочей с образованием солей сурьмяной к-ты — антимонатов. Хорошо растворяется в соляной к-те. Получается при прокаливании гидрата, образующегося при окислении сурьмы крепкой азотной к-той. Применяется в лечебных препаратах, в производстве стекла, керамики, красок и лаков, в текстильной и резиновой пром-сти, в качестве составной части люминесцентных покрытий ламп дневного света.

Лит. см. при ст. *Сурьма*. О. Е. Крейн.

СУРЬМЫ СУЛЬФИДЫ — соединения сурьмы с серой, Sb_2S_3 и Sb_2S_5. В соответствии с диаграммой состояния Sb—S существует только одно соединение сурьмы с серой — Sb_2S_3. Сравнительная неустойчивость Sb_2S_5, по-видимому, не позволяет обнаружить это соединение при изучении диаграммы состояния.

Сурьма трехсернистая Sb_2S_3, известна в трех модификациях: серо-черной кристаллической и двух аморфных. Наиболее устойчива кристаллич. форма. Оранжевая аморфная модификация образуется при действии H_2S на р-ры галогенидов Sb. Плотн. различных форм колеблется от 4,12 до 4,64. Т. пл. 548°; т. кип. 990°. Теплота образования черной кристаллич. модифик. $\Delta H°_{298} = -35,7$ *ккал/моль*. В воде и в разб. к-тах (не являющихся одновременно окислителями) Sb_2S_3 нерастворима. В р-рах щелочей и сульфидов щелочных металлов растворяется с образованием солей тиосурьмянистой к-ты (Me_3SbS_3), а в присутствии серы — солей тиосурьмяной (Me_3SbS_4) к-ты. Растворы окрашены в красный и желтый цвет. Свободные тиокислоты неустойчивы и легко разлагаются с выделением соответственно Sb_2S_3 и Sb_2S_5 (напр., при подкислении раствора). При нагревании на воздухе до 340° Sb_2S_3 окисляется до Sb_2O_3. Сродство к сере у Sb выражено слабее, чем у Cu, Ni, Fe. Это свойство используется при выплавке *сурьмы* из рудного сырья и при ее рафинировании. В пром-сти Sb_2S_3 (крудум) получают выплавкой (вытапливанием) из богатых штуфных руд (35—40% Sb). Процесс проводят в отражательных печах с наклонным подом при 650—800°, поддерживая восстановительную атмосферу. Вытапливаемый крудум стекает в нижнюю часть пода и затем его выпускают в отстойник. При небольших масштабах производства этот процесс ведут в тиглях или в вертикальных керамич. трубах. Sb_2S_3 служит основным сырьем для получения металлич. сурьмы и ее соединений. Ее применяют также в пиротехнике, производстве спичек и т. д.

Сурьма пятисернистая Sb_2S_5 — аморфный порошок яркого оранжево-красного цвета, плотн. 4,12. При нагревании до 170° отщепляет серу с образованием Sb_2S_3; легко воспламеняется. В воде Sb_2S_5 нерастворима, легко растворяется в р-рах щелочей и сернистых щелочей. В пром-сти Sb_2S_5 получают из Sb_2S_3 или из измельченного концентрата. Исходное сырье обрабатывают при нагреве до кипения р-ром NaHS или NaOH в присутствии серы. Сурьма переходит в раствор в виде солей сурьмяной и тиосурьмяной к-т. Соли кристаллизуют и разлагают разб. серной к-той, в результате чего выделяется Sb_2S_5. Пятисернистая сурьма применяется в резиновой пром-сти для вулканизации каучука.

Лит. см. при ст. *Сурьма*. О. Е. Крейн.

СУРЬМЯНИСТЫЙ ВОДОРОД (стибин) SbH_3 — бесцветный легковоспламеняющийся газ с неприятным запахом. Плотн. жидкого SbH_3 2,2 (при —17°). Т. пл. — 88,5°; т. кип. 17°. Теплота образования $\Delta H°_{298} = +34,27$ *ккал/моль*. Стибин немного растворим в воде и хорошо — в органич. растворителях (спирте, сероуглероде). При комнатной темп-ре С. в. распадается медленно, при 200° — очень быстро с выделением водорода и сурьмы, отлагающейся в виде зеркала. Стибин разлагается конц. кислотами и р-рами щелочей; в разб. р-рах кислот и щелочей довольно устойчив. Под действием окислителей быстро разлагается. Хлор взаимодействует со стибином даже при низких темп-рах с образованием Sb и $SbCl_5$.

Стибин получают при взаимодействии сплавов сурьмы (с Zn или Mg) с разб. р-рами кислот. Он был получен также при восстановлении Sb_2O_5 водородом под высоким давлением. Применяют в качестве фумиганта для борьбы с насекомыми — вредителями с.-х. растений. Токсичность стибина несколько больше, чем арсина и фосфина. Указываются случаи отравления стибином при рафинировании металлов, содержащих, помимо сурьмы, алюминий, цинк. При зарядке аккумуляторов также может образовываться стибин.

Лит.: Херд Д., Введение в химию гидридов, пер. с англ., М., 1955; см. также лит. к ст. *Сурьма*. О. Е. Крейн.

СУРЬМЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД — стержень из металлич. сурьмы, покрытой тонким слоем малорастворимой окиси (Sb/Sb_2O_3). Потенциал такого электрода зависит от концентрации водородных ионов в р-ре. Механизм образования продуктов окисления сурьмы очень сложен и идет в неск. стадий до различной степени окисления в зависимости от свойств поверхности электрода, pH р-ра, перемешивания р-ра электролита; поэтому потенциал С. э. лишь приблизительно линейно зависит от pH и м. б. выражен ур-нием:

$$E = a + b\,\mathrm{pH}$$

где a — величина, зависящая от качества сурьмяного электрода, состава электролита и электрода сравнения; b — величина, близкая к RT/nF.

Пределы точности измерений pH С. э. различны в различных средах. Для р-ров с pH от 2 до 7 погрешности составляют ок. 0,06 pH, для р-ров с pH от 7 до 12 — ок. 0,5 pH.

С. э. применяют для измерения pH и гл. обр. при потенциометрич. титрованиях. С. э. не имеет солевых,

белковых и коллоидных ошибок, на него не действуют такие электродные яды, как борная или синильная к-ты, взятые в небольших концентрациях, двуокись углерода и разб. р-ры хромовой и сернистой к-т. Но те же к-ты при высоких концентрациях и др. окислители и восстановители искажают показания С. э. Отравляюще действуют сульфитная щелочь, сероводород, H_2O_2. С. э. нельзя применять в присутствии ионов с более положительным потенциалом, чем сурьмяный.

При работе с С. э. концентрацию ионов водорода находят по калибровочным графикам. Приготовляют неск. буферных р-ров с точно известным значением pH, измеряют в них потенциал С. э. и строят график зависимости потенциала от величины pH. Поскольку С. э. не вполне подчиняется ур-нию Нернста, калибровочный график не является прямой линией.

Лит. см. при ст. *Стеклянный электрод.*

Е. Н. Виноградова.

СУСПЕНЗИИ (в з в е с и) — дисперсные системы, в к-рых дисперсная фаза является твердой, а дисперсионная среда — жидкостью. Границы дисперсности С. определяются границей коллоидной области (0,1 *мк*) и, с другой стороны, размерами частиц, быстро оседающих в обычных условиях (десятые доли *мм*). Дисперсность С. обычно определяется методами *седиментационного анализа* или по величине адсорбции добавок, вводимых в дисперсионную среду. С. могут быть получены конденсацией или диспергированием. Конденсационные С. образуются путем выделения твердой фазы из пересыщенного р-ра или переохлажденного расплава. Если рост кристалликов заканчивается на стадии коллоидной дисперсности, образуется коллоидный раствор — золь. При дальнейшем их росте возникает С. Частицы дисперсной фазы в таких С. являются правильными кристалликами или сросткам мельчайших кристалликов. Обычно конденсационные С. малорастворимых в воде веществ образуются в результате химич. реакции (напр., С. $BaSO_4$, $CaCO_3$, AgJ в воде). При использовании таких реакций в количественном анализе важно получить твердую фазу в возможно более грубодисперсном состоянии для быстрого и полного выделения ее в осадок (см. *Коагуляция*, *Стабилизация дисперсных систем*).

При образовании С. в процессах механич. диспергирования (тонкого измельчения) затрачивается работа A, пропорциональная поверхностному натяжению σ твердой фазы на границе с окружающей средой. С увеличением степени лиофильности С. или при адсорбции добавок из окружающей среды σ понижается и образование С. диспергированием облегчается. В пределе, при достаточно малом σ, С. образуются самопроизвольно за счет энергии теплового движения или при очень слабом механич. воздействии — перемешивании. Это имеет место, напр., при диспергировании по определенным «слабым» местам кристаллич. решетки — плоскостям спайности в решетке графита или бентонитовых глин. При этом дисперсность может повышаться до образования иногда значительной коллоидной фракции (коллоидные С.). При увеличении концентрации дисперсной фазы, т. е. при переходе от разбавленных к концентрированным С., в них возникает коагуляционная структура, обнаруживаемая по резкому увеличению объема осадков. В коллоидных С. возникают также явления *тиксотропии*.

С. имеют большое значение в ряде областей технологии (произ-во бумаги, лаков и красок, пластиков и резин). Действие активных *наполнителей* основано на приготовлении из них С. в наполняемой среде (напр., в каучуке при изготовлении резиновых смесей). Печатные и малярные краски являются стабилизованными С. пигментов в связующем (олифе). Произ-во керамич. изделий, кирпича, бетона и т. п. основано на структурообразовании в С. Многие геологич. и почвенные процессы связаны с С. (образование осадочных пород и намыв дельт в результате коагуляции С., переносимых реками, и т. д.).

Лит.: Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964.

П. А. Ребиндер.

СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ДРЕВЕСИНЫ — термич. разложение древесины в закрытых аппаратах без доступа воздуха; при этом из 1 $м^3$ древесины получают: 140—180 *кг* угля древесного, 280—400 *кг* жидкого дистиллята (в зависимости от влажности исходной древесины) и 80—100 *кг* неконденсирующихся горючих газов. При переработке жидкого дистиллята от С. п. д. лиственных пород получают (в расчете на 1 $м^3$ древесины): 22—30 *кг* уксусной к-ты, 4—5 *кг* растворителей древесно-спиртовых, 5,5—6 *кг* метанола и нек-рые другие продукты. Древесина хвойных пород дает пониженные выходы летучих продуктов и для С. п. д. не применяется (но ее можно использовать для получения древесного угля). С. п. д. осуществляют в печах и ретортах периодич. и непрерывного действия (новые предприятия оснащаются только вертикальными шахтными ретортами непрерывного действия). См. также *Термическая переработка топлива.*

Лит.: Козлов В. Н., Пиролиз древесины, М., 1952; Корякин В. И., Термическое разложение древесины, 2 изд., М., 1962.

Л. В. Гордон.

СУШКА — термич. процесс удаления (испарения) влаги из твердых материалов (о С. газов см. *Газов осушка*). В результате испарения влаги с поверхности возникает градиент концентраций влаги, являющийся движущей силой внутреннего ее перемещения из глубинных слоев материала к поверхности испарения. Это перемещение влаги сопряжено с нарушением ее связи с твердым материалом и с соответствующей затратой энергии, поэтому скорость (интенсивность) процесса зависит от формы связи влаги с сухим веществом материала. Различают след. формы связи влаги (по классификации П. А. Ребиндера): химическую — в строго определенных молекулярных соотношениях, включающую ионную и молекулярную связи; физико-химическую — в различных, не строго определенных соотношениях, включающую адсорбционную (в гидратных оболочках) и осмотич. связи; физико-механическую в неопределенных соотношениях, к к-рой относятся: структурная связь, связь в микро- и макрокапиллярах и связь смачивания. Химически связанная влага, как правило, в процессе С. не удаляется. Процесс С. в потоке воздуха при постоянных внешних условиях (темп-ре, влажности, давлении и скорости движения воздуха) характеризуется определенной зависимостью между удельным влагосодер-

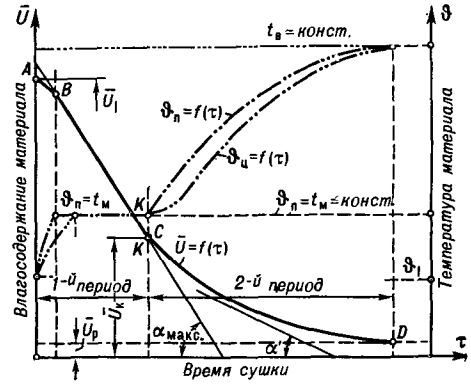


Рис. 1. Кривая сушки.

жанием материала $\bar{u}$ (количество влаги, приходящееся на единицу веса сухой части материала) и продолжительностью процесса τ (рис. 1). В начальной стадии

(участок AB) влагосодержание материала убывает медленно и тепло, переданное воздухом, расходуется преим. на нагрев материала от начальной темп-ры ϑ_1 до темп-ры адиабатич. насыщения (мокрого термометра) $\vartheta_п = t_м$ (стадия прогрева материала). На участке BC влагосодержание материала падает линейно и С. характеризуется постоянной скоростью $d\bar{u}/d\tau = tg\alpha_{макс} = const = N$ при неизменной темп-ре поверхности материала. Эта темп-ра в центре образца достигается несколько позже. Начиная с точки C, сушка протекает по кривой CD, ассимптотически приближающейся к равновесному влагосодержанию $\bar{u}_р$.

Процесс С. слагается, таким образом, из периода постоянной скорости С. и периода падающей скорости С. Влагосодержание материала в точке C наз. критич. влагосодержанием ($\bar{u}_к$). Интенсивность С. в первый период, когда давление паров влаги на поверхности материала ($P_м$) равно давлению насыщенных паров свободной жидкости при темп-ре поверхности ($P_н$), определяется темп-рой, влажностью, давлением и скоростью агента С., но не зависит от влагосодержания материала. Во втором периоде величина $P_и$ является функцией влагосодержания и темп-ры материала, причем $P_и < P_н$; конфигурация кривых во втором периоде зависит от формы связи влаги с сухим веществом материала.

Различают естественную С. на открытом воздухе и искусственную, в специальных устройствах — сушилках — с организованным и регулируемым подводом тепла, обеспечением заданного режима темп-р, давления и скорости агента С. (воздуха, дымовых газов). Сушилки бывают периодич. и непрерывного действия. По способу сообщения тепла различают сушилки конвективные, контактные, терморадиационные, сублимационные и высокочастотные.

В конвективных сушилках тепло, необходимое для процесса, доставляется газообразным сушильным агентом (нагретым воздухом, топочными газами или их смесью с воздухом) при непосредственном его соприкосновении с поверхностью материала. В случаях, когда не допускается соприкосновение высушиваемого материала с кислородом воздуха, или, если пары удаляемой влаги огнеопасны, сушильным агентом служат инертные газы (азот, CO_2 и др.) или перегретый водяной пар. В простейшем виде сушильный процесс осуществляется т. обр., что сушильный агент, нагретый до темп-ры, предельно допускаемой высушиваемым материалом, однократно используется в сушильном аппарате. Этот процесс наз. основным. Для термолабильных материалов снижение темп-ры достигается устройством внутри сушильной камеры дополнительной поверхности нагрева или нагреванием воздуха по ходу процесса за счет тепла, полностью вносимого в сушильную камеру. Для С. материалов, требующих повышенной влажности сушильного агента и невысоких темп-р, применяются сушилки с возвратом (рециркуляцией) части отработавшего воздуха, а также сушилки с промежуточным подогревом воздуха между отдельными ступенями (зонами) и одновременной рециркуляцией. Для С. огне- и взрывоопасных материалов, или в случае, когда удаляемая жидкость является ценным продуктом (спирты, эфиры и др. растворители), применяются схемы с полной (замкнутой) циркуляцией инертных газов, включающие дополнительно конденсаторы-холодильники для конденсации и удаления из системы испаряющейся влаги, и одновременного осушения циркулирующих в системе газов.

Расчет конвективных сушилок. Количество удаляемой влаги (W *кг/час*) при С. G_1 *кг/час* материала с начальной влажностью w_1% до заданной конечной влажности w_2% может быть определено по ф-ле:

$$W = G_1 \frac{w_1 - w_2}{100 - w_2}$$

При расчете сушильных аппаратов обычно оперируют влагосодержанием d *кг/кг*, выражающим количество влаги во влажном воздухе, приходящееся на 1 *кг* сухой его части. Зная влагосодержание воздуха на входе в сушильную камеру (d_1) и на выходе из нее (d_2), легко определить требуемый расход сухого воздуха на сушильную установку: $L = W/(d_2 - d_1)$ *кг/час*. Влагосодержание воздуха при общем давлении B и относительной влажности φ определяется по ф-ле: $d = 0{,}622\, \varphi P_н/(B - \varphi P_н)$ *кг/кг* сухого воздуха. Расход тепла Q *ккал/час* на высушивание материала определяют по начальному (J_0) и конечному (J_2) теплосодержаниям воздуха [$J = 0{,}24\ t + (595 + 0{,}47t)d$ — количество тепла, содержащееся во влажном воздухе и отнесенное к 1 *кг* сухой его части].

В процессе С. тепло расходуется не только на испарение влаги, но и на нагревание высушенного материала ($Q_м$), транспортных устройств ($Q_{тр}$) и компенсацию потерь в окружающую среду (Q_s); учитывая также тепло, вводимое в сушильную камеру с удаляемой из материала влагой ($Wc\vartheta_1$), полный расход тепла можно выразить ф-лой:

$$Q = L(J_2 - J_0) + (Q_м + Q_{тр} + Q_s) - W_c\vartheta_1 \text{ ккал/час}$$

Очевидно, что при одинаковых начальных и конечных параметрах сушильного агента (d_0 и J_0, d_2 и J_2) все варианты сушильного процесса равноценны в смысле расхода тепла и сушильного агента, поступающего в систему. Статику сушильного процесса удобно анализировать в J—d диаграммах влажного воздуха, приводимых в руководствах по сушильному делу.

Конвективные сушилки широко применяются в пром-сти и осуществляются в след. наиболее типичных конструкциях.

Барабанная сушильная установка для мелкокусковых и сыпучих материалов (рис. 2) представляет собой полый цилиндр с внутренней насадкой для непрерывного пересыпания и перемешивания материала и обеспечения интенсивного его контакта с воздухом. Барабан опирается бандажами на опорные ролики и устанавливается горизонтально либо с небольшим наклоном (0,5—3°) в направлении движения материала; вращение барабана (0,5—8 *об/мин*) производится посредством зубчатого венца

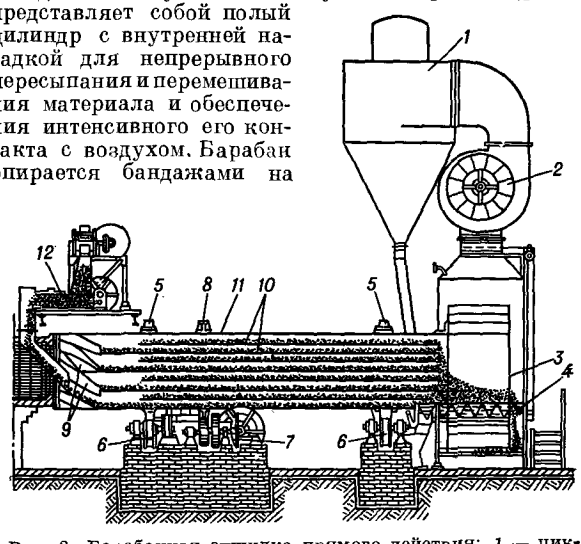


Рис. 2. Барабанная сушилка прямого действия: *1* — циклон; *2* — вентилятор; *3* — разгрузочная камера; *4* — шнек; *5* — бандажи; *6* — опорные ролики; *7* — привод; *8* — зубчатый венец; *9* — винтовые лопасти; *10* — внутренняя насадка; *11* — барабан; *12* — питатель.

и ведущей шестерни. Диаметр барабана достигает 2800 *мм*, а длина его равна 3,5—7 диаметрам. Расход тепла при работе на дымовых газах от специальной топки составляет от 850 до 1500 *ккал/кг* испаряемой влаги, а расход энергии на вращение барабана и тяговые устройства — примерно 5—7 *квт-ч/т* испаряемой влаги. Напряжение рабочего объема барабана по испаряемой влаге достигает 200 *кг/м³·час* при высокой темп-ре газов и 5—10 *кг/м³·час* при низкой темп-ре сушильного агента.

Пневматическая сушилка (рис. 3) для зернистых материалов различного гранулометрич. состава представляет собой одну или несколько последовательно соединенных вертикальных труб, в к-рых высушиваемый материал перемещается с потоком воздуха (или других газов), имеющим скорость, превышающую скорость витания самой крупной частицы (на практике 10—40 *м/сек*). Благодаря кратковременному пребыванию высушиваемого материала в трубах (1—5 *сек*), возможно применение сушильного агента с высокой температурой без ущерба для качества материала. Сушилка проста, компактна, хорошо сочетается с *пневмотранспортом* высушиваемого материала, но требует повышенного расхода электроэнергии и тепла (до 2000 *ккал/кг* влаги).

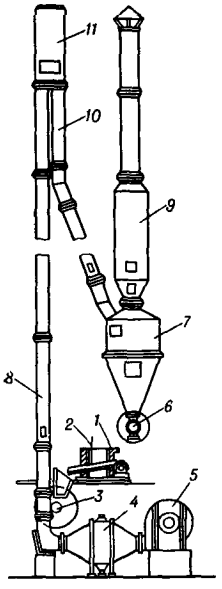


Рис. 3.

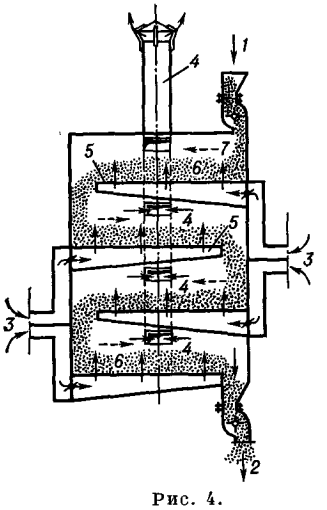


Рис. 4.

Рис. 3. Пневматическая сушилка: *1* — сборник; *2* — дозер; *3* — питательный валик; *4* — калорифер; *5* — вентилятор; *6* — разгрузочный валик; *7* — циклон; *8* — труба; *9* — фильтр; *10* — спускная труба; *11* — амортизатор.

Рис. 4. Сушилка с транспортом материала в псевдоожиженном состоянии: *1* — вход влажного материала; *2* — выход высушенного материала; *3* — вход горячего воздуха; *4* — выход отработанного воздуха; *5* — полки; *6* — кипящий слой материала; *7* — направление движения материала.

В сушилке с псевдоожиженным слоем (рис. 4) высушиваемый сыпучий материал перемещается по газораспределительной решетке, через отверстия к-рой снизу продувается предварительно нагретый сушильный агент со скоростью, необходимой для псевдоожижения материала. Интенсивное перемешивание материала, обусловливающее изотермичность слоя и высокую интенсивность тепло- и массообмена, позволяет работать с повышенными начальными темп-рами сушильного агента. Непрерывнодействующие сушилки с «кипящим» слоем могут состоять из нескольких ступеней для последовательного перемещения высушиваемого материала с различными темп-рами и скоростями сушильного агента. Рассматриваемые сушилки весьма компактны, просты по устройству, обладают высокой производительностью, легко поддаются автоматизации, отличаются высокой интенсивностью процесса и хорошей равномерностью С., но требуют повышенного расхода электроэнергии, отличаются большим уносом и истиранием твердых частиц.

В распылительных сушилках (рис. 5) образующаяся при диспергировании материала развитая поверхность соприкосновения его с сушильным агентом значительно снижает время С. (в нек-рых случаях до долей секунды), что особенно важно для термолабильных материалов. Распыление растворов производится быстровращающимися дисками (до 20 000 *об/мин*) либо механич. или пневматич. форсунками. Интенсивность С. зависит от степени дисперсности распыленной жидкости и темп-ры сушильного агента. Высушенный материал, представляющий собой порошок, оседает в нижней части сушильной камеры и выгружается скребковым механизмом. Скорость газового потока должна быть ниже скорости витания частиц (обычно 0,2—0,4 *м/сек*), что приводит к большим габаритам сушильной камеры. Напряжение объема сушильной камеры по испаряемой влаге составляет от 2—4 *кг/м³·час* (при 130—150°) до 15—25 *кг/м³·час* (при 500—700°). Распылительные сушилки, как правило, снабжаются мощными пылеулавливающими устройствами.

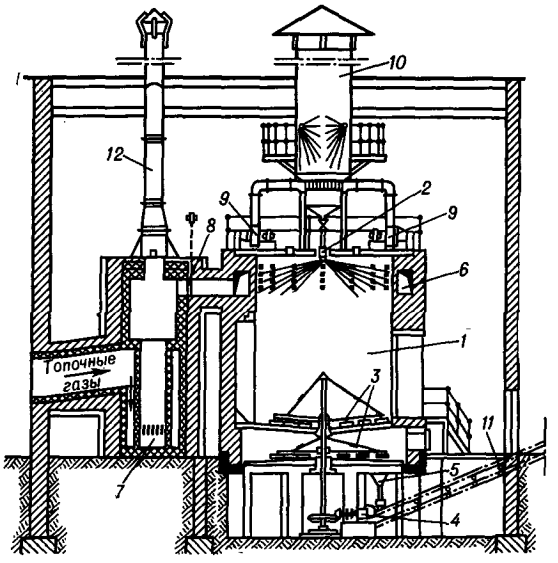


Рис. 5. Распылительная сушилка для сульфитных щелоков: *1* — башня распылительная; *2* — форсунка; *3* — скребки; *4* — привод для скребков; *5* — выгрузочный бункер; *6* — каналы для подачи горячих газов; *7* — керамический циклон для очистки топочных газов; *8* — заслонка; *9* — центробежные вентиляторы; *10* — промывательная башня; *11* — ленточный транспортер; *12* — растопочная труба.

Паровая трубчатая сушилка (рис. 6), применяемая для С. углей и кристаллич. материалов, состоит из наклонного вращающегося пучка параллельных труб, обогреваемых с наружной поверхности паром.

Материал равномерно распределяется специальным загрузочным приспособлением по трубкам и при вращении барабана со скоростью 2—9 *об/мин* передвигается к месту выгрузки. Для лучшего заполнения трубок, перемешивания материала и увеличения поверхности испарения внутрь трубок вставляются винтовые насадки с уменьшающимся шагом винта в направлении выгрузки материала. Воздух всасывается

в трубки из помещения за счет разряжения, создаваемого в выгрузной части барабана.

Греющий пар поступает в межтрубное пространство барабана через отверстия в передней цапфе. Конденсат стекает в нижнюю наклонную часть барабана

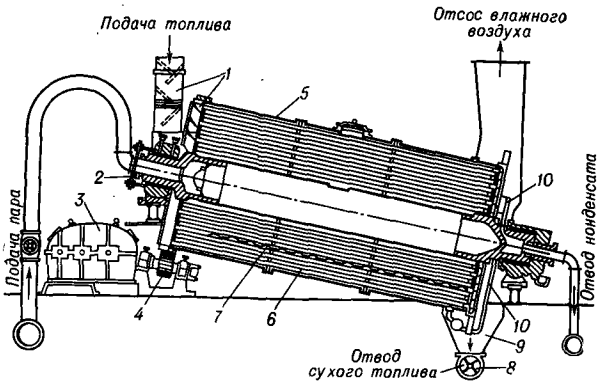


Рис. 6. Трубчатая сушилка: *1* — загрузочное устройство для подачи влажного материала; *2* — передняя цапфа; *3* — редуктор; *4* — фрикционный привод; *5* — барабан трубчатой сушилки; *6* — трубки; *7* — трубные винтовые вставки; *8* — шнек для отвода высушенного материала; *9* — камера для выгрузки материала; *10* — трубки для отвода конденсата.

и отводится в конденсатоотводную трубу. Верхняя и нижняя цапфы соединены с центральной трубой и являются опорами барабана. Удельный расход тепла составляет 750—900 *ккал/кг* испаряемой влаги; электроэнергии 5—6 *квт-ч/т* испаряемой влаги. Напряжение поверхности нагрева трубок по испаряемой влаге составляет 2—7 *кг/м²·час*.

С. пастообразных материалов производится в **петлевых сушилках** (рис. 7), в к-рых высушиваемый материал из бункера (через питатель) поступает на сетчатую ленту, впрессовывается внутрь ячеек сетки посредством двух вальцов и передвигается с помощью системы барабанов по сушильной камере.

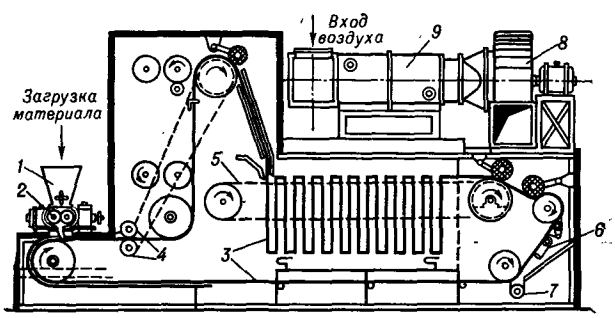


Рис. 7. Петлевая сушилка для пастообразных материалов: *1* — бункер с лопастной мешалкой; *2* — шестеренчатый питатель; *3* — движущаяся сеточная лента; *4* — обогреваемые вальцы; *5* — цепной конвейер; *6* — ударник для встряхивания сетки; *7* — шнековый транспортер; *8* — центробежный вентилятор; *9* — пластинчатый подогреватель.

В конце камеры сетка направляется к ударному механизму, посредством к-рого высушенный материал автоматически выбивается из ячеек сетки и попадает на выгрузной шнек. Уд. расход тепла 1100—1250 *ккал/кг* испаряемой влаги; напряжение (считая на одну сторону ленты) 1,6—2,6 *кг влаги/м²·час*; расход электроэнергии ок. 25 *квт-ч/т* удаляемой влаги.

В контактных сушилках тепло, необходимое для процесса С., передается теплопроводностью от нагретой поверхности, с к-рой соприкасается высушиваемый материал. Такие сушилки работают под атмосферным давлением или вакуумом и представляют собой цилиндрич. барабаны, вальцы или плиты, обогреваемые дымовыми газами, водяным паром, горячей водой или высокотемп-рными органич. теплоносителями. На рис. 8 показаны одновальцевая и двухвальцевая непрерывнодействующие вакуум-

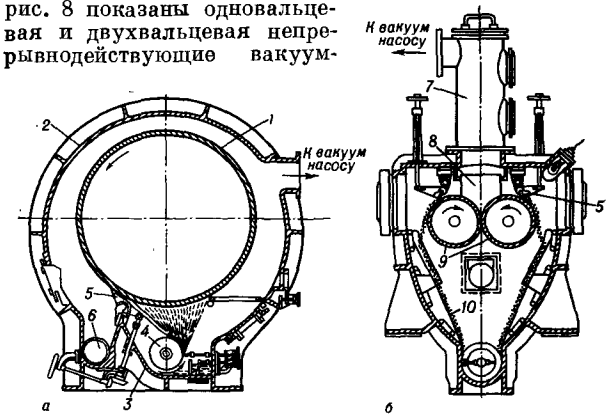


Рис. 8. Вакуум-сушилки: *а* — одновальцевая; *б* — двухвальцевая; *1* — полый барабан (валец); *2* — корпус; *3* — корыто; *4* — распределительный валик; *5* — нож; *6* — шнек; *7* — приемный колпак; *8* — сборник; *9* — вальцы; *10* — наклонные стенки.

ные сушилки для жидких и пастообразных материалов (красителей, пектинового клея, молока и др.). Удельный расход тепла в таких сушилках доходит до 750—850 *ккал/кг* испаряемой влаги.

В терморадиационных сушилках тепло материалу передается в основном от нагретых ниже темп-ры свечения металлич. и керамич. поверхностей (сушка инфракрасными лучами) или зеркальных ламп с рефлектором (сушка субинфракрасными лучами). Такие сушилки, обогреваемые электричеством или газом, эффективны при С. тонкостенных изделий с большим коэфф. поглощения лучистого потока (напр., лакокрасочных покрытий на металлических и деревянных изделиях, тканей, бумаги, обоев и др.). Терморадиационные сушилки отличаются простотой устройства, возможностью тонкой и гибкой регулировки и автоматизации процесса С., но требуют значительного расхода электроэнергии. На рисунке 9 показана секция терморадиационной сушилки, оборудованной электролампами с рефлекторами.

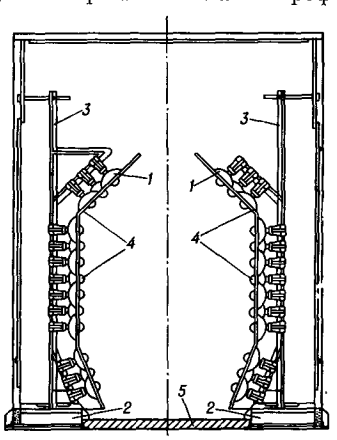


Рис. 9. Секция ламповой сушилки: *1* — рефлектор; *2* — короб для подачи воздуха; *3* — подвижная панель; *4* — отражательный лист; *5* — изоляционный кирпич.

В сублимационных сушилках влага удаляется в замороженном состоянии под высоким вакуумом (остаточное давление 0,05—1,0 *мм* рт. ст.), а необходимое тепло подводится к материалу от нагретых поверхностей или радиацией от нагретых экранов. Процесс С. делится на след. периоды: 1) самозамораживания, происходящего в результате снижения давления в сушильной камере и сопровождающегося интенсивным самоиспарением влаги; 2) сублимации льда; 3) испарения остаточной влаги. На рис. 10 приведена прин-

ципиальная схема сублимационной установки для С. пищевых продуктов. Установка состоит из цилиндрич. сублиматора, снабженного обогреваемыми горячей водой пустотелыми плитами, на к-рые устанавливаются противни с высушиваемым

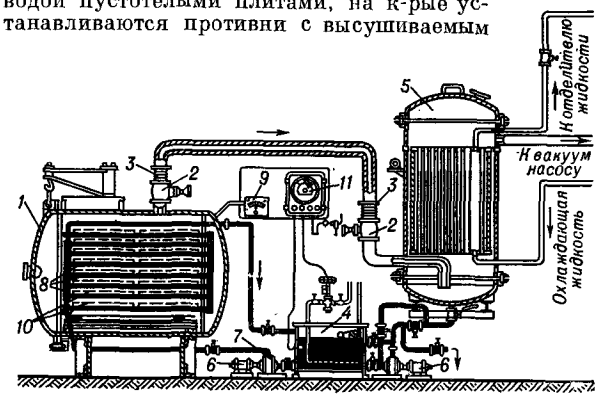


Рис. 10. Схема сублимационной сушильной установки для пищевых продуктов: *1* — сублиматор; *2* — сильфонный вентиль; *3* — сильфон; *4* — бак для горячей воды; *5* — конденсатор-вымораживатель; *6* — электродвигатели; *7* — центробежный насос; *8* — греющие плиты; *9* — термовакуумметр; *10* — противни с продуктом; *11* — терморегулятор.

материалом. Пары влаги направляются в трубчатый конденсатор-вымораживатель, соединенный с вакуум-насосом. Достоинством сублимационной С. является сохранение основных биологич. качеств материала и незначительный удельный расход тепла (q = 500—550 *ккал/кг* испаряемой влаги). К недостаткам установки относятся ее громоздкость, сложность.

В высокочастотных сушилках прогрев высушиваемого материала по всей толщине производится токами высокой частоты, что во многих случаях ускоряет процесс С., особенно для материалов, обладающих большим сопротивлением внутреннему перемещению влаги. На рис. 11 показана схема конвейерной высокочастотной сушилки. Влажный материал, загруженный равномерным слоем на верхнюю конвейерную ленту, проходит между пластинами конденсатора и нагревается. После некоторой выдержки, во время к-рой темп-ра порошка понижается, высушиваемый материал поступает на нижнюю конвейерную ленту и снова проходит между пластинами конденсатора, где вторично нагревается. При дальнейшем продвижении на ленте материал охлаждается воздушным потоком и в готовом виде выходит за пределы камеры. Недостатком установки является ее высокая стоимость, значительный расход электроэнергии (2,5—5 *квт-ч* на 1 *кг* испаряемой влаги), сложность эксплуатации.

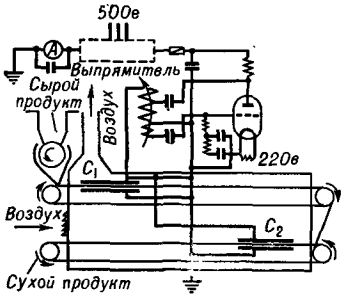


Рис. 11. Схема конвейерной высокочастотной сушилки.

Лит.: Ворошилов А. П., Барабанный сушильный агрегат, М.—Л., 1934; Гержой А. П., Самочетов В. Ф., Зерносушение и зерносушилки, 3 изд., М., 1958; Гинзбург А. С., Сушка пищевых продуктов, М., 1960; Гинзбург Д. Б. [и др.], Печи и сушила силикатной промышленности, 2 изд., М., 1956; Лебедев П. Д., Расчет и проектирование сушильных установок, М.—Л., 1963; его же, Сушка инфракрасными лучами, М.—Л., 1955; Лурье М. Ю., Сушильное дело, М.—Л., 1948; Лыков А. В., Тепло- и массообмен в процессах сушки, М.—Л., 1956; Лыков М. В., Сушка распылением, М., 1955; Михайлов Н. М., Вопросы сушки топлива на электростанциях, М.—Л., 1957; Соколов П. В., Сушка древесины, М.—Л., 1955; Федоров И. М., Теория и расчет процесса сушки во взвешенном состоянии, М.—Л., 1955; Кришер О., Научные основы техники сушки, пер. с нем., М., 1961; Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Сушка в кипящем слое, Л.—М., 1964.

М. Г. Ефимов.

СФЕРОФИЗИН — дибензоат 1-гуанидино-4-(изоамилен-1)-аминобутана, мол. в. 442,56 — белый кристаллич. порошок без запаха, горьковатого вкуса;

$$(CH_3)_2CH-CH=CH-NH-(CH_2)_4-NH-C(=NH)NH_2 \cdot 2C_6H_5COOH$$

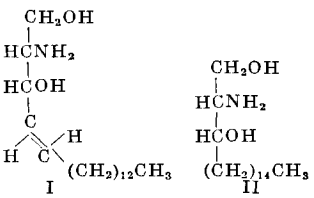
т. пл. 151—153°; хорошо растворим в воде, спирте, р-рах едких и углекислых щелочей; нерастворим в эфире и хлороформе. При кипячении С. с водным р-ром NaOH образуется аммиак. При действии на водный раствор С. соляной кислоты выделяется *бензойная кислота* (белый кристаллический осадок, растворимый в эфире). Количественно С. определяют броматометрически.

С.— природный алкалоид, выделяемый из растения сферофиза солончаковая (Sphaerophysa salsula Pall. D. C.) сем. бобовых, произрастающего в Средней Азии, Сибири и на Алтае. С. снижает кровяное давление, вызывает повышение тонуса и усиление сокращений мускулатуры матки; применяют при гипертонич. болезни и в акушерско-гинекологич. практике.

Лит.: Рубинштейн М. М., Меньшиков Г. П., Ж. общ. химии, 1944, **14**, вып. 3, 161, 172; Дозорцева П. М., Фармакология и токсикология, 1950, **13**, № 4, 42.

Л. Н. Яхонтов.

СФИНГОЗИН (D-*эритро*-1,3-диокси-2-амино-4-*транс*-октадецен) $C_{18}H_{37}O_2N$ (I), мол. в. 299,50— бесцветные игольчатые кристаллы; т. пл. 81,5—83° (из эфира); $[\alpha]_D^{22}$ = —3,4° ($CHCl_3$). С. растворим в спирте, эфире, ацетоне, петролейном эфире, нерастворим в воде; обладает свойствами основания: с H_2SO_4 образует труднорастворимый сульфат, т. пл. 240—260° (с разл.); при ацилировании уксусным ангидридом в пиридине дает 0, 0, N-триацетилсфингозин, т. пл. 102—102,5°, используемый для идентификации С.



С. может быть получен препаративно кислотным гидролизом цереброзидов или синтетически из *транс*-2-гексадеценовой к-ты и этилацетата. С. входит в состав *сфинголипидов* и в виде этих соединений часто встречается в тканях животных, в виде свободного основания С. в тканях не обнаружен. С.— мощный ингибитор превращения протромбина в *тромбин*, в связи с чем предполагают, что С. является природным ингибитором процесса свертывания крови; концентрация С. резко повышается при гемофилии. Из поджелудочной железы, печени и эмбриональной ткани выделен сфингозинфосфорилхолин — соединение, повидимому, являющееся промежуточным в биосинтезе сфинголипидов. В тканях животных, в частности в печени, селезенке и др., широко распространены N-ацилпроизводные С., т. наз. церамиды, напр. N-церебронил-сфингозин.

С. синтезируется в тканях животных из пальмитиновой к-ты и серина. Кроме С., в животных тканях встречаются родственные ему соединения, в частности D-*эритро*-дигидросфингозин (II), т. пл. 102—104°, $[\alpha]_D^{18}$ = +0,6° ($CHCl_3$), к-рый выделен при кислотном гидролизе сфинголипидов мозга и селезенки, а также при каталитич. гидрировании С.

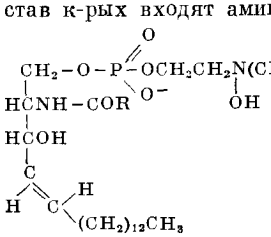
Методы количественного определения С. основаны на выделении его в виде 2,4-динитрофенилпроизводного, а также окислении HJO_4 и определении обра-

зующегося формальдегида. С. может также быть определен колориметрически в виде комплекса с метилоранжем, экстрагируемого этилацетатом.

Лит.: Труды V Международного биохимического конгресса, Москва, 10—16 авг. 1961. Симпозиум VII, М., 1962, с. 122; Carter H. E. [a. o.], Federat. Proc., 1957, 16, № 3, 817; Canad. J. Biochem. and Physiol., 1956, 34, № 2, 320; Shapiro D., Segal K., J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 22, 5894; Progress in the chemistry of fats and other lipids, v. 4, L.—N. Y.—P., 1957, p. 98. *В. Б. Спиричев.*

СФИНГОЛИПИДЫ — сложные *липиды*, в состав к-рых входит аминоспирт *сфингозин* или родственные ему соединения: дигидросфингозин, фитосфингозин, дегидрофитосфингозин и др. К С. относятся: *сфингомиелины*, *сульфолипиды*, *цереброзиды* и др. сложные гликозиды сфингозина. *В. Б. Спиричев.*

СФИНГОМИЕЛИНЫ — сложные *липиды*, в состав к-рых входят аминоспирты, *сфингозин* и *холин*, а также остаток фосфорной к-ты и жирной к-ты; относятся к *фосфолипидам*.



COR – остаток жирной к-ты.

Среди жирных к-т, входящих в состав С., наиболее часто встречаются C_{24}-кислоты: лигноцериновая, цереброновая (α-оксилигноцериновая) и нервоновая; значительно реже — мононенасыщенные жирные к-ты.

С.— белые кристаллич. вещества, т. пл. 196—198°, $[\alpha]_D = +5{,}35°$ ($CHCl_3$), их мол. вес меняется (в зависимости от остатка жирной к-ты) от 721 (пальмитиновая) до 859 (гексакозеновая); растворимы в $CHCl_3$, CH_3OH, смеси CH_3OH — $CHCl_3$, трудно растворимы в спирте, пиридине, эфире и ацетоне. С. устойчивы к действию света и воздуха, а также к щелочному гидролизу. Последним свойством С. отличаются от всех других фосфолипидов и могут быть количественно определены по разнице между общими и гидролизуемыми КОН фосфолипидами. При кислотном гидролизе С. распадаются на сфингозин, холин, фосфорную и жирную к-ты.

С. присутствуют в значительных количествах в различных тканях животных, особенно в нервной ткани. В мозговой ткани С. составляют до 20% всех фосфолипидов. С. синтезируются в животных тканях из сфингозина, к-рый, взаимодействуя с эфиром жирной к-ты и *кофермента А* (ацил-КоА), образует церамид, представляющий собой N-ацил-сфингозин. На следующем этапе процесса биосинтеза церамид взаимодействует с цитидиндифосфохолином (ЦДФ-холином), являющимся донором фосфорилхолина, в результате чего образуется С.

Лит.: Кеннеди Е. П., в кн.: Труды V Международного биохимического конгресса, Москва, 10—16 авг., 1961. Симпозиум VII, М., 1962, с. 122; Carter H. E. [a. o.], Federat. Proc., 1957, 16, № 3, 817; Deuel H. J., The lipids, v. 1, N. Y.—L., 1959; Hoppe—Seyler F., Thierfelder H., Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 10 Aufl., Bd 3, Bdteil 2, B., 1955, S. 933. *В. Б. Спиричев.*

СЦИЛЛАРДА—ЧАЛМЕРСА ЭФФЕКТ — изменение химич. состояния атомов после ядерных превращений, не приводящих к изменению заряда ядра, т. е. в реакциях (n, γ), (γ, n), (n, 2n) и т. п. Подобные реакции приводят к образованию составного возбужденного ядра, к-рое переходит в основное состояние путем эмиссии γ-квантов или ядерных частиц. Получаемая при этом атомом энергия отдачи (см. *Атомы отдачи*) во много раз превышает энергию химич. связи элемента в облучаемом соединении, вследствие чего происходит распад исходной молекулы и радиоактивный элемент оказывается в форме свободного атома или иона. Если между последним и облучаемым соединениями не происходит быстрого *изотопного обмена*, то возможно физико-химич. отделение образовавшихся новых химич. форм от облучаемого образца. При этом чрезвычайно трудная проблема разделения изотопов (при несоизмеримо малом содержании одного из них) может быть заменена более простой проблемой разделения различных химич. форм одного и того же элемента.

Эффект был открыт Сциллардом и Чалмерсом в 1934 при облучении нейтронами броморганич. соединений и использован для обогащения радиоактивных изотопов брома. С.—Ч. э. лежит в основе получения высококонцентрированных препаратов радиоизотопов, образующихся при реакции (n, γ). Эта реакция служит одним из основных источников получения радиоизотопов, однако даже в случае применения нейтронных источников высокой интенсивности приводит к препаратам сравнительно небольшой уд. активности (вследствие разбавления получающегося радиоизотопа исходным соединением). Для получения радиоактивных изотопов с очень большой уд. активностью или без носителей необходимо отделять радиоизотопы от основного вещества мишени, что и достигается использованием С.—Ч. э. Главными требованиями, обычно предъявляемыми при этом к облучаемому соединению, являются: отсутствие в нем ионогенных связей активируемого элемента (в противном случае обогащения не будет из-за изотопного обмена) и устойчивость соединения к воздействию γ- и нейтронных радиаций (иначе оно будет разрушаться и давать нерадиоактивные продукты, часто аналогичные форме радиоактивных атомов). Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют элементоорганич. и комплексные соединения, карбонилы металлов и нек-рые др.

Эффективность С.—Ч. э., зависящая от выбора исходных соединений, условий облучения и метода изолирования радиоактивного изотопа, характеризуется выходом (В) и фактором обогащения (Ф). Выход В определяется отношением числа радиоактивных атомов, выделяемых при изолировании, к общему числу радиоактивных атомов в облучаемом соединении и выражается в %. Фактор Ф представляет собой отношение уд. активности обогащенной фракции к уд. активности облученного вещества до разделения; Ф. изменяется от небольших значений до очень больших величин (10^8 и больше).

Лит.: Szilard L., Chalmers T. A., Nature, 1934, 134, № 3386, 462; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], Л., 1960; Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Усп. химии, 1952, 21, вып. 5, 534; Мурин А. Н. [и др.], там же, 1957, 26, вып. 2, 164. *М. А. Торопова.*

СЧЕТЧИКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ — см. *Радиоактивности измерения.*

СЫЧУЖНЫЙ ФЕРМЕНТ — см. *Реннин.*

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абродан — см. Сергозин
Абродил — см. Сергозин
Авенин 347
Автоматическое регулирование производственных процессов 564
Авторадиографин — см. Радиоавтографин
Агликоны семейства пасленовых 1060
Агломерационные машины 20
Агломерация 10
Аденин 410
Аденоза — см. Рибулоза
N-Адипил-ди-(3-амино)-2,4,6-трииодфенилкарбоновая кислота, Na-соль — см. Билигност
Адипинован кислота, эфиры 47, 50
Адипиодон — см. Билигност
Адипрен 216, 607
Адонит — см. Рибит
Адсорбционные слои 103
Адурол 395
Азеотропная ректификация 634
Азидин 23
Азосоединения, термический гомолитический распад 165
Азот, показатель преломления 669
— четырехокись как окислитель ракетных топлив 498, 499
Азот четырехсернистый 801
Азотистая кислота, пропиловый эфир — см. Пропилнитрит
Азотная кислота как окислитель ракетных топлив 498
Акантит 810
Акрилан 121
Акрилатный каучук 607
Акрилонитрил 122, 169
Акрифлавин — см. Флавакридин
Акрицид — см. Риванол
Акролеин 123
Аксерофтол — см. Ретинол
Активаторы — см. Промоторы
Активности коэффициент 517
Активность 517
— потенциометрическое измерение 280
Активность поверхностная 96
Актиниды 600, 1107
Актиний 492
Актинон 494
Актиноуран, радиоактивный ряд 474
Акулон 125
Аланинрацемаза 541
Алициклические системы, расширение и сужение цикла 529
Алкалоиды пирролизидиновые 33
—— семейства кутровых 1061
—— —— лилейных 1060
—— —— пасленовых 1060
—— стероидные 1060
Алканы — см. Предельные углеводороды
Алкилпсевдонитролы — см. Псевдонитролы
Алкилфенолы 1013
Алкоголи — см. Спирты
Алкоголяты 1000
Аллен, полимеризация 163
Аллиин 1116
4-Аллилпирокатехинметиленовый эфир — см. Сафрол
Аллилхлорид 170
Алмазоподобные полупроводники 245
Алпаровая кислота 753
Алпомуцинован кислота — см. Алпаровая кислота
Алтаит 760
Алфиновые катализаторы 133
Альбаргин 23
Альбуцид — см. Сульфацил
Альвар — см. Поливинилацетали
Альдаровые кислоты — см. Сахарные кислоты
Альтраровая кислота — см. Таларовая кислота
Альфа-распад 457
Альфол-процесс 1002
Алюминиевый порошок спеченный — см. САП
Алюминий, сульфид 1107
Алюморубидиевые квасцы 715
Алюмосиликаты 861
Амидол 396
Амилазы 118
Амилан 125
н-Амилацетат 509
н-Амиловый спирт 509, 1003
Амилоза 205
Амилпропионат 360
Аминоакрихин 23
п-Аминобензолсульфамид — см. Стрептоцид
2-(п-Аминобензолсульфамидо)-4, 6-диметилпиримидин — см. Сульфадимезин
2-(п-Аминобензолсульфамидо)-пиридин — см. Сульфидин
2-(п-Аминобензолсульфамидо)-пиримидин — см. Сульфазин
п-Аминобензолсульфацетамид — см. Сульфацил
п-Аминобензолсульфокислота — см. Сульфаниловая кислота
п-Аминобензолсульфонилгуанидин моногидрат — см. Сульгин
п-Аминобензолсульфоцианамид — см. Сульцимид
δ-Аминовалерианован кислота 156
Аминогалогенорениты 642
D, L-1-Амино-2[п-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил]-пропионовая кислота, гидрохлорид — см. Сарколизин
ε-Аминокапроновая кислота 156
γ-Аминомасляная кислота 156
Аминомочевина — см. Семикарбазид
α-Амино-β-оксипропионовая кислота — см. Серин
β-Аминопропивалиновая кислота 156
N-(3-Аминопропил)-тетраметилендиамин — см. Спермидин
Аминосахара 204
5-Амино-1,2,4-триметилбензол — см. Псевдокумидин
α-Аминоуксусная кислота 156
ω-Аминоундекановая кислота 126
ζ-Аминоэнантовая кислота 156
Амины 498
Аммиак 497, 499
Аммоний, оксихлороренат 642
— сульфат 825
— тетрароданоаминохромиат — см. Рейнеке соль
— хлороренит 642
Аммонийплутонилацетат 92
Амфиболы 863
Аналогия физическая 112
Ангеликовая кислота 33
Ангидрит 798
Ангидроформальдегиданилин, полимеризация 163
Ангиотензин — см. Гипертензин
Ангиотензиноген — см. Гипертензиноген
Англезит 759
Андалузит 863
Анид 125
Анид Г-669 127
Анилин 497
Анимикит 811
Анионная полимеризация 175
Анионовая сополимеризация 175
Анион-радикалы 443
Анодная поляризация 254
Ансольвокислоты 1001
Антагонизм 878
Антидетонаторы моторных топлив 332
Антимонаты 1126
Антимониды 1126
Антимонил 1125
Антимонит — см. Сурьмяный блеск
Антиозонанты резин 381
Антиокислители 332, 335
Антиоксиданты 1012
—— резин 381
Антипатин 900
Антирады 1015
Антирезистент 878
Антифрикционные пластичные смазки 70, 71
Антифрикционные сплавы 769
Апофиллит 862
Арабаровая кислота 753
Арабинулоза — см. Рибулоза
Арабокетоза — см. Рибулоза
Аралозид А 744
Аралозид В 744
Аргентит 810, 811
Аргон-41 470
Арилсульфатаза 1112
Ароматизация нефтепродуктов 681
Ароматические амины 1013
Ароматические полимерные соединения 183
Ароматичность 621
Арохинолины 902
Асбопластик слоистый 913
Асбопластики 182
Ассоциация 956
Атомаль 396
Атомные рефракции 673
Атомный номер — см. Порядковый номер
Атомный эмиссионный спектральный анализ 987
Аурин 698
Ауросмирид 722
Аффинаж 79
3-Ацетамидо-2,4,6-трииодбензойная кислота, Na-соль — см. Трийотраст
N-Ацетил, О-диацетилнейраминовая кислота 852
Ацетилен, полимеризация 163
— циклополимеризация 665
Ацетиленкарбоновая кислота — см. Пропиоловая кислота
N-Ацетилнейраминовая кислота 852
Ацетолиз 958

Ацетон 509
Ацетонитрил 511
Ацетоно-эфирный растворитель 512
Аэрозоли радиоактивные 466
Аэросил 732

Б

Баббиты 768
Багасса 751
Байрена 1094
Баллиститные пороха 265
Баотит 862
Барий, полисульфид — см. Сольбар
— силициды 866
— сульфид 1104
— титанат 774
Барометр 302
Бартона правила 1057
Бегинелли соли 711
Белковые пластики 45
Бензилпропионат 359
Бензины, сортность 983
Бензол 509
— показатель преломления 669
Бензофенон, производные 1015
Бензтриазол 372
Бенитоит 862
Бериллий, сульфид 1104
Берцелианит 779, 784
Бессемеровский процесс 12
Бета-гамма совпадений метод 451
Бетазин 693
Бета-распад 458
Бетон, ползучесть 116
—— цементный 943
Бийохинол 290
Билигност 651
Билиграфин — см. Билигност
Билиселектан — см. Билитраст
Билитраст 651
Био критерий 111
Биоптерин 408
Биотин 884
CO_2-Биотинфермент 884
Биотиты 915
Бирадикал 444
Бирюза 465
α-Бисаболен 842
N, N-Бис-(3-Аминопропил)-тетраметилендиамин — см. Спермин
Бис-ароксил 445
Бис-4-(*п*-диметиламинобензальаминофенил) сульфон, полимер — см. Сульфаметин
4, 4′-Бис-[(6,7-диметоксифталидил)-(3)-амино)]-дифенилсульфон — см. Сульфотин
Бис-иминоксилы 445
Бисульфаты 820, 1100
Бисульфиты 826
Бис-(1-фенилтетразолил-5)-дисульфид 372
Б тионол 377
Б тумино пласты — см. Пластики битумные
Бифенолы 1013
Благородные металлы 79
Ближний порядок 277
Боденштейна метод 906
Бокс 488
Бомбикол 325
Бор, сульфид 1107
Борнитрид 185
Борсодержащие полимеры 184
Брикетирование 272, 292
Бромаргирит 811
Бромгидрохинон 395
Бромистая ртуть 700
1-Бромнафталин, показатель преломления 669
Бромная ртуть 701
Браггит 73
Бугера — Ламберта закон 105
Бутадиен 169
Бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук 607
Бутадиен-нитрильный каучук 607
Бутадиеновый каучук 607
Бутамид — см. Растинон
н-Бутан 285
Бутвар — см. Поливинилацетали
н-Бутилацетат 509
Бутилкаучук 607
н-Бутиловый спирт 500
Бутилцеллозольв 509
2-*н*-Бутоксицинхониновая кислота, хлоргидрат β-диэтиламиноэтиламида — см. Совкаин
Бэра закон 106

В

Вазелин технический 71
Вайтон А 607
Вакуумметр 302
Вакуумнасосы 845
Валентинит 1124
Валентная структура — см. Структура валентная
Валентность, гибридизация — см. гибридизация валентностей
Валентных связей метод 613
Валин 1003
Ванадий 503, 600
— силициды 868
Вариационный принцип квантовой механики 616
Варистор 249
Вентиляторы 845
Вермикулит 915
Вестан 137
Взвеси — см. Суспензии
Взрывчатые вещества предохранительные 288
Викрон 229
Винал 144
Виналон 144
Винилацетат 168, 169, 170
Винилбензол — см. Стирол
Винилирование 664
Виниловые эфиры 140
Винилон 144
Винилхлорид 170
Винипласт 147
Винипол 334
Винные кислоты 753
Винол 144
Виньон 149
Виридифлоиновая кислота 33
Вискозиметры 313—315
Висмут, сульфид 1107
Витамин A_1—см. Ретинол
Витамин B_2— см. Рибофлавин
Витамин B_{12} 276
Витамины 341
Витрокерам 886
Влагомер емкостный 308
—— использующий явление ядерно-магнитного резонанса 310
—— конденсационного типа 312
—— с LiCl 311
—— электронный кондуктометрический 307
Влажность, измерение 307
Вода, показатель преломления 669
— радиолиз 428
Водород, перекись как окислитель ракетных топлив 498
— показатель преломления 669
— полисульфиды 1098, 801
Водород жидкий 497, 499
—— роданистый — см. Роданистоводородная кислота
—— рубеановый — см. Рубеановодородная кислота
—— сернистый 829, 801
—— хлористый — см. Соляная кислота
—— цианистый — см. Синильная кислота
Воздух, показатель преломления 669
Волемитол 776
Волемулоза — см. Седогептулоза
Волластонит 862
Волновая функция 615
Волокна полиакриловые 120
—— полиамидные 124
—— поливинилспиртовые 144
—— поливинилхлоридные 148
—— полиэфирные 228
Волокно из перхлорвиниловой смолы 149
—— из полигексаметиленадипамида 125
—— из поли-ε-капроамида 125
—— из поли-ω-ундеканамида 125
—— из поли-ω-энантоамида 125
—— из сополимера винилхлорида с винилацетатом 149
—— металлическое 275
—— полипропиленовое 202
Волокнообразующие полимеры 186
Вольпрюла 121
Вольрол 732
Вольфрам 268, 600
— карбид 268
— силицид 868
Вулканизация 606
—— преждевременная — см. Скорчинг
—— резиновых смесей радиационная 425
Вулкапрен 216
Вулколлан 216, 607
Вулкосил 732
Вульфа — Брегга закон 653
Вульфенит 465
Выращивание монокристаллов полимера 187
Вырождение критерия подобия 110
Высокоэластическое состояние полимеров 184
Вюртцит 784
Вязкость жидкостей, измерение 312
—— растворов полимера 522, 523
Вязкотекучее состояние полимеров 183

Г

Газ гремучий 720
—— рудничный 720
Газификация твердых топлив 885
Газодувки 845
Газотурбинные топлива 546
Газы, измерение влажности 310
— охлаждение 524
— расширение 524
— сжатие 845
Галактаровая кислота 753
β-D-Галактосептаноза 797
Галалит 45
Галенит 759, 771
Галий 502, 503, 600
— сульфиды 1107
Галлит 502
Галогениды, произведение растворимости 343
Галохки 379
Гальвиноксил 442
Гамма-излучение 462
Гафлутан 1095
Гафний 503, 600
— силициды 868
Гексагидроксисурьмянная кислота 1126
н-Гексадекан 285
10-*транс*-12-*цис*-Гексадекадиен-10, 12-ол-1 — см. Бомбикол
цис-Гексадецен-7-диол-1, 10-ацетат-10 325
2,4-Гексадиеновая кислота — см. Сорбиновая кислота
Гексаметилдиплатина 78
Гексаметилендиаммонийадипинат 125
2,6,10,15,19,23-Гексаметил-тетракозагексаен-2,6,10,14,18,22 — см. Сквален
н-Гексан 285, 509, 669
Гександикарбоновая кислота — см. Пробковая кислота
Гександиовая-1,8-кислота — см. Пробковая кислота
Гексаровые кислоты 753
Гексасептаноза 797
Гексахлор-*п*-ксилол 375
Гексахлорофен 377
4-Гексилрезорцин 625
Гексозы 204
Гексэстрол — см. Синэстрол
н-Гектан 285
Гелевая фильтрация 843
Гелий, показатель преломления 669
Гелиотридан 33
Гелиотридин 33
Гелиотриновая кислота 34
Гель 422
Гематопорфирин 276
Гемнитрозонитроалканы — см. Псевдонитролы
Гемовинил 144
Гемодез 144
Гемоспоридин 23
Генистеин 986
Генри закон 506, 516
Гепарин 206
н-Гептан 285, 509
Гептафторпротактинаты 370
Гептилрезорцин 375
альтро-Гептулоза — см. Седогептулоза
Германий 503, 600
Герметол 71
Гетерополиамиды 127
Гетерополикислоты 153
Гетерополиконденсация 154
Гетерополисахариды 204
Гетинакс 912
Гиалуроновая кислота 206
Гиббса — Дюгема уравнение 514
Гиббса энергия 418
Гибкость цепных молекул 773

Гибридизация валентностей 620, 854, 1052
Гигрометр 310, 311
Гидразин 499
Гидразинкарбоновая кислота, амид — см. Семикарбазид
Гидраты 513
Гидрогенизация деструктивная, получение синтетического жидкого топлива 885
Гидроизомеризация 684
Гидроксиды, произведение растворимости 343
Гидролазы сульфоэфиров — см. Сульфогидролазы
Гидромусковит 915
Гидроокиси, ряды растворимости 506
Гидроперекиси, термический гомолитический распад 165
Гидрослюды 915
Гидросодалит 862
Гидростат 293
Гидротранспорт 95
Гидрофильность и гидрофобность 923
Гидрофлуметиазид 1096
Гидроформинг 682
Гидрохинон 395
Гидрохлортиазид 1096
Гидроциклоны 364
Гиосцин — см. Скополамин
Гиперконъюгация 980
Гипертензин 645
Гипертензиноген 645
Гипер-ядро 454
Гиплур 325
Гипоксантин 410
Гипс 798
Гипсогенин 744
Гипсозид 744
Гитогенин 744
Гитонин 744
Глауберова соль 798
Глет 760, 766
Глиадин 347
Гликаны — см. Полисахариды
Гликаровые кислоты — см. Сахарные кислоты
Гликоалкалоиды 1060
N-Гликолилнейраминовая кислота 852
Гликосульфатаза 1112
Глиоксилатный цикл 883
Глифталевые смолы 927
Глицеринтрибутират 47
Глицин 396
Глобуцид — см. Этазол
Глюкаровая кислота 753
D-Глюцитол — см. Сорбит
Гокутолит 465
Голамин 1062
Голарренин 1062
Голарримин 1062
Голозиды — см. Сахариды
Гомополиамиды 127
Гомополиконденсация 154
Гомополисахариды 204
Гопкалит 808
Горгонин 900
Гордеин 347
Горение порохов 264
Гормон лактогенный — см. Пролактин
Горячая камера 488
Горячая лаборатория 487
Госсипоза — см. Рафиноза
Гофмана соль 953
Грамм-эквивалент 457
Гранозан 291, 388
Грасгофа критерий 111
Графит 918
Грациллин 744
Гремучая ртуть 706
Гремучий газ 720
Грилон 125
Гринокит 502
Грохоты 362
Грохочение 360
Гуанин 410
Губчатые материалы — см. Поропласты

Д

Давидит 464
Давление, измерение 302
—— приведенное 323
—— расклинивающее 500
Дакрон 228
Дакрон 64 229
Дальний порядок 276
Дальтоновская точка — см. Сингулярная точка
Дараприм — см. Хлоридин
Двупротонная радиоактивность 461
Дебенал — см. Сульфазин
Дегелин 699
Дегидропрегнанолон 745
7-Дегидрохолестерин 341
Дезактиваторы металлов 333
Дезерпидин 605
Дезоксиальдоновые кислоты — см. Сахариновые кислоты
6-Дезоксиманноза — см. Рамноза
Дезоксисахара 204
Дейтеропорфирин 276
н-Декан 285
Декандикарбоновая кислота — см. Себациновая кислота
Демиссин 1061
Демьянова перегруппировка 529
Депрессаторы 334
Десенсибилизация 794
Десмотропосантонин 741
Деструкция полимеров 1020
—— —— радиационная 421
Детандеры 524
Детонирующий шнур 1010
Дефектоскопия люминесцентная 758
Дефекты радиационные 433
Джезказганит 502, 640
Джелва 136
Джоуля — Томсона эффект — см. Дроссель-эффект
Диазил — см. Сульфадимезин
Диазоаминосоединения, термический гомолитический распад 165
Диазоацетаты, термический гомолитический распад 165
Диазогидраты, термический гомолитический распад 165
Диазотиосоединения, термический гомолитический распад 165
Диазотипный процесс 114
1,4-Диаминобутан — см. Путресцин
3,6-Диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназин-хлоргидрат — см. Сафранин
Ди-(п-аминофенил)-сульфон 1119
2,4-Диамино-5-(п-хлорфенил)-6-этил-пиримидин — см. Хлоридин
4,4′-Диацетилдиаминодифенил-сульфон — см. Сульфодиамин
N,O-Диацетилнейраминовые кислоты 852
Дибензаль — см. Стильбен
Дибензантрон 219
Дибензилиден — см. Стильбен
Дибензпиренхинон 219
Дибромантантрон 219
3,4-Дибромпирролидин 34
Дибутиладипинат 47
н-Дибутиловый эфир 509
Дибутилсебацинат 47
Дибутилфталат 47
Дивинил, полимеризация 163
Дигидро-α-дициклопентадиенон-(3) 504
Дигидропиррол — см. Пирролин
Дигитогенин 744
Дигитонин 744
Диизодецилфталат 47
Диизононилфталат 47
Диизооктилфталат 47
Дииодметая 669
3,5-Дииод-4-пиридон-N-уксусная кислота, н-пропиловый эфир — см. Пропилиодон
β-Дииодтирозин 693
Дикаприладипинат 47
Дикаприлсебацинат 47
Дикаприлфталат 47
10-(3-Диметиламинопропил) фентиазин, хлоргидрат — см. Пропазин
2,2-Диметилбутан — см. Неогексан
Диметилгидразин 497—499
6,7-Диметил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазин — см. Рибофлавин
N-(м-Диметил-карбамоилоксифенил) - N, N, N-триметиламмонийметилсульфат — см. Прозерин
0,0-Диметил-0,6-нитро-3-метил-фенилтиофосфат 879
Диметилпарафенилендиамин 396
2,2-Диметилпропан — см. Неопентан
Диметилсилоксановый каучук 607
Диметилсульфоксид 511
9,13-Диметил-7-(1,1,5-триметилциклогексен-5-ил-6)-нонатетраен-7,9,11,13-ол-15— см. Ретинол
Диметилформамид 511
Диметилфталат 47
Диметоксивиолантрон 219
2,4-Динитрофенилгидразон 735
Динуклеотид-нуклеотидогидролаза 28
Диод 250
Диоксан 509
1,3-Диоксиантрахинон — ксантопурпурин 413
1,4-Диоксиантрахинон — хинизарин 413
3,4-Диоксибензальдегид — см. Протокатеховый альдегид
3,4-Диоксибензойная кислота — см. Протокатеховая кислота
м-Диоксибензол — см. Резорцин
1,3-Диоксибензол — см. Резорцин
2,5-Диокси-1,4-бензохинон 413
1,3-Диокси-2,4,6-тринитробензол — см. Стифниновая кислота
мезо-3,4-Ди-(п-оксифенил)-гексан — см. Синэстрол
Ди-н-октилфталат 47
Диолефины, полимеризация 163
Дионозил — см. Пропилйодон
Диопсид 861
Диосгенин 744
Диосцин 744
Диплацин 34
Диродан — см. Родан
1,2-Дисалицилиденпропилендиамин 333
Диселениды 785
Диспергирование 103
Дисперсанты 336
Дисперсия относительная 671
—— удельная 671
Дисперсные системы, седиментация 775
— стабилизация 1011
— структурообразование в Д. с. 1083
Дистанционная передача измерений 299
L-1,2-Дистеароил-фосфатидилсерин 817
Дистилляционные печи 20
Дистилляция 15
—— с использованием химических реакций 16
Дисульфиды, термический гомолитический распад 165
Дитиазанин 377
Дитионистая кислота 800
Дитионовая кислота 213, 800
Дитиооксамид — см. Рубеановодородная кислота
Дитиофосфорная кислота, диалкиловые эфиры 335
Дитиощавелевая кислота, диамид — см. Рубеановодородная кислота
Дифенилазот 442
4,4′-Ди-(3-фенил-1,3-дисульфопропиламино)-дифенилсульфон, тетранатриевая соль — см. Солюсульфон
Дифенилолпропан, поликарбонат 152
Дифенилпикрилгидразил 442
1,1-Дифенил-3-(N-пиперидил)-1-пропанол, хлоргидрат — см. Ридинол
Дифенилуксусная кислота, хлоргидрат диэтиламиноэтилового эфира — см. Спазмолитин
Дифенилэтилен симметричный — см. Стильбен
Дифманометр 302
Дифурфурилиденацетон 942
Дифференциальный метод измерения 297
Диффузионный предельный ток 288
Дихлорацедиантрон 219
1,1-Дихлор-3-метилбутен-1 351
Дихлорофен 375
Дихлорполисульфаны 839
Дихлорэтан 509
Дициклопентадиен 504
Ди-(2-этилгексил) адипинат 47
Ди-(2-этилгексил) себацинат 47
Ди-(2-этилгексил) фенилфосфат 47
Ди-(2-этилгексил) фталат 47
Диэтиленгликоль 509
— моноэтиловый эфир 509
Диэтиленгликольдикаприлат 47
1,1′-Диэтил-2,2′-карбоцианиниодид —см. Пиноцианол
Диэтилпарафенилендиамин 396
Диэтилфталат 47
Доза гелеобразования 422
Долан 122
Доменная печь 16
Доменный процесс 12
Домиан — см. Элкозин
Донорно-акцепторная связь — см. Семиполярная связь
Древесина, сухая перегонка 1136
Древопластики 182
Дросселирование газа 528

Дроссель-эффект 528
Дуросил 732
Дырки 242

Е

Единицы радиоактивности 456
Емкость обмена (в почвенном анализе) 283

Ж

Жаропрочность сплавов 1007
Железо, силицид 868
— сульфид 1105
Жидкий водород 497, 499
Жидкий кислород 498
Жидкий фтор 498
Жидкое ракетное топливо 496
—— —— —— двухкомпонентное 498
—— —— —— однокомпонентное 497
Жидкое топливо синтетическое 884
Жидкости, измерение влажности 310
— измерение вязкости 312
— контроль химич. состава 315
Жировое мыло 99
Жиры, расщепление 532

З

S_E 2 Замещения правило 1056
S_N 1 Замещения правило 1056
S_N 2 Замещения правило 1056
Замещения теория 439
Защита противохимическая 382
Защитные коллоиды 100
Защитные пластичные смазки 70, 71
Зеин 347
Зона валентная 241
—— запрещенная 241
—— нечувствительности прибора 298
—— проводимости 241
Зонная плавка 15
Зонная теория 241
Зоны энергетические 241
Зрительный пурпур — см. Родопсин

И

Идаровая кислота 753
Идеальные растворы 514
—— —— концентрированные 515
—— —— разбавленные 515
Иергенсена правило 83
Изатинециновая кислота 34
Избирательные реакции — см. Селективные реакции
Известково-серный отвар 804
Измерение, методы 295
Измерение активности ионов потенциометрическое 280
Измерение влажности 307
—— —— газов 310
—— —— жидкостей 310
—— —— твердых и сыпучих материалов 307
—— —— —— —— —— —— —— —— емкостно-индуктивные методы 309
—— —— —— —— —— —— —— —— емкостные методы 308
—— —— —— —— —— —— —— —— кондуктометрические методы 307
—— —— —— —— —— —— —— —— радиоактивные методы 309
—— —— —— —— —— —— —— —— электрические методы 307
Измерение вязкости жидкостей 312
— истечения метод 312
— крутящего момента метод 314
— падающего тела метод 313
Измерение давления 302
—— напряжения, потенциометрическая схема 297
—— плотности 320
—— разрежения 302
Измерения, дистанционная передача 299
— дифференциальный метод 297
— замещения метод 297
— непосредственной оценки метод 296
— нулевой метод 296
— погрешности 298
Измерения радиоактивности 449
—— косвенные 296
—— прямые 296
—— совокупные 296
Измерительный мост 296
Изоамилацетат 509
Изоамиловый спирт 509
Изобарно-изотермический потенциал 418
Изобутан 285
Изобутилен 150
Изобутиловый спирт 509
Изодибензантрон 219
Изодульцит — см. Рамноза
Изоионное разбавление 222
Изокамфан 504
Изолейцин 1003
Изомерия пространственная — см. Стереоизомерия
—— ядерная 462
Изомеры поворотные — см. Конформационный анализ (т. 2)
Изопентан 285, 351
Изополикислоты 153
Изопрен 168, 169, 180, 354
Изопреновый каучук 607
Изопропилацетат 509
1-Изопропил-4-метиленбицикло-(0,1,3)-гексан — см. Сабинен
Изопропилнитрат 497
Изопропиловый спирт 509
Изопропиловый эфир 509
Изораунесцин 605
Изорезерпин 605
Изосильвестрен 872
Изотактические полимеры 178
Изотесил 229
Изофталевая кислота, полиангидрид 130
Изохинолины 261
Изоцианаты, полимеризация 163
Иллиний — см. Прометий
Имидазоло-4′,5′-4,5-пиримидин — см. Пурин
Имидодиуксусная кислота 34
Имидол — см. Пиррол
Иминоксилы свободные 443
Ингибиторы коррозии 332, 333
—— ржавления 336
Индантрен 219
Индий 503, 600
— антимонид 1126
— сульфид 1107
Индикатор желтый 694
Индуктивный мост 300
Инициаторы полимеризации 162, 164
Инициирование полимеризации 162
—— —— ионной 173, 175
—— —— радикальной 164
—— —— —— окислительно-восстановительное 164
—— —— —— фотохимическое 166
—— радиационное 421
Инициирования средства 1009
Инициирующий импульс 1009
Инканиновая кислота 34
Инкременты связей 672
Интегеррединовая кислота 34
Инулаза 118
Иод, настойка 289
— препараты 289
Иод-131 470
Иодаргирит 811
Иодидное рафинирование металлов 538
Иодинол 289
Иодипин — см. Иодолипол
Иодированное масло — см. Иодолипол
Иодистая ртуть 701
1-Иоднафталин, показатель преломления 669
Иодная ртуть 701
Иодогност 652
Иодолипол 652
Иодопак — см. Трийотраст
Иодопсин 694
Иодтетрагност — см. Иодогност
Ионизационная камера 450, 483
Ионизационные методы регистрации ядерных частиц 449
Ионизационные эффекты в твердом веществе 434
Ионная полимеризация 173, 179
Ионная сополимеризация 173
Ионный выход 420
Ионол 335, 442
Ионы, измерение активности 280
— подвижность 107
— электропроводность 107
Ионы лиата 958
—— лиония 958
—— потенциалопределяющие 279
Ионы-радикалы 443
Иридий 79
ИСО — см. Известково-серный отвар
Истереттит 892
Иттрий 600
— сульфиды 1107
Ихтиоптерин 408

К

Кабосил 732
Каваин 22
Кадаверин 409
α-Кадинен 842
Кадмий 502, 503
— сульфид 1104
Кадмоселит 502
Калиевая плазма 41
Калиевая селитра 787
Калиевый карналлит 713, 715, 717
Калий, оксихлороренат 642
— политионаты 213
— ренид 643
— ренит 642
— силициды 866
— танталат 775
— тиокарбонат 836
Каломель — см. Ртуть хлористая
Калопонакссапонин А 744
Кальциевые пластичные смазки 69
Кальций, иодбегенат — см. Сайодин
— полисульфид 804
— силициды 866
— сульфид 1104
Камохин 379
Камфара 504
Камфенилон 504
Канесцин 605
Канифоль 937
Каолинит 859, 862
Капиллярные явления 102, 103
ε-Капролактам 151, 163
ε-Капролактон 163
Капролан 125
Капрон 125, 186
Капсюль-воспламенитель 1009
Капсюль-детонатор 1009
Капсюльные втулки 1009
Карамелизация 753, 754
Каратная система обозначения пробы 337
Карбамат — см. Севин
Карбаминовая кислота, гидразид — см. Семикарбазид
Карбанион 175
Карбарил — см. Севин
Карбидные твердые сплавы 268
Карбитол — см. Диэтиленгликоль, моноэтиловый эфир
Карбоксилаза 884
Карбоксилатный каучук 607
о-Карбоксифенол — см. Салициловая кислота
Карбонаты, произведение растворимости 343
Карбонилирование 663
Карбонилсульфид — см. Сероокись углерода
Карбония катион 174
Карбуран 465
Карвестрен 871
Кардраза 1095
β-Кариофиллен 842
Карналлит калиевый 713, 715, 717
—— рубидиевый 715
—— цезиевый 717
Карнотит 465
Каротиноиды 341
Катализатор промотированный 350
—— смешанный 350
Катализаторы алфиновые 133
—— полимеризации 162, 173
Катион карбония 174
Катионная полимеризация 173, 179
Катионная сополимеризация 175
Катионотропия 386
Катион-радикалы 443
Катод ртутный 704
Катодная поляризация 254
Катодолюминофоры 757
Каучук акрилатный 607
—— бутадиен-метилвинилпиридиновый 607
—— бутадиен-нитрильный 607
—— бутадиеновый 607
—— бутадиен-стирольный 607
—— диметилсилоксановый 607
—— изопреновый 607
—— карбоксилатный 607
—— натрий-бутадиеновый 607
—— натуральный 607
—— полибутадиеновый 132
—— фторопреновый 607

Каучук акрилатный хлоропреновый 607
—— этилен-пропиленовый 607
Каучуки полисульфидные 209
—— полиуретановые 216
Кафирин 347
Кашмилон 122
Квазикомплексные ртутьорганические соединения 709
Квантово-механический резонанс 613
Квантовые переходы между уровнями энергии 873
Квантовый выход инициирования 168
Кварц 862
Кель Эф 607
Керарги́рит 805, 811
Кермезит 1124
Керметы 271
Кероген 904
Керосин 497, 499
Кетен, полимеризация 163
Кетоны
— окисление, Попова правило 262
Кетопираны — см. Пироны
Кианит 863
Килокюри 457
Кинекс — см. Сульфапиридазин
Киноварь 703, 705
Кислород 497
—— жидкий 498, 499
Класс точности прибора 299
Классификаторы 364, 407
Клатраты 953
Клаусталит 760, 779
Клематозид С 744
Клиноэнстатит — см. Стеатит
Клупеин 371
Коагуляция 102
Коалесценция 102
Кобальт, силициды 868
Кодель 228
Кодовое колесо 301
Койевая кислота 22
Коллигативные свойства 516
Коллоидное растворение — см. Солюбилизация
Коллоидные электролиты 240
Коллоиды защитные 100
—— радиоактивные 471
Коллоксилин 265
Коломиновая кислота 853
Колориметрические приборы 318
Компенсан 144
Комплексные соединения платины 81
—— —— полония 236
—— —— радия 436
—— —— рения 642
—— —— родия 693
—— —— рутения 725
—— —— серебра 806
Комплексы (в теории подобия) 108
Компрессоры 845
—— водокольцевые 852
—— осевые 851
—— поршневые 845
—— ротационные 851
—— струйные — см. Инжекция (т. 2)
—— центробежные 849
Конверсия электронная внутренняя 462
Конвертерные процессы 12
Конвертеры 18
Конгсберит 811
Конденсационная теломеризация 225
Кондуктометр высокочастотный 320
—— низкочастотный 319
Кондуктометрические приборы 307, 315
Конессин 1062
Конофарингин 1062
Консекутивные реакции — см. Последовательные реакции
Консистентные смазки — см. Пластичные смазки
Консталин жировой 71
Константа равновесия 417
—— радиоактивного распада 455
—— самопередачи 170
—— скорости роста цепи 169, 178
—— Фикенчера 147
—— энергии активации роста цепи 169
Константы сополимеризации 172
Контакты электрические 270
Контроль химического состава жидкостей 315
Контрольно-измерительные приборы 295
Конформации 1052
Концентрация стационарная 719
Координационная связь — см. Семиполярная связь
Копропорфирин 276
Кордиерит 888
Кордитные пороха 265
Корконий — см. Субехолин
Королек благородных металлов 339
—— металлов, получение 30
Корреляции принцип — см. Соответствия принцип
Коррозионная стойкость сплавов 1007
Коттона эффект 993
Кофеин 411
Коферменты 367
Крама правило 1058
Красители активные — см. Красители процио́новые
—— кубовые полициклические 218
—— полиазо- 116
—— полиметиновые 794
—— противоореольные 380
—— процио́новые 389
—— прямые 398
—— сенсибилизирующие 796
—— сернистые 827
—— цианиновые 794
Кремнеземистый модуль 1037
Кремний, сульфид 1107
Креслан 121
Крилор 121
Криптон-85 470
Кристаллический фиолетовый 377
Кристаллоза 748
Кристаллофосфо́ры — см. Фосфо́ры
Кристаллы, рентгеновская съемка 656
Кристобалит 862
Критерии параметрического типа 109
—— подобия 109
Критерий Био 111
—— Грасгофа 111
—— Прандтля 111
—— Рейнольдса 111
—— Фурье 111
Критическая температура растворения 507
Крокоит 771
Крон (стекло) 1033
Ксантин 410
Ксантоптерин 408
Ксенон, фториды 494
Ксенон-133 470
Ксиларовая кислота 753
Ксилидин 497
Ксонотлит 862
Кубовые красители полициклические 218
Кукерсит 904
Кумалин 21
Кумалиновая кислота 21
Кумарин 736
Кунжутное масло — см. Сезамовое масло
Купелирование 338
Куперит 73
Купоросное масло 824
Купоросы 1100
Куралон 144
Курнакова правило 84
Куртель 122
Кюри (ед. радиоактивности) 456
Кюри точка 774
Кюстелит 811

Л

Лабурнин 33
Лавсан 186, 222, 228
Лавсан-С 228
Лазер 250
Лазиокарпиновая кислота 34
Лакокрасочные материалы на основе алкидных смол 929
Лакокрасочные пленки 89
Лактатрацемаза 541
Лактогенный гормон — см. Пролактин
Ланостерин 1059
Лантан, сульфиды 1107
Лантаниды 600
— сульфиды 1107
Лаурит 722
Лауэ метод рентгеновской съемки кристаллов 656
Ледеркин — см. Сульфапиридазин
Лейкоптерин 408
Лейкорибофлавин 676
Лейцин 1003
Лейцит 863
Лексан 153
Лепидолит 713, 718, 915
Летан 688
Лиатионы 958
Ливингстонит 705
Лигазы — см. Синтетазы
Лигатура 336
Лигнин щелочный 1099
Ликсаровая кислота — см. Арабаровая кислота
Линделофидин 33
Линолеаты 856, 857
Лиония ионы 958
Лиофилизация 353
Липоиодол — см. Иодолипол
Литиевые пластичные смазки 69
Литий 600
— силициды 866
— сульфид 1104
Литье пластмасс под давлением 56
Литьевые прессы 294
Ловозерит 862
Ломоносова — Лавуазье закон — см. Сохранения массы закон
Лофенол 1060
Лупинидин — см. Спартеин
Лурон 125
Люголя раствор 289
Люминесцентная дефектоскопия 758
Люминофоры 250 — см. также Светящиеся составы
Люмиродопсин 695
Люмогены 758
Лютеотропин — см. Пролактин

М

Магний, силицид 866
— сульфид 1104
Магнитные материалы 270
Магнитодиэлектрики 271
Магнитомягкие материалы 270
Мадрибон 1094
Майлар 225
Макродекс — см. Полиглюкин
Макролон 153
Макромолекула 162
— сегмент 773
Макроциклические соединения 719
Малат-синтаза 883
Малеиновая кислота, полиэфиры — см. Полиэфиры малеиновой кислоты
Малоуетин 1062
Мальтол 22
Маннаровая кислота 753
Маннометилоза — см. Рамноза
Мановакуумметр 302
Манометр 302
—— жидкостный 302
—— ионизационный — см. Манометр кондуктометрический электронный
—— колокольный 303
—— кольцевой 303
—— кондуктометрический электронный 307
—— магнитострикционный 306
—— манганиновый 305
—— мембранный 304, 305
—— поплавковый 303
—— поршневой 303
—— пружинный 304
—— пьезоэлектрический 306
—— радиоактивный 306
—— сильфонный 304, 305
—— сопротивления электрический 305
—— тепловой 306
—— трубный 302
—— трубчатый 304
Маранил 125
Мартеновская печь 17
Мартеновский процесс 12
Маршрут реакции 906
Масла, присадки к М. 333
— рафинирование 535
Масла жидкие 920
Массикот 766
Масштабный эффект 390
Маттауха правило 478
Махе 457
Мегакюри 457
Медлур 326
Медно-графитовые контакты 270
Медно-ртутный иодид 701
Медь, сульфиды 1104
— сульфоренат 640
Мезоионные соединения 855
Мезомерия 613, 980
Мезопорфирин 276
Меконовая кислота 22
Меламино-альдегидный полимер 155
Меласса 749, 750

Мелипакс 218
Мелитроза — см. Рафиноза
п-Ментен-4(8)-он-3 — см. Пулегон
Меркаптолиз 958
Меркуран 290, 388
Меркургексан 290
Меркур-иодидный электрод 703
Меркурирование 709
Мертиолат 291
Метаантимониты 1125
Метакрилонитрил 169
Металлкетилы 441
Металлокерамика — см. Порошковая металлургия
Металлокерамические контакты 270
Металлокерамические магнитные материалы 270
Металлокерамические пористые материалы 269
Металлокерамические фрикционные материалы 270
Металлоорганические соединения, термический гомолитический распад 165
Металлопластики 182
Металлургические печи 16
Металлургия волокна 274
Металлы, упрочненные дисперсными твердыми включениями 271
Метан 285
Метановые углеводороды — см. Предельные углеводороды
Метанолиз 958
Метасурьмянистая кислота 1125
Метациннабарит 703, 705
Метилакрилат 168—170
N-Метиламиноуксусная кислота — см. Саркозин
Метилацетат 509
Метилацетон 512
N-4-Метилбензолсульфонил-N-*н*-бутилмочевина — см. Растинон
2-Метилбутан — см. Изопентан
4-Метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол 335
N-Метилглицин — см. Саркозин
N-Метил-α,L-глюкозаминидо-β,L-стрептозидострептидин — см. Стрептомицин
3,4-Метилендиоксиаллилбензол — см. Сафрол
1-Метиленпирролизидин 33
2-Метиленциклопентанон-3-карбоновая кислота 746
Метилизобутилкетон 509
1-Метил 5-изопропенилциклогексен —см. Сильвестрен
1-Метил-7-изопропилфенантрен — см. Ретен
β-Метилиндол — см. Скатол
Метилмеркур 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид 291
Метилмеркурдициандиамид 291, 388
Метилметакрилат 168—170, 180
Метилнитрат 497
Метиловый спирт 497, 509
Метилолполиамиды 128
о-Метилолфенол — см. Салигенин
Метилсеребро 816
3-Метилсиднон 855
Метилсульфазин 1094
2-Метилфуран — см. Сильван
Метилцеллозольв 509
Метилэтилкетон 509
Метионинрацемаза 541
Метиридин 377
Метициллин — см. Селбенин
Метод двух разных реагентов 778
6-Метокси-8-(3′-диэтиламинопропил) аминохинолин, диметилен-*бис*-салициловая соль — см. Плазмоцид
3-Метокси-6-сульфаниламидопиридазин — см. Сульфапиридазин
Метоксиэтилмеркурсиликат 291, 388
Метоксиэтилмеркурхлорид 388
Метол 395
Метрическая система обозначения проб 337
Механические свойства сплавов 1007
Миарсенол 738
Мидицел — см. Сульфапиридазин
Микрокюри 456
Микроманометр 302
Микромикрокюри 457
Микротрещины 389
Микрофотометр 990
Миларит 862
Милликюри 456
Мирабилит — см. Глауберова соль
Михаэлиса метод 709
Мовилит 136
Мовиль 149
Моделирование 111
«Модификаторы» нагаров 332, 333
Модификации кристаллических структур 194
Модифицирование катализаторов 350
Модифицирующая добавка 350
Мока — Марешаля правило 221
Молекула, квантовые переходы между уровнями энергии 873
— строение и реакционная способность 558
— уровни энергии 873
Молекулы, симметрия 872
Молекулярных орбит метод 613
Молибден 268, 600
— дисульфид 917
— силицид 868
— сульфид 1105
Молибдениты 640, 644
Моляльность 513
Молярность 513
Молярный коэффициент погашения 106
Монацит 465
Монокроталиновая кислота 34
Мономер ФА 943
Монотиопирофосфорная кислота, тетраэтиловый эфир — см. Пирофос
Мост индуктивный 300
—— неравновесный 296
—— равновесный 297
—— реостатный 299, 300
Мостовая схема измерения 296
Мочевина 834
— соединения включения 952
Мочевино-альдегидный полимер 155
Муллит 859
Мусковит 862, 915
Мусол — см. Салол
Муциновая кислота — см. Слизевая кислота
Мыло жировое 99
Мылоподобные поверхностно-активные вещества 101
Мышьяк, сульфиды 1107
Мьюлон 144
Мягчители — см. Пластификаторы

Н

Набухание 51, 422
Навидрекс 1096
Найлон 186
Найлон 6 125
Найлон 7 125
Найлон 11 125
Найлон 66 125, 129
Наква 1096
Налеты на угле 30
Наполнители резины 607
Напоромер 302
Настойка иода 289
Настуран 465
Насыщенные углеводороды — см. Предельные углеводороды
Натриевая селитра 787
Натриевые пластичные смазки 69
Натрий, 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-бензоат, гидрат — см. Сульфантрол
— моноиодметансульфонат — см. Сергозин
— ренит 642
— силицид 866
— сульфид 1104
— сульфит 391
— танталат 775
— тетраиодфенолфталеин, водный раствор — см. Иодогност
Натрий-бутадиеновый каучук 607
Натрийплутонилацетат 92
Натрон 947
Науманнит 779, 784
Нафтамон 375
Нафтилкарбамат — см. Севин
1-Нафтил-N-метилкарбамат — см. Севин
Невьянскит рутениевый 722
Негатив 114
Нейраминовая кислота 852
Нейтронные сечения захвата 844
Неогексан 285
Неогидрин — см—Промеран
Неоцим, сульфиды 1107
Неопентан 285
Неоретиналь-*в*— см. Ретинол
Неостибозан 377
Неостигмин — см. Прозерин
Нептуний 478
— радиоактивный ряд 475
— сульфид 1107
Неролидол 842
Несмеянова — Борисова правило 1056
Нефелин 862
Нециновые кислоты 33
Нецины 33
Никель, силицид 868
Ниобий 600
— силициды 868
— сульфид 1105
Нирексон 1095
Нитрилы, полимеризация 163
Нитробензимидазол 372
Нитробензол 511
4″-Нитробензол-1″,4-диазоамино-1,1-азобензол-2″-арсоно-4-сульфокислота, натриевая соль — см. Сульфарсазен
Нитрозокаучук 607
Нитрометан 497, 509
Нитрон 121, 186
— перренат 641
1-Нитропропан 509
2-Нитропропан 509
Нитроцеллюлозные пороха 265
Нитроэтан 509
Новарсенол 737
Новил 136
Новолаки 937, 941
н-Нонан 285
Норкамфара 504
Нормальный потенциал 727
Норсульфазол 1094
Нуклеотид-пирофосфатаза — см. Динуклеотид-нуклеотидогидролаза.
Нуссельта число 111
Ньюмена правило «шестых атомов» 369

О

Обжиг 9
—— в кипящем слое 10
—— во взвешенном состоянии 10
—— восстановительный 9
—— комплексного сырья 10
—— окислительно-восстановительный 9
—— окислительный 9
—— пиритов 406
—— сульфатизирующий 9
—— хлорирующий 10
Обжиговые печи 19
Обрыв цепи 167, 174
Объем приведенный 324
Озон 497
Окислители ракетных топлив 496, 497, 499
Окислительно-восстановительное инициирование 164
Окраска перлов 28
—— пламени 29
Оксадиазол-(1,2,3)-оны-5— см. Сиднопы
Оксалаты, произведение растворимости 343
5-Окси-3-β-аминоэтилиндол — см. Серотонин
о-Оксибензальдегид — см. Салициловый альдегид
— оксим — см. Салицилальдоксим
о-Оксибензиловый спирт — см. Салигенин
о-Оксибензойная кислота — см. Салициловая кислота
β-(4-Окси-3,5-дииодфенил)-α-фенилпропионовая С кислота — см. Билитраст
Оксималоновая кислота — см. Тартроновая кислота
цис-α-Оксиметилкротоновая кислота — см. Саррациновая кислота
Оксипролин 348
1-Оксипропан — см. Пропиловый спирт
β-Оксипропионовая кислота, внутренний циклич. эфир — см. β-Пропиолактон
Оксисангвинарин 741
2-Окси-5-сульфобензойная кислота — — см. Сульфосалициловая кислота
5-Окситриптамин — см. Серотонин
Оксопираны — см. Пироны
Октадекановая кислота — см. Стеариновая кислота
цис-Октадецен-9-диол-1,12-ацетат-12— см. Гиплур
н-Октан 285
Олеанан 743
Олеаноловая кислота 744

Олеум 817, 824
Оливин 862
Олигосахариды 748
—— рафинозные 541
Олово, сульфид 1107
Омыление 532
Онофрит 779
Опсин 694
Оптическая плотность 105
Оптические сенсибилизаторы — см. Сенсибилизирующие красители
Оранжит — см. Торит
Органические соединения, радиационно-химические реакции 430
Органическое стекло 191
Органосилсесквиоксаны 870
Ориентация заместителей 622
Орлон 121
Ортит 464
Орто-эффект 369, 561
Осажденные металлы 80
Осколки деления 1008
Осмий 79
Осмит 722
Отавит 502
Отверждение полиэфиракрилатов 227
Отенит 465
Охлаждение газов 524

П

Палладий 79
Палладистая платина 73
Паллидин 1094
Памахин — см. Плазмохин
ПАН (волокно) 122
Паноген 291, 388
Парааминофенол 395
Паравалларидин 1062
Парагонит 915
Паракоксидифениламин 335
Параксантин 411
Параметрические критерии 109
Параметры 108
Парафенилендиамин 396
Парафиновые углеводороды — см. Предельные углеводороды
Парафлоу 334
Парциальные мольные величины 513
Патока 750
Патринозид D 744
Пахикарпин 986
Пейроне правило 84
Пенометалл 274
Пенополиуретаны 215
Пеностекло 1033
н-Пентан 285, 509
Пентаровые кислоты 753
Пентафталевые смолы 927
Пентозы 204
эритро-Пентулоза — см. Рибулоза
Перегруппировка Демьянова 529
—— пинаколиновая 530
—— полубензидиновая 787
—— семигидробензоиновая 791
—— семидиновая 787
—— семипинаколиновая 791
—— Смайлса 921
—— Соммле 969
—— Стивенса 1066
Передача цепи 174, 175
Перекиси, термический гомолитический распад 165
Перенапряжение 256
p—n-Переход 243
Перистон 144
Перкаин — см. Совкаин
Перлон 125
Перлон Т 125
Перренат нитрона 641
Перренаты 641
Перспекс 191
Петрова контакт 1114
Пеце 149
Печи дистилляционные 20
—— для обжига во взвешенном состоянии 19
—— для полукоксования 239
—— кипящего слоя 19
—— металлургические 16
—— обжиговые 19
—— —— трубчатые вращающиеся 20
—— плавильные пламенные 17
—— —— шахтные 16
—— —— электрические 18
—— стекловаренные 1034
Печи стекловаренные непрерывного действия 1034
—— —— периодического действия 1034
Печь доменная 16
—— мартеновская 17
Пинаколиновая перегруппировка 530
Пиноцианол 797
Пиперонилбутоксид 878
Пиперонилциклонен 878
Пирантрон 219
Пираргирит 811
Пиридин 511
Пирималь — см. Сульфазин
Пириметамин — см. Хлоридин
Пирит 798
Пириты, обжиг 406
Пирогаллол 395
Пирокатехин 395
Пирокерам 886, 888, 889
Пироксены 861, 862
Пироксилиновые пороха 265
Пирометаллургия 9
Пироны 21
Пироплазмин 23
Пироплазмоцидные препараты 23
Пиросерная кислота 817
Пирослизевая кислота 24
Пиросульфаты 1100
Пиротехника 25
Пиротехнические составы 25
—— —— сигнальные 855
Пирофос 26
Пирофосфатазы 27
Пирофосфат-фосфогидролазы 27
Пирофосфорилазы — см. Нуклеотидилтрансферазы (т. 3)
Пирохимический анализ 28
Пирохлор 464
Пиррилсиланы 35
Пиррол 30
Пирролидин 32
α-Пирролидинкарбоновая кислота — см. Пролин
Пирролидиндион-2,5 — см. Сукцинимид
Пирролизидиновые алкалоиды 33
Пирролин 34
Пиррол-калий 34
α-Пирролкарбоновая кислота 35
Пи-связь 854, 979
Питатели 35
—— барабанные 36
—— вибрационные 38
—— лотковые 36
—— плунжерные 36
—— тарельчатые 37
—— транспортерные 35
—— шнековые 37
Плавильные печи 16
Плавка 11
—— восстановительная на воздухе 13
—— зонная 15
—— ликвационная 14
—— металлотермическая 14
—— окислительная 11
—— реакционная 13
—— электролитическая 14
Плавление 38
Плагиоклазы 863
Плазма (в физике) 40
— техническое применение 42
Плазма газового разряда 41
—— горячая замагниченная 41
—— низкотемпературная, химические процессы 42
—— термическая 40
Плазматрон 43
Плазменные горелки 42
Плазмин 43
Плазминоген 43
Плазмохин 43
Плазмоцид 44
Плаквенил 379
Пламегасители 288
Планка постоянная 44
—— постулат 44
Пластбетон 943
Пластикат 147
Пластикация — см. Резина
Пластики асбо-пековые 46
—— асфальто-пековые — см. Пластики битумные
—— белковые 45
—— битумные 46
—— слоистые — см. Слоистые пластики
Пластификаторы 49
—— полиэфирные 50
—— эпоксидированные 50
Пластификация полимеров 50
—— —— внутрипачечная 51
—— —— межпачечная 51
Пластическая деформация 67
Пластические массы 52
— вакуумформование 60
— изготовление изделий намоткой 64
— литье под давлением 56
— механическая обработка 66
— переработка 53
— пневмоформование 59
— прессование 54
— —— инжекционное — см. Пластические массы, литье под давлением
— —— литьевое (трансферное) 55
— —— прямое (компрессионное) 54
— сварка 64
— формование из листов 58
— шприцевание — см. Пластические массы, экструзия
— штампование 58
— экструзия 57
Пластические массы термопластичные 52
—— —— термореактивные 53
Пластичность 67
—— полимеров 68
Пластичные смазки 69, 920
— антикоррозионные свойства 73
— вязкость 71
— испаряемость 72
— классификация 69
— коллоидная стабильность 72
— механическая стабильность 72
— оценка эксплуатационных свойств 70
— предел прочности на сдвиг 71
— химическая стабильность 73
Пластичные смазки антифрикционные 70, 71
—— —— защитные 70, 71
—— —— кальциевые 69
—— —— литиевые 69
—— —— мыльные 69
—— —— натриевые 69
—— —— неорганические 70
—— —— органические 70
—— —— углеводородные 69
—— —— уплотнительные 70, 71
Платина 73, 79
— аналитич. определение 75
— бромиды 75
— гексафторид 74
— гидроокись 74
— двуокись 74
— — дигидрат 74
— — тригидрат 74
— дибромид 75
— дииодид 75
— диселенид 75
— дисульфид 75
— дителлурид 75
— дифторид 74
— дихлорид 74
— дицианид 75
— закись 74
— — гидрат 74
— иодиды 75
— комплексные соединения 81
— — изомерия 82
— — восстановление 86
— — химия 83, 85
— моносульфид 75
— окислы 74
— получение 75
— применение 76
— сплицид 75
— сульфат 75
— сульфиды 75
— тетрабромид 75
— тетраиодид 75
— тетрафторид 74
— тетрахлорид 74
— трибромид 75
— триодид 75
— трихлорид 74
— физич. и химич. свойства 73
— фториды 74
— хлориды 74
Платина как катализатор 76
—— палладистая 73
Платинаорганические соединения 77
Платинецин 33
Платиновые металлы 78
— получение и аффинаж 79
Платифиллин 86
Плато опыт 102
Платформинг 87, 682
Плексиглас 191
Пленки фотографические — см. *Фотографические светочувствительные материалы*

Пленкообразующие вещества 87
—— —— натуральные 87
—— —— непревращаемые 88
—— —— превращаемые 89
—— —— синтетические 87
Плотномер для газов 323
—— для жидкостей 320
—— пикнометрический 321
—— поплавковый 320
—— пьезометрический 321
—— радиоактивный 322
Плотность, измерение 320
—— приведенная 324
Плуроникс 203
Плутоний 90, 478, 492
— гидрид 91
— гидроокись 91
— двуокись 91
— дисилицид 91
— карбид 91
— нитрид 91
— окислы 91
— сульфид 1107
— —— полуторный 91
Плутоний-239 470
Плюмбаты 761
Плюмбиты 761, 767
Плюмбон ИРЕА — см. Сульфарсазен
Пневматическая система дистанционной передачи измерений 301
Пневможелоб 407
Пневмоника 597
Пневмотранспорт 92
p—n-Переход 243
Поверхностная активность 96
Поверхностная энергия 98
Поверхностно-активные вещества 98, 924, 1011
Поверхностное натяжение 101
Поверхностные явления 102
—— —— физические 102
—— —— химические 103
Поворотные изомеры — см. Конформационный анализ (т. 2)
Погашение — см. Оптическая плотность
Погашения коэффициент 106
Поглощение света 104
Погрешности грубые 299
—— измерений 298
—— инструментальные 299
—— методические 299
—— систематические 299
—— случайные 299
Погрешность абсолютная 298
—— динамическая 299
—— допустимая 299
—— относительная 299
—— —— приведенная 299
—— статическая 299
Подвижность ионов 107
—— носителей тока в полупроводниках 242
Подвулканизация — см. Скорчинг
Подобие, критерии 109
— теория 108
Подобие физическое 109
Подсмольная вода 112
Подсолнечное масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Подшипниковые сплавы 768
Позитив 113
Позитивный процесс 114
Позитрон 115
Позитроний 115
Показатель преломления света 667
Полевые шпаты 862
Ползучесть 116
—— полимеров 116 — см. также Релаксация механическая
Полиазины 251
Полиазокрасители 116
Полиазы 117
Полиакриламид 118
Полиакрилаты 118
Полиакриловая кислота 119
Полиакриловые волокна 120
Полиакрилонитрил 122
Полиакролеины 123
Полиамид 155
Полиамидирования реакция 126
Полиамидные волокна 124
Полиамиды 126
—— однородные 127
—— смешанные 127
Полиаминотриазолы 129
Полиамфолиты 221
Полиангидриды 130, 155
Полиарилаты 131
Полиаценафтилен 132
Полиацеталь 155
Полиацетилен 251
Полибазит 811
Полиборазолы 185
Полибутадиен 132, 179
Поли-*цис*-1,4-бутадиен 133
Полибутадиеновый каучук 132
Поли-*н*-бутилакрилат 119
Поливинилацетали 134, 143
Поливинилацетат 135
Поливинилбензоат 141
Поливинил-*н*-бутиловый эфир 140
Поливинилбутираль — см. Поливинилацетали
Поливинилбутират 141
Поливинилгидрохинон 183
Поливинилиденхлорид 136
Поливинилизобутиловый эфир 139
Поливинилкарбазол 138
Поливинилкоричный эфир 141
Поливинилметиловый эфир 138, 139
Поливинилнафталин 183
Поливиниловые эфиры 138
—— —— простые 138
—— —— сложные 140
—— —— титановой кислоты 141
Поливиниловый спирт 142, 161
— кислый сернокислый эфир 141
Поливинилпирролидон 143
Поливинилпропионат 141
Поливинилспиртовые волокна 144
Поливинилфениловый эфир 139
Поливинилформаль — см. Поливинилацетали
Поливинилформиат 140
Поливинилфосфорнокислые эфиры 141
Поливинилхлорид 146
— суспензионный способ получения 146
— эмульсионный способ получения 147
Поливинилхлоридные волокна 148
Поливинилцианид — см. Полиакрилонитрил
Поливинилэтилаль — см. Поливинилацетали
Поливинилэтиловый эфир 139
Полигалактуроназы — см. Пектиновые ферменты (т. 3)
Полигексаметиленадипамид 125, 128
Полигексаметиленсебацинамид 128
Полигидрохинонтерефталат 131
Полигликозаны — см. Полисахариды
Полигликозы — см. Полисахариды
Полиглюкин 149
Полиголозиды — см. Полисахариды
Полиголосахариды — см. Полисахариды
Полидисперсные системы 103
Полиизобутилен 150
Полиизопрен 179 — см. Изопреновый каучук (т. 2)
Полиины 252
Поли-ε-капроамид 150, 125
Поликапролактам — см. Поли-ε-капроамид
Поликарбонаты 152
Поликислоты 153
Поликонденсационное равновесие, уравнение 158
Поликонденсация 153
— механизм 157
— побочные реакции 159
— способы 160
Поликонденсация линейная 153, 157, 160
—— межфазная 160, 226
—— разветвленная — см. Поликонденсация трехмерная
—— совместная 154, 159
—— трехмерная 154, 159
Поликсен 73
Полималеинаты — см. Полиэфиры малеиновой кислоты
Полимер меламино-альдегидный 155
—— мочевино-альдегидный 155
—— феноло-альдегидный 155
Полимераналоги 161
Полимераналогичные превращения 161
Полимер-бензин 150
Полимербетоны 944
Полимергомологи 161
Полимеризация 162
— инициаторы 162
— инициирование 162
— катализаторы 162, 173
— способы 180
Полимеризация анионная 175
—— в блоке (блочная) 180
Полимеризация в растворе 180
—— в суспензии 181
—— в твердой фазе 181
—— в эмульсии (эмульсионная) 181
—— ионная 173, 179
—— —— — инициирование 173, 174
—— —— — рост цепи 174, 175
—— катионная 173, 179
—— координационно-ионная 176
—— направленная 187
—— радикальная 162, 164, 177
—— —— — инициирование 164
—— —— — —— радиационно-химическое 166
—— —— — —— фотохимическое 166
—— —— — обрыв цепи 167
—— —— — передача цепи 167
—— —— — рост цепи 166
—— совместная — см. Сополимеризация
—— стереоспецифическая 177
—— ступенчатая 164, 176
—— цепная 164
Полимерные кислоты 221
Полимерные комплексы тетрацианэтилена 252
Полимерные материалы, прочность 390
—— —— армированные 182
Полимерные основания 221
Полимерные полупроводники 251
Полимерные соединения ароматические 183
Полимерные шиффовы основания 251
Полимеры 184 — см. также Высокомолекулярные соединения (т. 1), Высокомолекулярные соединения неорганические (т. 1), Высокомолекулярные соединения элементоорганические (т. 1), Макромолекула (т. 2), Полимеризация, Поликонденсация, Атактические полимеры (т. 1), Изотактические полимеры (т. 2), Синдиотактические полимеры, Старение полимеров, Растворы высокомолекулярных соединений
Полимеры, аморфное состояние 183, 187
— вулканизация — см. Полимеры, структурирование
— высокоэластическое состояние 184
— вязкотекучее состояние 183
— деструкция 1020
— —— радиационная 421, 1022
— —— термическая 1020
— —— термоокислительная 1021
— —— фотоокислительная 1022
— окисление радиационное 421
— отверждение — см. Полимеры, структурирование
— пластификация 50
— пластичность 68
— ползучесть 116
— радиационно-химич. превращения 421
— растворы 520
— релаксация механическая 638
— сегменты 773
— стабилизация 1012
— старение 1020
— стеклование 1038, 184
— структурирование 1081
— структуры надмолекулярные 1084
— сшивание — см. Полимеры, структурирование
— физическое состояние 183
Полимеры борсодержащие 184
—— виниловых эфиров непредельных кислот 141
—— волокнообразующие 186
—— дисиндиотактические 877
—— изотактические 178
—— как пленкообразующие вещества 88
—— линейные 186, 183
—— ориентированные 186, 183
—— синдиотактические 875, 178
—— стереорегулярные 188, 177
—— фосфиноборановые 186
—— фосфорорганические 188
—— фосфорсодержащие 188
—— —— неорганические 189
—— —— с атомами фосфора в боковых цепях 189
—— —— —— —— —— в основной цепи 188
Полиметакрилаты 190, 334
Полиметакриловая кислота 192
Полиметилакрилат 119
Полиметилен-4-амино-1,2,4-триазолы — см. Полиаминотриазолы
Полиметилнеанфтол 183

Полиметилен-1,2,4-триазолы 129, 130
Полиметиленфенолы 183 — см. также Смолы феноло-формальдегидные
Полиметилметакрилат — см. Полиметакрилаты
Полиметиновые красители 794
Полимиксины 193
Полиморфизм 194
Полиморфные превращения 194
Полиморфные формы 194
Полимочевины 196, 127, 155
Полинитрилы 251
Полиозиды — см. Полисахариды
Полиозы — см. Полисахариды
Полиоксиметилен 199
Полиоксиэфиры 944
Полиоктаметиленаминотриазол 129
Полиолефины 199
Полиорганосилоксаны — см. Кремнийорганические полимеры, Кремнийорганические каучуки (т. 2)
Полипараксилилен 199, 183
Полипептиды 200— см. также Пептиды
Полипропилен 200
Полипропиленовое волокно 202
Полипропиленоксид 202
Полирадикалы 445
Полисахариды 203, 748
— биологическое значение 206
— моносахаридный состав 204
— применение 206
— свойства 205
— строение 204
Полисахариды линейные 204
—— разветвленные 204
Полисероводороды — см. Сульфаны
Полисилоксаны 155
Полистали 216
Полистирол 207, 183
—— ударопрочный 208
Полисульфид 155
Полисульфидные каучуки 209
Полисульфиды — см. Сульфиды
Полисульфиды, термический гомолитический распад 165
Полисульфопараксилилен 200
Политен — см. Полиэтилен
Политетрафторэтилен 211, 918
Политионаты 212
Политионовые кислоты 212
Политрифторхлорэтилен 213
Поли-ω-ундеканамид 125, 128
Полиуретан 155
Полиуретановые каучуки 216
Полиуретановый клей 216
Полиуретаны 214
Полифенилен 216, 183, 251
Полиформальдегид — см. Полиоксиметилен
Полиформинг 680
Полифосфазенгалогениды 189
Полифосфазены 189
Полифосфаты 190
Полифосфиноборан 185
Полифосфонитрилгалогениды — см. Полифосфазенгалогениды
Полифосфорные кислоты 189
Полифторопрен 217
Полифумараты — см. Полиэфиры фумаровой кислоты
Полихлоркамфен 218
Полихлоропрен — см. *Хлоропреновый каучук*
Полихлорпинен — см. Полихлортерпены
Полихлортерпены 217
Полихромовые кислоты 153
Полициклические кубовые красители 218
Полиэлектролиты 221
Поли-ω-энантоамид 125, 128
Полиэтен — см. Полиэтилен
Полиэтилакрилат 119
Полиэтилен 222
—— высокого давления 222, 223
—— низкого давления 222, 223
—— среднего давления 223
Полиэтиленоксид 224
Полиэтилентерефталат 225
Полиэфиракрилаты 225
Полиэфирмалеинаты — см. Полиэфиры малеиновой кислоты
Полиэфирные волокна 228
Полиэфирные пластификаторы 50
Полиэфирные смолы ненасыщенные 230
Полиэфируретаны 229
Полиэфиры малеиновой кислоты 229
—— простые гетероцепные 231, 155
Полиэфиры сложные гетероцепные 232, 155
—— фумаровой кислоты 229
Полониды 235
Полоний 234
— галогениды 235
— гидрид 235
— гидроокись 235
— двуокись 235
— дисульфат 236
— комплексные соединения 236
— получение 236
— применение 237
— сульфат 236
— сульфид 235
— тетрабромид 236
— тетраиодид 236
— тетрахлорид 236
— техника работы с П. 237
— трехокись 236
— физич. и химич. свойства 234
Полоний-210 470
Полонийорганические соединения 236
Полуводяной газ — см. Газификация твердых топлив (т. 1)
Полукокс 238
Полукоксование 238
— получение синтетического жидкого топлива 885
Полукоксование сланцев горючих 904
Полукоксовый газ — см. Полукоксование
Полуколлоиды 239
Полумикроанализ 240
Полупроводники 241
— классификация 244
— критерии полупроводимости 243
— основные параметры и их определение 242
— получение 247
— применение 249
— химич. природа 243
Полупроводники алмазоподобные 245
—— полимерные 251
Полупроводниковые приборы 249
Полупроводниковый лазер 250
Полураспада период 252, 456, 464, 482
Поляризация 253
—— анодная 254
—— катодная 254
—— концентрационная — см. Поляризация электрохимическая
—— химическая 255
—— электрохимическая 254
Поляризуемость 253
Поляриметр 256
Полариметрия 256
Полярная связь 257, 254, 621
Полярограмма 257
Полярограф 259
Полярографический анализ 257
Полярография 257
—— осциллографическая 260
—— с накоплением амальгамная 260
Померанца — Фрича реакция 261
Попова правило 262
Поправка измерения 299
Попутные газы — см. Газы нефтяные попутные (т. 1)
Пористые материалы металлокерамические 269
Порог хладноломкости 68
—— чувствительности прибора 298
Порошкопласты 262
— получение вспениванием водных растворов соединений, способных образовывать трехмерные структуры 263
— —— вспениванием эластомера, насыщенного газом 263
— —— выщелачиванием из пластмасс наполнителя 263
— —— спеканием гранулированного или измельченного термопластичного полимера 262
Порох дымный (черный) 266
Пороха 263, 496
— горение 264
— сила 264
— энергетич. характеристики 264
Пороха баллиститные 265, 496
—— кордитные 265
—— нитроглицериновые 265
—— нитроцеллюлозные 265
—— пироксилиновые 265
—— ракетные 264
—— смесевые 266, 496
Пороховая мякоть 267
Порошковая металлургия 267
— важнейшие материалы, изготовляемые методами порошковой металлургии 268
— обработка спеченных заготовок в изделия 274
— общие технологические основы П. м. и перспективы ее дальнейшего развития 271
— получение рения 645
— производство порошков и составление шихт 271
— спекание 273
— формование брикетов 272
Портланд-цемент — см. *Цементы*
Порфин 275
Порфириндин 444
Порфирины 275
Порфиропсин 694
Порядковый номер 276
Порядок ближний и дальний 276
—— реакции 277
Последействие упругое (в полимерах) — см. Релаксация
Последовательные реакции 278
Послерадиационный эффект 278
Постоянства состава закон 279
Потенциал изобарно-изотермический 418
—— диффузионный — см. Диффузионный потенциал (т. 1)
—— ионизации — см. Ионизации потенциал (т. 2)
—— нормальный 727— см. также Нормальный потенциал (т. 3)
—— окислительно-восстановительный — см. Нормальный потенциал (т. 3), *Электродный потенциал*
—— φ полуволны 258
—— химический 514— см. также *Химический потенциал*
—— электродный 727— см. также *Электродный потенциал*
—— электрокинетический — см. *Электрокинетические явления*
Потенциалопределяющие ионы 279
Потенциалы термодинамические — см. *Термодинамические потенциалы*
Потенциальный барьер — см. *Энергия активации*
Потенциометрическая схема измерения напряжения 297
Потенциометрический метод измерения pH 316
Потенциометрическое измерение активности ионов 280
Потенциометрическое титрование 280, 281
Потенциометрия 280
Почвенный анализ (химический) 282
Правило S_E2-замещения 1056
—— S_N1-замещения 1056
—— S_N2-замещения 1055
—— E2-отщепления 1056
—— компланарности четырех центров — см. Правило *E*2-отщепления
Празеодим — см. Лантаниды (т. 2)
— сульфиды 1107
Прандтля критерий 111
Δ^4-Прегнендион-3,20— см. Прогестерон
Прегнин 341
Предел текучести 67
Предельно допускаемые концентрации радиоактивных веществ 470, 473
Предельно допустимые уровни радиоактивной загрязненности 470
Предельные углеводороды 284
Предельный ток 288
Предохранительные взрывчатые вещества 288
—— —— ——, детонирующие селективно 289
—— —— —— эквивалентные 289
Пре-люмиродопсин 696
Препарат АБ 388
Препараты иода 289
—— ртутные (применяемые в сельском хозяйстве) 290
Прессование 291
—— в прессформах 272, 291
—— гидростатическое 272, 292
—— мундштучное 272
—— непрерывное 272
—— пластмасс 54
Прессолин — см. Апрессин (т. 1)
Пресс-солидол «С» 956
Прессформы 292
Прессы 293
Преципитаты 706
Приборы контрольно-измерительные 295
— классификация 295
— методы измерения 295
— общая схема 298

Приведенное уравнение состояния 976
Приведенные величины 323, 976
Привитые сополимеры 324
Привлекающие средства 325
Прилежаева реакция 326
Примахин 379
Примесная проводимость 242
Примесный центр 796
Принса реакция 328
Приодакс — см. Билитраст
Припои на основе олова 769
Природные газы — см. Газы природные и Газы природные горючие (т. 1)
Присадки 332
—— антикоррозионные 335
—— антипенные 336
—— вязкостные 334
—— к маслам — см. Присадки
—— к топливам — см. Присадки
——, улучшающие смазочные и противоизносные свойства 335
Приставка син 874
Проба благородных металлов 336
Проба средняя — см. Опробование материалов (т. 3)
—— тигельная 338
—— шерберная 339
Пробег реакции по маршруту *p* 907, 908
Пробирное искусство — см. Пробирный анализ
Пробирное клеймо 337
Пробирные иглы 339
Пробирный анализ 337
—— —— сплавов 339
Пробковая кислота 340
— дииодметилат диметиламиноэтилового эфира — см. Субехолин
Провера 342
Провитамины 341
Проводимость примесная 242
—— собственная 242
n-Проводник 242
p-Проводник 242
Проводники 341
Прогестерон 341
Продигиозин 342
Прозерин 342
Произведение активности 343
—— растворимости 343
Пролактин 346
Проламины 347
Пролины 347
Промазин — см. Пропазин
Промедол 348
Промежуточные вещества 905
Промежуточный оранжевый 696
Промеран 348
Прометий 349, 477
— гидроокись 349
— нитрат 349
— окись 349
— оксалат 349
— хлорид 349
Промизол 1119
Промоторы 350
Пронтальбин — см. Стрептоцид
Пропазин 350
Пропан 351, 285, 509
Пропаналь — см. Пропионовый альдегид
Пропандиолы — см. Пропиленгликоли
Пропановая кислота — см. Пропионовая кислота
Пропанол — см. Пропиловый спирт
Пропаргиловая кислота — см. Пропиоловая кислота
Пропаргиловый альдегид 351
Пропаргиловый спирт 352
Пропен — см. Пропилен
Процердин 353
Пропилен 353, 351
— окись 354
Пропиленгликоли 356, 509
1,2-Пропиленгликоль 356
1,3-Пропиленгликоль 357
α-Пропиленоксид — см. Пропилен, окись
Пропилизом 878
Пропилико — см. Пропилйодон
Пропилйодон 652
Пропилнитрит 357
Пропиловый спирт 357, 509
Пропиналь — см. Пропаргиловый альдегид
Пропиновая кислота — см. Пропиоловая кислота
Пропинол — см. Пропаргиловый спирт
β-Пропиолактон 358
Пропиоловая кислота 358
Пропиоловый альдегид — см. Пропаргиловый альдегид
Пропиоловый спирт — см. Пропаргиловый спирт
Пропионаты 359
Пропионилбензол — см. Пропиофенон
Пропионовая кислота 359
Пропионовый альдегид 360
Пропиофенон 360
Пропорциональные счетчики частиц 450, 483
Пропускания коэффициент 105
Просеивание, ситовый анализ 889
Просеивание и классификация 360
Простигмин — см. Прозерин
Простетическая группа 367
Пространственные затруднения 368
Протактиний 369, 492
— гидроокись 370
— двуокись 370
— пентафторид 370
— перекись 370
— пятиокись 370
— тетрафторид 370
— хлориды 370
Протамины 371
Протеазы— см. Пептидгидролазы
Протеиды 371
— простетическая группа 367
Протеиназы — см. Пептидгидролазы
Протеины — см. Белки (т. 1)
Протеолитические ферменты — см. Пептидгидролазы
Противовуалирующие вещества 372, 392
Противогазы 372
—— изолирующие 374
—— фильтрующие 373
—— —— — активный уголь-катализатор 373
—— —— — лицевая часть 374
—— —— — противодымный фильтр 373
Противогельминтные препараты 375
Противомалярийные препараты 377
Противоореольные красители 380
Противосветостарители резин 381
Противостарители резин 382
Противоутомители резин 382
Противохимическая защита 382
Протий 384
Протокатеховая кислота 384
Протокатеховый альдегид 385
Протолитическая теория кислот и оснований — см. Кислоты и основания (т. 3)
Протон 385
Протонная радиоактивность 461
Протопорфирин 276
Прототропия 386
Проточный элемент 597
Протравители семян 388, 290
Профибринолизин — см. Плазминоген
Проционовые красители 389
Прочность 389
—— полимерных материалов 390
Проявители фотографические 391
Проявление фотографическое 393
Проявляющие вещества 395, 391
Прустит 811
Прямое действие 397
Прямой зеленый светопрочный 117
Прямой синий светопрочный 117
Прямой черный 116
Прямолинейного диаметра правило 397
Прямые красители 398
Псевдогелиотридан 33
Псевдокумидин 398
Псевдонитролы 399
Псевдоожижение 399
Псевдопельтьерин 408
Псевдородан 686
Псевдосплавы 293
Псевдохелеритрин — см. Сангвинарин
Психрометр 310, 311
Птеридины — см Птерины
Птерины 408
Птероил-L-(+)-глутаминовая кислота 408
Птероиновая кислота 408
Птомаины 409
Пузиллин 986
Пулегол 409
Пулегон 409
Пурген — см. *Фенолфталеин*
Пурин 410
Пуриновые основания 410
Пуромицин 412
Пурпурин 412
Путресцин 413, 409
Пушечная смазка 71
Пфитцингера реакция 413
Пчелиный воск — см. Воски (т. 1)
Пшорра синтезы 415
Пыль радиоактивная — см. Радиоактивные загрязнения биосферы, Радиоактивные аэрозоли
Пьезоэлектрики 416, 250

Р

Равновесие поликонденсационное, уравнение 158
—— химическое 417
Радиационная вулканизация резиновых смесей 425
Радиационная деструкция полимеров 421
Радиационная химия 419
Радиационно-гальванические эффекты 433
Радиационное инициирование 166, 421
Радиационное окисление полимеров 421, 423
Радиационное старение полимеров 1022
Радиационное сшивание полимеров 421
Радиационно-химические превращения полимеров 421
Радиационно-химические процессы первичные 426
Радиационно-химические реакции 426
—— —— —— в воде и водных растворах 428
—— —— —— в газах 426
—— —— —— в твердых телах 431
—— —— —— органических соединений 430
Радиационно-химический выход 432, 422
Радиационно-химический синтез 420
Радиационно-электрохимические процессы 432
Радиационные дефекты 433
Радиевые воды 466
Радий 435, 465
— бромид 436
— выделение и определение 437
— карбонат 436
— комплексные соединения 436
— применение 438
— соли 436
— сульфат 436
— физич. и химич. свойства 435
— фторид 436
— хлорид 436
Радий металлический 436
Радикалы, теория 438
—— свободные 440, 499, 621
—— —— замороженные 445
Радикальная полимеризация 164, 177
Радикальная реакционность идеальная, теория 170
Радикальная сополимеризация 171
Радиоавтография 446, 481
Радиоактивационный анализ 446
— радиохимический вариант 447
— спектрометрический вариант 447
Радиоактивное равновесие 475
Радиоактивность 453
— единицы 456
— измерения 449
— —— абсолютные 451
— —— относительные 451
— — ионизационные методы 449
— — колориметрические методы 451
— — сцинтилляционные методы 450
— — фотографические методы 451
Радиоактивность в природе 463
—— двупротонная 461
—— естественная 454
—— искусственная 453
—— протонная 461
Радиоактивные аномалии 465
Радиоактивные аэрозоли 466
Радиоактивные вещества, токсичность 478
— хранение 480
Радиоактивные воды 465
Радиоактивные загрязнения биосферы 467
—— —— —— глобальные 467
—— —— —— локальные 467
—— —— профессиональные 470
Радиоактивные изотопы 464, 478, 479, 490 — см. также Изотопы (т. 2)
Радиоактивные изотопы, идентификация 481
— концентрация 481
— обогащение 480

Радиоактивные индикаторы — см. Изотопные индикаторы (т. 2)
Радиоактивные коллоиды 471
Радиоактивные манометры 306
Радиоактивные металлы 602
Радиоактивные отходы 472
Радиоактивные превращения сложные (параллельные и последовательные) 462
Радиоактивные псевдоколлоиды 471
Радиоактивные ряды 473
Радиоактивные элементы 477
Радиоактивный иод 480
Радиоактивный плотномер 322
Радиоактивный распад, критерий определения понятия 454
— общие законы 455
Радиобарит 465
Радиография 481
—— контрастная 481
—— следовая 481
Радиокальцит 465
Радиоколлоиды — см. Радиоактивные коллоиды
Радиолиз 482
Радиологические методы определения абсолютного возраста геологических образований 466
Радиолюминофоры 757
Радиометрический анализ 482
Радиоспектроскопия 484
Радиохимическая лаборатория 486, 472
Радиохимическая чистота 489
Радиохимические методы 491
Радиохимия 489
Радон 494
— аналитич. определение 494
— галогениды 494
— гексагидрат 494
— получение 494
— применение 495
— физич. и химич. свойства 494
— фториды 494
Радон-222 470
Радоновые ванны 495
Радоновые воды 466
Разбавление изоионное 222
Разбавления принцип Руггли — Циглера 719
Разрежение, измерение 302
Ракетное топливо 495
— окислители 496, 497, 499
Ракетное топливо жидкое 496
—— —— твердое 496
Ракетные пороха 264
Рамана эффект — см. Комбинационное рассеяние света (т. 2)
Рамноза 499
α-L-Рамнопираноза 500
β-L-Рамнопираноза 500
6-0-β-L-Рамнопиранозил-D-глюкоза — см. Рутиноза
Рапсовое масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Расклинивающее давление 500
Распределения закон 516
Рассеяние света 105
Рассеянные редкие металлы 601
Рассеянные элементы 501
Раста метод 503
Растворенное вещество 515
Растворимость 506
— ряды 506
Растворимость газов в жидкостях 506
—— жидкостей взаимная 506
—— твердых веществ в жидкостях 507
Растворители 508, 515
—— древесно-спиртовые 511
—— неорганические 508
—— органические 508
—— сочетающие 508
Растворитель окситерпеновый 512
Растворы 512, 508
— стандартные состояния 1018
— термодинамика 513
Растворы атермические 519
—— высокомолекулярных соединений 520
—— идеальные 514
—— —— концентрированные 515
—— —— разбавленные 515
—— насыщенные 506
—— реальные 517
—— регулярные 519
—— стандартные титрованные 1018
Растинон 524
Расширение газов 524
Расширение и сужение цикла 529
Расщепление жиров 532
— безреактивный способ 532
— контактный способ 532
Рауля закон 533, 506
Раунесцин 605
Рафинад (сахар) 752
Рафинирование масел 535
—— металлов 535
—— —— иодидное 538
—— —— ликвационное 539
—— —— окислительное 535
—— —— отгонкой 539
—— —— раскислением 535
—— —— ректификацией 540
—— —— сульфидированием 537
—— —— фильтрацией 539
—— —— фракционной кристаллизацией 540
—— —— химическое 535
—— —— хлорированием 537
—— —— через субгалогениды 537
—— —— электролитическое 538
Рафиноза 540
Рацемазы 541
Рацематы — см. Рацемические соединения
Рацемизация 541
Рацемические соединения 543
Реагенты химические — см. Реактивы химические
Реактивные и газотурбинные топлива 544
Реактивы химические 546
Реакторные устройства — см. Реакторы химические
Реакторы 548
—— химические 551
—— —— — оперирование во времени 551
—— —— — поддержание активности катализатора 555
—— —— — развитие поверхности контактирования гетерогенных фаз 555
—— —— — управление рабочими концентрациями 552
—— —— — управление температурными режимами 553
Реакции квази-стационарные—см. Реакции стационарные
—— консекутивные — см. Реакции последовательные
—— обрыва цепи 167, 174
—— передачи цепи 167, 174, 175
—— поверочные 778
—— последовательные 278
—— простые 905
—— радиационно-химические 426
—— роста цепи 166, 174, 175
—— селективные 777
—— сложные 905
—— специфические — см. Специфические реагенты
—— стационарные 906
—— —— — уравнение 909
Реакционная серия 562
Реакционная способность 557
— влияние среды 562
— гомолитический и гетеролитический разрыв связи 561
— кинетич. методы определения 557
— корреляционные уравнения 562
— строение молекулы и Р. с. 558
Реакционного центра перенос 562
Реакция, порядок 277
— равновесие химическое 417
— регулирование скорости 579
Реакция неадиабатическая 624
—— полиамидирования 126
—— Померанца — Фрича 261
—— Прилежаева 326
—— Принса 328
—— Пфитцингера 413
—— Реймера — Тимана 625
—— Рейссерта 898
—— Реппе 663
—— Реформатского 667
—— Риттера 679
—— Родионова 692
—— Розенмунда 697
—— Ружички 720
—— Сакагучи 733
—— Свартса 754
—— сенсибилизированная 792
—— Скраупа 901
—— Соммле 970
—— Стефена 1063
—— Тиффено 529
—— Фишера 898
—— элементарная 905, 907
Регенерация масел — см. Масла минеральные (т. 3)
Регитин 564
Регулирование автоматическое производственных процессов 564
—— скорости химических реакций 579
Регулярные растворы — см. Растворы
Регулятор автоматический 569
—— гидравлический 593
—— непрямого действия 590
—— пневматический 594
—— прямого действия 589
—— электрический 591
Регуляторы роста растений 599
Редкие металлы — см. Редкие элементы
Редкие элементы 599
— технология извлечения и производства 602
Редкоземельные металлы 601
Редкоземельные элементы 603
Редон 121
Редуктазы — см. Оксидоредуктазы (т. 3)
Редуктометрия 603
Резерпин 604
Резерфорд (ед. радиоактивности) 457
Резина 605
— антиозонанты 381
— антиоксиданты 381
— противосветостарители 381
— противостарители 381
— противоутомители 382
— регенерация 610
— релаксация химич. 612
— старение 611
— —— озонное 612
— —— тепловое 612
Резина газонаполненная 606
—— губчатая 610
—— диэлектрическая 606
—— маслобензостойкая 606
—— морозостойкая 605
—— общего назначения 605
—— пористая 609
—— —— — получение введением инертных газов под давлением 610
—— —— — —— введением порообразователей в резиновые смеси 610
—— —— — —— механическим вспениванием латексов 610
—— стойкая к действию радиации 606
—— стойкая к действию различных агрессивных сред 606
—— теплостойкая 605
—— ячеистая 609
Резинаты 856
Резиновые смеси, подгорание — см. Скорчинг
Резиноловые кислоты 937
Резинолы 937
Резинотаннолы 937
Резит 941
Резол 940
Резонанс в переходном состоянии 623
—— валентных структур 617
Резонанса теория 612, 980
— некоторые применения 620
— происхождение 612
Резорцин 624
Резохин — см. Хингамин
Реймера — Тимана реакция 625
Рейнеке соль 627
Рейнольдса число 111
Рейссерта реакция 898
Рекристаллизация 103
Ректификационная колонна 20, 628
Ректификационная тарелка идеальная 628
Ректификация 627, 15
—— азеотропная — см. Ректификация
—— непрерывная 630
—— периодическая 630
—— экстрактивная 635
Релаксация деформации в полимерах 638
—— механическая в полимерах 638
—— напряжения в полимерах 638
Ренаты 642
Рения никель 639
Рениевая кислота 641
Рениевые покрытия 643, 645
Рениевый ангидрид 641, 647
Рений 640, 502, 503, 600
— аналитич. определение 643
— бориды 641
— бромиды 647
— галогениды 646, 641, 642
— двуокись 642, 648
— дисульфид 642
— закись 643

— иодиды 643, 647
— иарбонил 643
— иомплексные соединения 642
— мопоокситетрахлорид 647
— нитрид 641
— окислы 647, 640
— окись гидратированная 643
— —— полуторная 648
— оксибромиды 647
— оксисульфиды 648, 649
— оксифториды 646
— оксихлориды 646
— получение 644
— применение 645
— пятиокись, гидрат 648
— силициды 641, 868
— сульфиды 648, 640, 641
— —— низшие 648, 649
— сульфохлориды 649
— трехокись 642, 648
— триоксимонохлорид 647
— физич. свойства 640
— фториды 646
— химич. свойства 641
— хлориды 646
— четырехокись 648
Рений двухсернистый 649
—— пятихлористый 646
—— семисернистый 648
—— трехлористый 647
—— четырехфтористый 646
—— шестифтористый 646
Ренин 645
Ренистая кислота 642
Рениты 642
Реннин 649
Рентгенгониометр Вайссенберга 658
Рентгеновская съемка кристаллов 656
—— —— —— по Лауэ 656
—— —— —— по методу вращения 657
—— —— —— по методу качания 658
—— —— —— по методу порошка 657
—— —— —— по методу рентгенгониометра 658
Рентгеновские лучи 650
Рентгеновский микроанализатор Кастена и Гинье 655
Рентгеновский флюоресцентный спектрометр 653
Рентгенография 661
Рентгеноконтрастные препараты 651
Рентгенолюминофоры 757
Рентгеноспектральный анализ 652
Рентгеноструктурный анализ 656
— аппаратура 653
— применение 654, 661
Рентгенофазовый анализ 662
Реостатный мост 299
Реппе реакции 663
Респираторы — см. Защита индивидуальная (т. 2)
Ресциннамин 605
Ретен 666
Ретиналь 694— см. также Ретинол
Ретинен — см. Ретинол
Ретинилиденопсин 695
Ретинин — см. Ретинол
Ретинол 666
— физиологич. значение 667
Ретронецин 33
Ретронециновая кислота 34
Реформатского реакция 667
Рефрактометрия 668
Рефрактометры 670
Рефракция молекулярная 672
— депрессия 672
— экзальтация 672
Рефракция удельная 671
Рибаровая кислота 753
Рибит 674
Рибитол — см. Рибит
Рибоза 673
Рибозиды 674
Рибокетоза — см. Рибулоза
Рибоновая кислота 674
Рибонуклеаза панкреатическая 674
Рибонуклеазы 674
—— латентные 675
Рибонуклеиновые кислоты — см. Нуклеиновые кислоты (т. 3)
Рибонуклеиновые кислоты, 3′-гуанилогидролаза — см. Рибонуклеазы
Рибофлавин 675
Рибулоза 676
Риванол 677
Ридделиновая кислота 34
Ридинол 677
Рильсан 126
Ристомицин 678
Ристоцетин 679
Риттера реакция 679
Риформинг 680
—— каталитический 681
—— термический 680
Рицинин 685
Рицинолевая кислота — см. Рицинолеиновая кислота
Рицинолеиновая кислота 685
Рицинэлаидиновая кислота 685
Ровиль 149
Рогитин — см. Регитин
Родамины 686
Родан 686
Роданиды 687
Роданирование 686
Роданистоводородная кислота 687
Роданистый водород — см. Роданистоводородная кислота
Родановое число 688
Родентициды—см. Зооциды (т. 2)
Родий 688, 78, 80
— аналитич. определение 690
— гидроокись 689
— гидросульфид 690
— карбонилгалогениды 690
— карбонилы 690
— комплексные соединения 693
— нитрат 690
— окись 689
— получение 691
— применение 691
— селенид 690
— сульфат 690
— сульфид 690
— трибромид 689
— трииодид 689
— трифторид 689
— трихлорид 689
— физич. и химич. свойства 689
— цианид 690
Родилон — см. Сульфодиамин
Родионова реакция 692
Родопсин 694, 667
Розебома правила 696
Розенмунда реакция 697
Розмаринецин 33
Розоловая кислота 698
Ролсин 126
Ронгалит 698
Рорбаха — Сушина жидкость, показатель преломления 669
Рост цепи 166, 174, 175
Ростовые вещества — см. Регуляторы роста растений
Ротаметры — см. Дозаторы (т. 1)
Ротеноиды 699
Ротенон 699
RRL 1241— см. Селбенин
Ртутно-бариевый иодид 701
Ртутно-иодидный электрод 703
Ртутно-калиевый иодид 701
Ртутно-серебряный иодид 701
Ртутные препараты (применяемые в сельском хозяйстве) 290
Ртутный капельный электрод 258
Ртутный катод 704
Ртуть 704
— амидохлорид 707
— аналитич. определение 707
— галогениды 699
— диаминхлорид 706
— закись 702
— — нитрат 701
— — сульфат 702
— нитраты 701
— окислы 702
— окись 702
— — нитрат 702
— — сульфат 703
— перекись 702
— получение 708
— применение 708
— роданид — см. Ртуть тиоцианистая
— сульфаты 702, 706
— сульфид 703, 1104
— техника безопасности 708
— физич. и химич. свойства 705
— цианат — см. Ртуть гремучая
Ртуть бромистая 700
—— бромная 701
—— гремучая 706
—— иодистая 701
—— иодная 701
—— самородная 705
—— сернистая — см. Ртуть, сульфид
—— тиоцианистая 706
—— фтористая 700
—— фторная 700
—— хлористая 700
—— хлорная 700
—— цианистая 706
Ртутьорганические соединения 708
Ртутьорганические соли 708
Рубеановодородная кислота 712
Рубеановый водород — см. Рубеановодородная кислота
Рубидиевый карналлит 715
Рубидий 712, 503, 600
— азид 718
— алюмоквасцы 715
— амид 714
— аналитич. определение 716
— бихромат 716
— галогениды 715
— гексагалогеностаннаты 715
— гексахлороплатинат 715
— гексахлороплюмбат 715
— гексахлоростаннат 717
— гидрид 714
— гидрокарбонат 716
— гидроокись 714
— гидросульфат 715
— карбид 714
— карбонат 716
— кремневольфрамат 717
— кремнемолибдат 717
— надперекись 714
— нитрат 716
— нитрид 714
— нитриг 716
— окись 714
— перекись 714
— периодат 716
— перренат 716
— перхлорат 716
— полисульфиды 714
— получение 716
— применение 718
— силицид 714, 866
— сульфат 715
— сульфид 714, 1104
— тетраоксалат 717
— тетрафенилбор 716
— физич. и химич. свойства 713
— фосфид 714
— фосфоромолибдат 717
— хлороплатинат 716
— хромат 718
Рубрен 718
Руггли — Циглера принцип разбавления 719
Рудничный газ 720
Ружички реакция 720
Рутениаты 723
Рутениевый невьянскит 722
Рутениевый сысертскит 722
Рутений 721, 78, 81
— аналитич. определение 725
— галогениды 723
— гидроокись 723
— двуокись 722
— диселенид 724
— дисульфид 724
— дителлурид 724
— дихлорид 723
— карбонилгалогениды 724
— карбонилы 724
— комплексные соединения 725
— нитрат 725
— нитрозилгалогениды 724
— пентакарбонил 724
— пентафторид 723
— получение 725
— применение 725
— сульфаты 724
— тетрахлорид 723
— трибромид 724
— трииодид 724
— трихлорид 723
— физич. и химич. свойства 722
— четырехокись 723
— эннеакарбонил 724
Рутин — см. Витамин Р (т. 1)
Рутиноза 727
Рыжиковое масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Ряд напряжений 727
Ряды растворимости — см. Растворимость, ряды

С

Сабинен 729
Сабиновая кислота 729
Сажа 729

— взрывной процесс получения 731
— канальный процесс получения 730
— печной метод получения 730
— термический процесс получения 731
Сажа белая 732
—— —— газофазная 732
—— —— жидкофазная 732
Сайодин 732
Сакагучи реакция 733
Салигенин 733
Салиретон 733
Салицилальдазин 735
Салицилальдоксим 734
Салициланилид 734
Салициловая кислота 734
— фениловый эфир — см. Салол
— эфиры 1015
Салициловый альдегид 735
— оксим — см. Салицилальдоксим
Салициловый спирт — см. Салигенин
Салицин 734
Салол 736
Саломас — см. Гидрогенизация жиров (т. 1)
Сальварсан 736
Сальварсана препараты 737
Сальмин 371
Сальсолидин 738
Сальсолин 738
Салюзид 738
Самарий — см. Лантаниды (т. 2)
Самарскит 464
Самовозгорающиеся вещества 740
Самовоспламенение 739
—— тепловое 739
—— цепное 739
Самодиффузии коэффициент 740
Самодиффузия 740
Самопроизвольное деление — см. Спонтанное деление
Сангвинарин 741
Санкафен 377, 742
α-Сантален 842
Санталолы 842
Сантодекс 334
Сантонин 741, 377, 842
Сантониновая кислота 741
Сантопур 334, 335
САП (спеченный алюминиевый порошок) 742
Сапогенин 742
Сапонины 742
—— стероидные 743
—— тритерпеноидные 743
Сапотален 743
Сапотоксины 743
САР (система автоматич. регулирования) 565, 573, 584
Саран В 137
Саркозин 745
Сарколизин 745
Саркомицины 746
Саррациновая кислота 33
Сарсасапогенин 744
Сарсасапонин 744
Сафранин 747
Сафранин Т — см. Сафранин
Сафрол 747
Сахар — см. Сахароза и Сахарное производство
Сахар свекловичный — см. Сахароза
—— тростниковый — см. Сахароза
Сахара 748
Сахаразы — см. Инвертазы (т. 2)
Сахариды 748
Сахариметр 257
Сахарин 748
Сахариновые кислоты 749
Сахарное производство 749
— получение рафинада 752
— получение сахара из сахарного тростника 751
— получение сахара из сахарной свеклы 749
Сахарные кислоты 753
Сахароза 753
Сварка термопластичных материалов 64
Свартса реакция 754
Сверхкомплексные соединения 756
Сверхсопряжение 980
Свет, поглощение 104
— рассеяние 105
Светофильтры — см. Спектрофотометрия
Светочувствительные лаки и пластические массы — см. *Фотографические светочувствительные материалы*
Светящиеся составы 757
Свинец 759
— аналитич. определение 761
— ацетаты 764, 761
— бромид 766
— галогениды 765, 761
— гидрид 761
— двуокись 767
— дисульфид 771
— закись-окись 767
— иодид 766
— карбонат 766
— кремнефторид 761
— метаплюмбат 767
— нитрат 766
— окислы 766
— —— нестехиометричные 768
— окись 766
— —— полуторная 767
— ортоплюмбат 767
— получение 762
— применение 763
— сплавы 768
— —— антифрикционные 769
— —— деформируемые 769
— —— разного назначения 769
— —— типографские 769
— сульфаты 770
— сульфид 771, 1107
— тетрафторид 765
— тетрахлорид 765
— техника безопасности 763
— физич. и химич. свойства 760
— фторид 765
— хлорид 765
— хромат 771
Свинец азотнокислый — см. Свинец, нитрат
—— самородный 759
—— сернистый — см. Свинец, сульфид
—— углекислый — см. Свинец, карбонат
—— хромовокислый — см. Свинец, хромат
Свинецорганические соединения 764
Свинцовая зелень — см. Пигменты (т. 3)
Свинцовая руда белая — см. Церуссит
Свинцовая руда красная — см. Крокоит
Свинцовые белила — см. Пигменты (3 т.)
Свинцовый блеск — см. Галенит
Свинцовый купорос — см. Англезит
Свинцовый сахар 765
Свинцовый сурик 760, 767
Свинцовый уксус 765
Свободная энергия — см. *Термодинамические потенциалы*
Свободные радикалы — см. Радикалы свободные
Связанная энергия — см. *Термодинамические потенциалы*
Связи локализованные 618
—— нелокализованные 618
—— сопряженные 978
—— формальные 618
σ-Связь — 854, 979
π-Связь — 854, 979
Связь донорно-акцепторная — см. Связь семиполярная
—— координационная — см. Связь семиполярная
—— семиполярная 791
—— семициклическая 792
—— химическая, полярность 621
Себацинаты 50
Себациновая кислота 772
Себациновый эфир смеси изо-спиртов C_7—C_9, полученных оксо-синтезом 47
Севин 772
Сегмент макромолекулы 773
—— —— кинетический 774
—— —— термодинамический 773
Сегнетова соль 774
Сегнетоэлектрики 774, 250
Седиментационный анализ 775
Седиментация 775
Седиментометрический анализ — см. Седиментационный анализ
Седогептитолы 776
Седогептоза — см. Седогептулоза
Седогептулоза 776
Седогептулозан 776
Сезамин 878
Сезамовое масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Секретин 776
Селбенин С 777
Селективные реагенты — см. Селективные реакции
Селективные реакции 777
Селен 778, 503, 600
— аналитич. определение 781
— бромокись 780
— галогениды 780
— гексафторид 780
— двуокись 780
— оксигалогениды 780
— получение 782
— применение 782
— тетрабромид 780
— тетрафторид 780
— тетрахлорид 780
— трехокись 780
— физич. и химич. свойства 779
— фосфиды 780
— фторокись 780
— хлорокись 780
Селен азотистый 780
—— сернистый — см. Сульсен
Селенаты 781
2-Селененоилацетон 782
Селениды 783, 785
Селениновая кислота 785
Селенистая кислота 781
Селениты 781
Селеновая кислота 781
Селеноводород 780
Селеноводородная кислота 781
2-Селеноилтрифторацетон 783
Селеноксиды 785
Селенолы 785
Селенониевые соли 785
Селеноновые кислоты 785
Селеноны 785
Селеноорганические соединения 785
Селеноуглерод 780
Селенофен 786
Селитры 787
Сельсун — см. Сульсен
Семигидробензоиновая перегруппировка 791
Семидиновая перегруппировка 787
Семикарбазид 788
Семикарбазоны 789, 735
Семиколлоиды — см. Полуколлоиды
Семипинаколиновая перегруппировка 791
Семиполярная связь 791
Семихиноны 443
Семициклическая связь 792
Сенармонтит 1124
Сенециновая кислота 34, 87
Сенецифиллиновая кислота 34
Сенсибилизаторы — см. Сенсибилизация оптическая
Сенсибилизация оптическая 792
—— химическая 796
—— хроматическая — см. Сенсибилизация оптическая
Сенсибилизирующие красители 796
Сепарация 360
Сепарирование жидкостей — см. *Центрифугирование*
Септанозы 797
Сера 797
— галогениды 837, 801
— гексафторид — см. Сера шестифтористая
— двуокись 800, 839 — см. также Сернистый ангидрид
— моноокись 800
— окислы 839
— окись полуторная 800
— окситетрафторид 837
— определение 839
— —— в металлах 840
— —— в неорганических веществах 839
— —— в органических веществах 841
— получение 802
— — геотехнологический метод (Фраша метод) 802
— — паро-водяной метод 802
— — термический метод 802
— — флотационные методы 802
— — экстракционный метод 802
— семиокись 800
— тетрафторид — см. Сера четырехфтористая
— трехокись 800, 839 — см. также Серный ангидрид
— физич. свойства 798
— химич. свойства 800
— четырехокись 800
Сера азотистая 801
—— бромистая 839
—— газовая комовая 804
—— двуххлористая 839
—— коллоидная 804
—— природная комовая 804
—— пятифтористая 837

Сера рафинированная 804
—— самородная 798
—— фтористая 838
—— хлористая 838
—— черенковая 804
—— четырехфтористая 837
—— четырехлористая 839
—— шестифтористая 837
Сервантит 1124
Сергозин 804
Серебро 811
— азид 812
— аналитич. определение 814
— бифторид 805
— бромат 814
— бромид 806
— галогениды 804, 812
— — фотолиз 793
— закись 808
— иодат 814
— иодид 806
— карбид 812
— карбонат 813
— комплексные соединения 806
— нитрат 807
— нитрид 812
— нитрит 813
— окислы 808
— окись 808
— —— полуторная 809
— периодат 814
— перхлорат 813
— получение 814
— применение 815
— селенид 812
— сплавы 809
— субфторид 804
— сульфат 813
— сульфид 810, 812, 1104
— теллурид 812
— физич. и химич. свойства 811
— фосфиды 813
— фторид 805
— фульминат 808
— хлорат 813
— хлорид 805
— цианид 813
Серебро азотнокислое — см. Серебро, нитрат
—— сернистое — см. Серебро, сульфид
Сереброорганические соединения 816
Серенсена метод 816
Серин 816
Серинфосфатиды 817
Серная кислота 817
— моноамид — см. Сульфаминовая кислота
— получение 820
— —— башенным способом 823
— —— из колчедана 820
— —— —— —— контактным способом 821
— —— камерным способом 823
— —— контактным методом 820
— —— нитрозным способом 822
— применение 825
— техника безопасности 825
— физич. и химич. свойства 818
Серная кислота аккумуляторная 824
—— —— башенная 824
—— —— камерная 824
—— —— реактивная 824
—— —— «сухая» 825
Сернистая кислота 826
Сернистые красители 827
—— —— бордо 828
—— —— водорастворимые 828
—— —— голубые 828
—— —— желтовато-коричневые 827
—— —— желтые 827
—— —— зеленые 828
—— —— красновато-коричневые 828
—— —— оранжевые 827
—— —— синие 828
—— —— тиазиновые 828
—— —— фиолетовые 828
—— —— черные 828
Сернистый ангидрид 828, 825
Сернистый водород 829, 801
Сернистый селен — см. Сульсен
Серноватистая кислота — см. *Тиосерная кислота*
Серный ангидрид 832, 825
Серный цвет 804
Серный эфир 834
Сероводород — см. Сернистый водород
Сероводородная кислота 831
Сероокись углерода 834, 801
Серотонин 834
Сероуглерод 835, 511, 801
Сесквитерпены 842
Сефадекс 842
Сечение активации 844
—— захвата 845, 844
Сжатие газов 845
Сжижение газов — см. Охлаждение (т. 3)
Сиаловые кислоты 852
Сиалопротеиды 853
Сивушные масла, спирты 1002
Сигма-связь и пи-связь 854, 979
Сигнальные составы 855
—— —— дымовые 855
—— —— огневые 855
Сидерофильные элементы — см. Геохимическая классификация элементов (т. 1)
Сидонимины 856
Сидноны 855
Сикативы 856
Силаны — см. Кремневодороды (т. 2)
Силикагель 857
Силикальцит — см. Силикатные автоклавные материалы
Силикатные автоклавные материалы 857
Силикатобетонные материалы — см. Силикатные автоклавные материалы
Силикаты 859
Силиконы — см. Кремнийорганические полимеры, Кремнийорганические каучуки (т. 2)
Силиталь 886
Силициды 865
— применение 868
Силициды ионно-ковалентные 865
—— ковалентные 867
—— металлоподобные 867
Силлиманит 859, 861, 862
Силоксаны 869
Силон 125
Сильван 871
Сильвестрен 871
Сильветренинолен 872
Сильвин 713
Сильфонный манометр 305
Симазин — см. *Триазины*
Симметрия молекул 872
Симплексы 109
Син (приставка) 874
Сингулярная точка 874
Синдиотактические полимеры 875, 178
Синергизм 878, 1014
Синергисты (в сельском хозяйстве) 877
Синерезис 879
Синильная кислота 879
Синкол — см. Полиглюкин
Синтазы 882
Синтаны — см. Дубящие вещества (т. 1)
Синтетазы 883
Синтетические жирные кислоты — см. Высшие жирные кислоты (т. 1)
Синтетическое жидкое топливо 884
— получение из окиси углерода и водорода 885
— —— методом деструктивной гидрогенизации 885
— —— при полукоксовании 885
Синтин — см. Синтетическое жидкое топливо
Синтомицин — см. Левомицетин (т. 2)
Синэстрол 886
Ситаллы 886
Ситовый анализ 889
Ситостерины 1059
Скандиаты 893
Скандий 891, 503, 600
— аналитич. определение 896
— бориды 892
— бромид 894
— галогениды 893
— гидрид 892
— гидроокись 893
— иодид 894
— карбид 892
— карбонат 895
— нитраты 894
— нитрид 892
— окись 893
— оксалат 895
— получение 896
— применение 897
— силициды 866, 892
— сульфат 895
— физич. и химич. свойства 892
— фосфорсодержание соединения 895
— фторид 894
— халькогениды 894
— хлорид 894
Скатол 897
Сквалан 899
Сквален 898
Скелетный никель — см. Ренея никель
Скипидар 899
Склеропротеины 900
Скопин 900
Скополамин 900
Скополин 900
Скорость горения порохов 264
—— реакции 277, 579, 907 — см. также Кинетика химическая (т. 2)
Скорость реакции по маршруту *p* 908
Скорчинг 901
Скраупа реакция 901
Скрытое изображение фотографическое — см. *Фотографические светочувствительные материалы*
Сланцевый деготь — см. Деготь первичный (т. 1)
Сланцы горючие 903
Сливовое масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Слизевая кислота 905, 753
Слизи — см. Камеди (т. 2)
Сложные реакции 905
Сложные удобрения 910
Слоистые пластики 910
—— —— на основе тканей из синтетических волокон 914
Слоистый асбопластик 913
Слюды 914
—— природные 914
—— синтетические 915
Смазки газообразные 916, 920
—— пластичные 69, 920
—— твердые 916, 920
Смазочное действие 919
Смазочные материалы 920
Смайлса перегруппировка 921
Смачивание 922, 102
Смешанные удобрения 924
Смешения правило 925, 434, 453
Смешиваемость жидкостей — см. Жидкие системы (т. 2)
Смола абиетиновая 925
—— древесная 926
—— —— отстойная 926
—— —— растворимая 926
—— —— экстракционная 926
—— канифольная 926
—— окситерпеновая 927
—— первичная — см. Деготь первичный (т. 1)
Смолы алкидные 927
—— анилино-формальдегидные 930
—— глифталевые — см. Смолы алкидные
—— дьюиритовые 937
—— карбамидные 931
—— кумароно-инденовые 931
—— меламино-формальдегидные 932
—— мочевино-формальдегидные 933
—— нефтяные 935
—— пентафталевые 927
—— полиэфирные ненасыщенные 230
—— природные 936
—— резиловые 928
—— резорциновые 938
—— феноло-альдегидные 937
—— феноло-формальдегидные 938
—— форильные 188
—— фурановые 942
—— фурфурольные 938
—— эпоксидные 944
Смоляные кислоты — см. Резиноловые кислоты
Смоляные спирты — см. Резинолы
Соапсток 946
Совкаин 946
Сода 947
—— двууглекислая 947, 949
—— кальцинированная 947
—— каустическая 950
—— кристаллическая 947
—— пищевая — см. Сода двууглекислая
Соевое масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Соединение химическое 951
Соединения включения 951
—— —— в растворе 954
Сокатализаторы полимеризации 173
Соланин 1061
Соласонин 1061
Солевой эффект 344
Солемер Мостофина 315
Соли 954
—— двойные 955

Соли кислые 955
—— основные 955
—— смешанные 955
—— средние 955
Солидол синтетический 71
Солидолы 956
Солидус — см. Ликвидус и солидус (т. 2)
Сольбар 804
Сольватация 956, 521
— граница полной С. 957
— координационное число 956
— теплота 956
— энергия 956, 957
— энтропия 956
Сольваты 513 — см. также Сольватация
Сольвент 957
Сольволиз 958
Солюбилизация 960
Солюсульфон 960
Солюсурьмин 961
Соляная кислота 961
— получение 963
— применение 967
— техника безопасности 967
— физич. и химич. свойства 961
Соляризация 968
Соляровое масло 968
Соммле перегруппировка 969
Соммле реакция 970
Соитохин 379
Соосадители органические 972, 976
—— —— безазольные 974
—— —— бесцветные 973
—— —— индифферентные 973
—— —— коллоиднохимические 973
—— —— солевые 973
Соосаждение 974, 972
Соответственные состояния 976
Соответствия принцип (в физико-химич. анализе) 977
Сополимеризация 977
— константы 172
Сополимеризация анионная 175
—— ионная 173
—— катионная 175
—— координационно-ионная 176
—— радикальная 171
Сополимеры 977
—— винилиденхлорида с акрилонитрилом 137
—— —— с бутадиеном 138
—— —— с винилхлоридом 136
—— —— с винилацетатом 149
—— привитые 324
—— стирола 208
—— фторопрена вулканизованные 217
Сопряжение связей 978, 563
Сорбенты 981
Сорбиновая кислота 981
Сорбит 982
Сорбитол — см. Сорбит
Сорбоза 982
Сорбозиды 982
Сорбция 983, 103
Сортность топлива (бензина) 983
Соседства эффект — см. Орто-эффект
Состояние квантово-механической системы 614
—— нестационарное 615
—— основное 615
—— стационарное 614
Софлоровое масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Софолен — см. Спазмолитин
Сохранения массы закон 985
—— энергии закон 985
Спазмолитин 985
Спарин — см. Пропазин
Спарталупин 986
Спартеин 985
Спекание (окислов и силикатов) 986
Спекательные машины 20
Спектр поглощения — см. Поглощение света
Спектральный анализ 987
Спектрографы 990
Спектрометр сцинтилляционный 483
Спектрометр ЯМР 485
Спектрополяриметрия 993
Спектрополяриметры 994
Спектроскопия 994
—— микроволновая газовая 486
—— рентгеновская 652
—— ядерного квадрупольного резонанса 486
γ-Спектроскопия сцинтилляционная 483
Спектрофотометрия 994
Спектрофотометры — см. Спектрофотометрия
Спектры атомные — см. Атомные спектры (т. 1)
Спектры молекулярные — см. Молекулярные спектры (т. 3)
Спермацет — см. Воски (т. 1)
Спермидин 996
Спермин 996
Сперрилит 73
Специфические реагенты 997
Специфические реакции — см. Специфические реагенты
Спеченный алюминиевый порошок — см. САП
Спин 997
Спинацен — см. Сквален
Спираны 998
Спиростан 743
Спиртовое брожение — см. Брожение (т. 1)
Спирты 999
— получение 1002
— применение 1002
— физич. и химич. свойства 1000
Спирты как растворители 509
—— сивушных масел 1002
Сплавы 1003
— жаропрочность 1007
— коррозионная стойкость 1007
— магнитные свойства 1006
— механич. свойства 1007
— тепловые свойства 1006
— технологич. свойства 1008
— электрич. свойства 1006
Спонгин 900
Спонганное деление 1008, 460
Средства борьбы с сорняками — см. Гербициды (т. 1)
Средства воспламенения 1008
—— инициирования 1009
Сродство к электрону 1010
Стабилизаторы поликонденсации 157
—— фотографические — см. Противовуалирующие вещества и Стабилизирующие вещества
Стабилизаторы-диспергенты 332, 333
Стабилизация дисперсных систем 1011
—— полимеров 1012
Стабилизирующие вещества (в фотографии) 1015
Стабильные изотопы — см. Изотопы (т. 2)
Сталь — см. Железа сплавы (т. 2)
Стандартные образцы 1017
Стандартные состояния 1018, 517
Стандартные титрованные растворы 1018
Стандарт-титры — см. Стандартные титрованные растворы
Стантона число 111
Старение пленкообразующих веществ 90
—— полимеров 1020
—— резины 611
Статистическая термодинамика 1022
Статистический метод определения термодинамических функций 518
Стафциллин — см. Селбенин
Стахидрин 1026, 347
Стационарные состояния 614
Стеариновая кислота 1026
Староловая кислота 1027
Стеатит 1027
Стекла закристаллизованные — см. Ситаллы
Стекло 1027
— варка 1030
— производство 1029
— физико-химич. свойства 1028
— формование 1030
— —— изделий из С. 1030
Стекло бутылочное 1033
—— 846, 1033
—— жидкое 1037
—— иенское «20» 1033
—— кварцевое 1036
—— листовое вертикального вытягивания 1033
—— —— прокатанное 1033
—— оптическое 1033
—— посудное 1033
—— растворимое 1037
—— термометрическое 1033
—— термостойкое 1033
—— химико-лабораторное № 23 1033
—— циркониевое 1033
—— электровакуумное 1033
Стеклование полимеров 1038, 184
— температура 1038
Стеклования температура 1028
Стекловаренные печи 1034
Стекловолокниты 1046
Стекловолонно 1040
— свойства 1042
Стекловолонно непрерывное 1040
—— штапельное 1041
Стеклокерамика — см. Ситаллы
Стеклопластики 1044, 182
— формование контактное 62
— —— методом двух шаблонов 63
— —— при помощи эластичной мембраны 63
—— на основе предварительно формованного стеклянного волокна или холстов 1046
—— ориентированные 1046
Стеклотекстолит — см. Стеклопластики
Стеклофарфор 886, 888
Стеклянный электрод 1048
Степень диссоциации 1049
Стереоблокполимеры 1053
Стереоизомерия 1049, 1054
—— геометрическая 1049, 1054
—— оптическая 1050, 1054
—— поворотная 1052, 1054
Стереорегулярные полимеры 1053
Стереоспецифическая полимеризация 177
Стереохимия 1053
— определение пространственной конфигурации 1054
— раздельное получение индивидуальных стереоизомеров 1054
Стереохимия динамическая 1055
—— статическая 1053
Стерины 1058, 341
—— метилстероидные 1059
—— стероидные 1059
—— терпеноидные 1060
Стерические препятствия — см. Пространственные затруднения
Стерический фактор 1060
Стероидные алкалоиды 1060
Стероидные сапонины 743
Стероиды 1062
Стеролсульфатаза 1112
Стеролы — см. Стерины
Стефанит 811
Стефена реакция 1063
Стехиометрическое число 1064, 906
Стехиометрия 1065
Стибин — см. Сурьмянистый водород
Стибины 1065
Стибиоканит 1124
Стибнил — см. Антимонил
Стибнит — см. Сурьмяный блеск
Стивенса перегруппировка 1066
Стигмастерин 1059
Стилометры 989
Стиломицин — см. Пуромицин
Стилоскопы 989
Стильбазо 1068
Стильбен 1069
Стильбен-4,4′-бис[3,4-диоксибензол-(1-азо)]-2,2-дисульфокислота, диаммониевая соль — см. Стильбазо
Стильбэстрол — см. Диэтилстильбэстрол (т. 1)
Стимуляторы роста растений — см. Регуляторы роста растений
Стирол 1069, 168—170
— сополимеры 207,208
Стифниновая кислота 1071
Стопин 1071
Сточных вод очистка — см. Воды сточные (т. 1)
Стрептокиназа 43
Стрептомицин 1071
Стрептотрицины 1072
Стрептоцид 1073, 1094
Стрихнин 1074
Стробан 218
Стронцианит 1075
Стронций 1074
— аммиакат 1077
— аналитич. определение 1077
— бромид 1076
— галогениды 1076
— гидрид 1077
— гидроокись 1076
— карбид 1077
— карбонат 1077
— нитрат 1077
— нитрид 1077
— окись 1076
— перекись 1076
— получение 1078
— применение 1078
— силициды 866
— сульфат 1077
— сульфид 1077, 1104
— физич. и химич. свойства 1075

Стронций фторид 1076
— хлорид 1076
Стронций 90 469, 470
Строфантидин-(3)-β-D-цимаропиранозид-(4)-β-D-глюкопиранозид — см. К-Строфантин-β
g-Строфантин 1080
К-Строфантин-β 1080
Строфантины 1079
Струйная техника 597
Структура валентная, резонанс 617
Структурирование полимеров 1081
Структурный анализ 658
Структурообразование в дисперсных системах 1083
Структуры надмолекулярные полимеров 1084
Студни 1085
— синерезис 879
Стурин 371
Суберинова кислота — см. Пробковая кислота
Субехолин 1086
Сублимация 1087
Субтилин 1087
Субтозон 144
Сужение цикла — см. Расширение и сужение цикла
Сукцинатдегидрогеназа 1088
Сукцинимид 1089
Суламид — см. Сульфацил
Сулема — см. Ртуть хлорная
Сульгин 1090, 1094
Сульсен 1090
Сультоны 1090
Сульфагуанидин — см. Сульгин
Сульфадиазин — см. Сульфазин
Сульфадимезин 1092, 1094
Сульфазин 1092, 1094
Сульфаматы 1096
Сульфамезатин — см. Сульфадимезин
Сульфаметазил — см. Сульфадимезин
Сульфаметин 1093
Сульфамидные препараты 1093
Сульфаминовая кислота 1096
n-Сульфаниламид 1114
Сульфаниламиды — см. Сульфамидные препараты
Сульфаниловая кислота 1097
Сульфантрол 1097, 23
Сульфаны 1098, 801
Сульфапиридазин 1098, 1094
Сульфарсаген 1099
Сульфатазы — см. Сульфогидролазы
Сульфатиды — см. Сульфолипиды
Сульфатный щелок 1099
Сульфаты 1100, 820
— произведение растворимости 343
Сульфацил 1101, 1094
Сульфгидрильные группы 1101
Сульфетрон — см. Солюсульфон
Сульфидин 1102
Сульфиды 1102
— окиси — см. Сульфоксиды
— применение 1107
— произведение растворимости 343
Сульфиды лантанидов и актинидов 1106
—— переходных металлов с достраивающейся α-электронной оболочкой 1105
—— сильно электроположительных элементов 1103
—— элементов, имеющих валентные sp-электроны 1106
Сульфиновые кислоты 1109, 801, 1114
Сульфирование органических соединений 1109
Сульфитный щелок 1111
Сульфиты 1112, 826
Сульфогидролазы 1112
Сульфодиамин 1113
Сульфокислоты 1113, 801
—— нефтяные 1114
Сульфоксид-синергист 878
Сульфоксиды 1115
Сульфоксиловая кислота 800
Сульфолипиды 1116
Сульфоназо 1117
Сульфонал 1119
Сульфониевые соединения 1117
Сульфонин — см. Сульфаметин
Сульфоновые кислоты — см. Сульфокислоты
Сульфон-бис-[4-оксифенил-(3-азо-2)]-1′-окси-8′-аминонафталин-3,6′-дисульфокислота] — см. Сульфоназо
Сульфоны 1119
Сульфоокиси — см. Сульфоксиды
Сульфосалициловая кислота 1119
Сульфотин 1120
Сульфофарен 1116
Сульфохлорирование 1121
Сульфоцереброзиды 1116
Сульфурил 1121
— галогениды 1121, 801
Сульфурил фтористый 1121
—— хлористый 1121
Сульфурилфторхлорид 1122
Сульцимид 1122
Суматрол 699
Суперпозиция состояний 613
Суперфосфат 1123, 825
—— аммонизированный 1123
—— гранулированный 1123
—— двойной 1123
—— обогащенный 1123
Супинидин 33
Сурепное масло — см. Жиры растительные (т. 2)
Сурик — см. Пигменты (т. 3)
Сурик свинцовый 760, 767
Сурьма 1124
— аналитич. определение 1127
— галогениды 1132
— окислы 1131
— получение 1127
— применение 1128
— пятиокись 1133
— сульфиды 1133, 1107
— трехокись 1131
— физич. и химич. свойства 1124
— четырехокись 1133
Сурьма взрывчатая 1125
—— желтая 1125
—— пятисернистая 1134
—— пятифтористая 1131
—— пятихлористая 1132
—— трехбромистая 1131
—— трехиодистая 1131
—— трехсернистая 1133
—— трехфтористая 1132
—— треххлористая 1132
—— черная 1125
Сурьмаорганические соединения 1129
Сурьмяная кислота 1126
Сурьмянистая кислота 1125
Сурьмянистый водород 1134
— органические производные—см. Стибины
Сурьмяный блеск 1124
Сурьмяный электрод 1134
Суспензии 1135
Сухая перегонка древесины 1136
Сушилка барабанная 1138
—— петлевая 1141
—— пневматическая 1139
—— распылительная 1140
—— с псевдоожиженным слоем 1139
—— трубчатая паровая 1140
Сушилки высокочастотные 1143
—— конвективные 1137
—— контактные 1141
—— сублимационные 1142
—— терморадиационные 1142
Сушка 1136
—— влажных материалов 406
—— тонкоизмельченных материалов в пневмопотоке 96
Сфалерит 784
Сферофизин 1144
Сфингозин 1144
Сфинголипиды 1145
Сфингомиелины 1145
Сцилларда — Чалмерса эффект 1145
Сцинтилляторы 450
Сцинтилляции 450, 483
Сцинтилляционная γ-спектроскопия 483
Сцинтилляционные методы в радиометрии 450
Сцинтилляционный спектрометр 483
Счетчики Гейгера — Мюллера 450
—— заряженных частиц — см. Радиоактивность измерения
Счетчики импульсов — см. Счетчики Гейгера — Мюллера
—— полупроводниковые 450
—— пропорциональные 450, 483
—— сцинтилляционные 451
Сшивание полимеров радиационное 421
Съемы (в пирометаллургии) 14
Сысертскит рутениевый 722
Сычужный фермент — см. Реннин

Т

Таблетирование сыпучих материалов 291
Такрил 122
Таларовая кислота 753
Таллий 503, 600
— сульфид 1107
Таломуциновая кислота — см. Таларовая кислота
Тальк 859, 1027
Тантал 600
— силицид 868
Тартамид 1094
Тартроновая кислота 753
Таурин 1114
Таурохолевая кислота 1114
Таутомерия 386
Твердое ракетное топливо 496 — см. также Пороха
Тевирон 149
Тезиновая 2,4-ди-(n-оксифенил)-циклобутандикарбоновая-1,3 кислота 33
Текстолит 912
Теллур 503, 600
Теломеризация 168
—— конденсационная 225
Температура приведенная 323
Тензоманометр 305
Теобромин 411
Теофиллин 411
Тепловой клин 434
Теплота плавления 38
—— приведенная 324
Терефталевая кислота, полиангидрид 130
Терилен 129, 228
Термистор — см. Термосопротивление
Термическая плазма 40
Термогенератор полупроводниковый 250
Термодинамика растворов 513
Термодинамические функции, статистич. метод определения 518
Термодинамический коэффициент — см. Произведение растворимости
Термонатрит 947
Термопластичные пластмассы 52
— сварка 64
— —— контактным нагревом 65
— —— при нагреве трением 65
— —— с применением газовых теплоносителей 65
— —— токами высокой частоты 66
Термопластичные пленкообразующие вещества 88
Термореактивные пластмассы 53
— формование контактное 62
Термореактивные пленкообразующие вещества 89
Термосопротивление 249
Тернамид А 125
Терпены полуторные — см. Сесквитерпены
Тетрабромметан 504
Тетрагидропиррол — см. Пирролидин
Тетрагидрофуран 509
Тетразены, термический гомолитический распад 165
Тетракис-иминоксилы 445
н-Тетраконтан 285
Тетралин 509
Тетра-о-метилгалактаровая кислота 797
Тетраметилендиамин — см. Путресцин
Тетраметиленимин — см. Пирролидин
Тетраметилплатина 78
Тетранитрометан 497
Тетраровые кислоты 753
Тетратионовая кислота 212
1,4,9,10-Тетрафенил-2,3-бензоантрацен — см. Рубрен
9,10,11,12-Тетрафенилнафтацен — см. Рубрен
Тетрахлорэтан 509
Тетрахлорэтилен 375, 509
Тетронал 1119
Тефлон — см. Политетрафторэтилен
Технеций 349, 463, 477
Технические препараты 547
Тиабендазол 377
Тиадикарбоцианин 795
Тиапентакарбоцианин 795
Тиарген 23
Тиатрикарбоцианин 795
Тиацианин 795
Тибон 790
Тигельная проба 338
Тигогенин 744
Тигонин 744
Тиманит 779, 784
Тиогидролиз 958
Тиогин 790
Тиозоли 828
Тиозоли Бс 828
Тиоколы 209, 607

Тиомочевина, соединения включения 953
Тиосернистая кислота 800
Тиоциан — см. Родан
Тиоцианаты 688
Тиоцианистая ртуть 706
Тиоциановая кислота — см. Роданисто-водородная кислота
Типов теория 440
Типографские сплавы 769
Тиреоидин 290
Тироксин 290
Титан 600
— силициды 868
— сульфиды 1105
Титановая кислота, поливиниловые эфиры 141
Титрование потенциометрическое 280, 281
—— солями двухвалентного ванадия 604
—— солями двухвалентного железа 604
—— солями двухвалентного олова 604
—— солями закисной ртути 604
Тиффено реакция 529
Тоберморитыи слюдоподобные 862
Токсафен 218
Токсикарол 699
Токсичность радиоактивных веществ 478
Толуол 509
Толусафранин — см. Сафранин
Томасовский процесс 12
Томатин 1061
Топлива газотурбинные 546
—— реактивные 544
Топливо, присадки к Т. 332
—— ракетное 495
—— синтетическое жидкое 884
Топохимические процессы 103
Торбернит 465
Торианит 465
Торий 464, 478
— радиоактивный ряд 474
— сульфиды 1107
Торит 465
Торон-220 470, 494
Тортвейтит 892
Точность прибора 298
Тразентин — см. Спазмолитин
Транзистор 250
Трансаннулярный эффект 561
Траубе правило 97
Трахелантамидин 33
Трахелантиновая кислота 33
Тремолит 862
Трение, смазочное действие 919
1,2,3-Триазол, производные 1015
н-Триаконтан 285
Трибутилфосфит 47, 335
Тридимит 862
Трийотраст 652
Трикрезилфосфат 47
Трилларин 744
Триллин 744
Триметеридин — см. Промедол
1,2,5-Триметил-4-пиперидон 348
1,2,5-Триметил-4-пропионилокси-4-фенилпиперидин, хлоргидрат — см. Промедол
1,2,5-Триметил-4-фенилпиперидолы 348
2,4,6-Тринитрорезорцин — см. Стифниновая кислота
Триод 250
1,2,4-Триоксиантрахинон — см. Пурпурин
Триоксиглутаровые кислоты 753
Тринонал 1119
Трипанблау — см. Трипансинь
Трипановый голубой — см. Трипансинь
Трипансинь 23
Трипафлавин — см. Флавакридин
Трис-иминоксилы 445
Тритерпеноидные сапонины 743
Тритий 470
Трифенилметил 441
Трифенилфосфат 47
Трифенилфосфит 335
Три-(2-этилгексил)фосфат 47
Трихлорэтилен 509
Трихлорэтилфосфат 47
Триходесминовая кислота 34
Триэтиламин 497
Триэтиленгликольдикаприлат 47
Трона 947
Троповая кислота 900
Тугоплавкие металлы 268, 601
Тукосмеси — см. Смешанные удобрения
Турбодетандеры 526
Турбокомпрессоры 845, 849
Тухолит 465
Тюямунит 465
Тягомер 302
Тягонапоромер 302

У

Уабаин — см. Строфантины
Убежища для защиты от оружия массового поражения 383
Углеводород Чичибабина 444
—— Шленка 444
Углеводородное горючее 498
Углеводородные пластичные смазки 69
Углеводороды нитропроизводные как растворители 509
—— хлорпроизводные как растворители 509
Углеводороды как растворители 509
—— метановые — см. Углеводороды предельные
—— насыщенные — см. Углеводороды предельные
—— парафиновые — см. Углеводороды предельные
—— предельные 284
Углепластики 182
Углерод, оксисульфид — см. Углерод, сероокись
Углерод, сероокись 834, 801
— тионедокись 801
— тиоокись 801
Углерод четыреххлористый 375, 509
Удобрения азотно-калийные 910
—— азотно-фосфорно-калийные 910
—— азотно-фосфорные 910
—— сложные 910
—— смешанные 924
—— фосфорно-калийные 910
Узаромоенсинециновая кислота 34
Уксусная кислота 511
Уксусный ангидрид 511
Ультрапористости эффект 98
Ундекан 125
Уплотнительные пластичные смазки 70, 71
Упрочнение в процессе пластической деформации 68
Уран 464, 478
— радиоактивный ряд 473
— сульфиды 1107
Уранил-арсенаты 465
Уранил-ванадаты 465
Уранил-карбонаты 465
Уранил-сульфаты 465
Уранил-фосфаты 465
Уранинит 465
Урановая смолка 465
Урановые слюдки 465
Урановые черни 465
Уровни энергии 873
Урокиназа 43
Урокон 652
Уроновые кислоты 204
Уропорфирин 276
Уросульфан 1094
Урсан 743
Усталость материалов 390
Утфель 750

Ф

ФАА (прессовочный материал) 943
ФАГ (прессовочный материал) 943
α-Фарнезен 842
Фарнезол 842
ФАС (прессовочный материал) 943
Фенантролины 903
Фенасал 377
Фенгит 915
Фенидон 396
Фенизин 856
Фенилгидразон 735
1-Фенил-5-меркаптотетразол 372
Фенилмеркурацетат 291, 388
Фенилмеркур 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид 291
Фенилмеркуртриэтаноламинлактат 291
Фенилмеркурхлорид 388
Фенилпропионат 360
Фенилсеребро 816
Фенилсилсесквиоксан 870
Фенилэтилен — см. Стирол
Фенилэтилпропионат 360
Феноло-альдегидный полимер 155
Фентоламин — см. Регитин
Ферриты 250
Ферроплатина 73
Фибринолиз 43
Фибринолизин — см. Плазмин
Фибровиль 149
Физико-химический анализ, принцип соответствия 977
Фикенчера константа 147
Фильтры металлические 269
Фишера реакция 898
Флабеллин — см. Селбенин С
Флавакридин 23
Флинт (стекло) 1033
Флогопит 915
Флоренций — см. Прометий
Флори температура 523
Флуметиазид 1096
Флуорохромы 759
Флюсы 11
Формальдегид, полимеризация 163
Формальдегидсульфоксиловая кислота, натриевая соль — см. Ронгалит
Формвар — см. Поливинилацетали
Формолиз 958
Формольное титрование — см. Серенсена метод
Формонитрил — см. Синильная кислота
Форстерит 859
Фосарбин — см. Пирофос
Фосфатидилсерины — см. Серинфосфатиды
Фосфаты 49
Фосфиты 1013
Фосфор, сульфид 1107
Фосфор-32 470
Фосфорсодержащие полимеры 188
Фосфоры 450, 483, 757
Фотографическая эмульсия 795
Фотографические проявители 391
Фотографические светочувствительные материалы 794
Фотографическое проявление 393
Фотодеструкция полимеров 1022
Фотоинициаторы 166
Фотоколориметры 318
Фотолиз галогенидов серебра 793
Фотолюминофоры 757
Фотоматериалы ортохроматические 796
—— панхроматические 796
Фотостабилизаторы 1014
Фотохимическое инициирование 166
Фошазит 862
Франсил 732
Франций 600
Фрикционные материалы металлокерамические 269
Фталазол 1094
Фталаты 49
Фталевая кислота 413
— эфиры 47, 49
Фталевый ангидрид, производство 405
Фтор 497
—— жидкий 498
Фтористая ртуть 700
Фторкаучук 425
Фторная ртуть 700
Фторопласт-3 — см. Политрифторхлорэтилен
Фторопласт-4 — см. Политетрафторэтилен
Фторопрен 217
Фторопреновый каучук 607
Фторфлогопит 915
Фумаровая кислота, полиэфиры 229
Фунтулин 1062
Фунгумафрин В 1062
Фунтумидин 1062
Фунтумин 1062
Фунтуфилламин А 1062
α-Фуранкарбоновая кислота — см. Пирослизевая кислота
2-Фуранкарбоновая кислота — см. Пирослизевая кислота
Фурацилин 790
Фурфурилиденацетон 942
Фурфурол 511, 937
Фурье критерий 111
Фьюминг-процесс 13

Х

Хайсилы 732
Халькоменит 779
Хедерагенин 744
Хелатные соединения 252
Хелидоновая кислота 22
Хемосорбция 103
Хемоядерный синтез 490
Хеноподиевое масло 377
Химическая чистота 489
Химический потенциал 514

Химический сдвиг 485
Химозин — см. Реннин
Хингамин 378
Хинин 378
Хинолин 901
Хиноцид 379
Хитиназа 118
Хладноломкость 68
Хлопинит 464
Хлораргидрит 805
Хлорбензол 509
7-Хлор-4-(3′,5′-бис-диэтиламинометил)-(4′-оксифенил)-аминохнолин — см. Галохин
Хлоргидрохинон 395
7-Хлор-4-(4-диэтиламино-1-метилбутил)-аминохинолин, дифосфат — см. Хингамин
7-Хлор-4-(3′-диэтиламинометил-4′-оксифенил)-аминохинолин-дихлоргидрат, дигидрат — см. Камохин
Хлорекс 509
Хлоридин 380
Хлорин 149
Хлористая ртуть 700
Хлористый винил 169
Хлористый водород — см. Соляная кислота
Хлористый метилен 509
Хлористый рутенил 724
3-Хлормеркуро-2-метоксипропилмочевина — см. Промеран
Хлорная кислота 497
Хлорная ртуть 700
Хлорокруоропорфирин 276
Хлоропрен 168
Хлоропреновый каучук 607
Хлорофиллы 275
Хлороформ 509, 839
Хлорохин — см. Хингамин
Хлортиазид 1096
Хлорфен 218
7-Хлор-4-[4′-N-этил-N-оксиэтиламино)-1-метилбутил]-аминохинолин — см. Плаквенил
Холеиновые кислоты 953
Холетраст — см. Билитраст
Хондросульфатаза 1112
Хориути правило 907
Хризоколла 465
Хризоптерин 408
Хром, силицид 868
— сульфид 1105
Хрусталь 1033

Ц

Цветность 622
Цезиевая плазма 41
Цезий 600
Цезий 137 469
Целестин 1075
Целлюлаза 118
Целлюлоза, пропионат 359
Цемент органический 943
Цена деления шкалы 298
Цеолиты 862, 863, 953
Цепное самовоспламенение 739
Цепь сопряжения 978
Церезан 291
Цереноке 389
Церий, сульфиды 1107
Церуссит 465, 759
Цетан — см. *н*-Гексадекан
Цианиновые красители 794
Цианистая ртуть 706
Цианистоводородная кислота — см. Синильная кислота
Цианистый водород — см. Синильная кислота
Цианоплатиниты 75
Цианопсин 694
Циклизация 719
Циклические системы, расширение и сужение цикла 529
Циклогексан 509
— показатель преломления 669
Циклогексанол 504, 509
Циклогексанон 509
Циклодекстрины 953
Циклоний — см. Прометий
Цинк, сульфиды 1104
Цинковая обманка 798
Циннамен — см. Стирол
Циннвальдит 713, 915
Ципринин 371
Циркон 464
Цирконий 600
Цирконий, силициды 868
— сульфиды 1105
Цитопорфирин 276
Цитохром-оксидазы 276
Цитрат-синтаза 883

Ч

Частицы химически активные 428
Черный щелок—см. Сульфатный щелон
Чичибабина углеводород 444
Чувствительность прибора 298

Ш

Шабазит 862
Шахтные печи 16
Шениты 715
Шерберная проба 339
Шестых атомов правило 369
Шихта 11
Шкалы приборов, диапазон 298
Шлакоситаллы 889
Шленка углеводород 444
Шликерное литье 273
Шликеры 14
Шпора 428
Штампование пластмасс 58

Щ

Щелок сульфатный 1099
—— сульфитный 1111

Э

Эбонит 607
Эванса — Поляни — Семенова правило 169
Эвкриптит 862
Эвксенит 464
Эзоцин 371
Эйзенлора числа 672
н-Эйкозан 284, 285
Эйлера число 111
Эйфор-бол 1060
Экабор — см. Скандий
Экстинция — см. Оптическая плотность
Экструдеры 57
Экструзия пластмасс 57
Электрические печи 18
Электровоспламенители 1009
Электрод ртутно-иодидный 703
—— сурьмяный 1134
Электродетонатор 1010
Электродный потенциал 727
Электроды неполяризующиеся 256
Электролиты 341
Электролюминофоры 757
Электромерный эффект 560
Электронная конверсия внутренняя 462
Электронная технология 42
Электронное облако 614
Электронный захват 460
Электронный парамагнитный резонанс 486
Электроны подвижные 618
Электропроводность ионная 107
Электрум 811
Элкозин 1094
Эльпидит 862
Эмали на основе алкидных смол 929
Эман 457
Эмболит 811
Эмиссионный спектральный анализ 987
Эмульсии, стабилизация 1011
—— фотографические 795
Энант 125
Энергия активации роста цепи 169
—— —— собственной и примесной проводимости 242
—— —— электрохимич. реакций 255
Энергия взаимообмена 519
—— делокализации — см. Энергия резонанса
—— поверхностная 98
—— резонанса 613, 615, 619
—— сопряжения — см. Энергия резонанса
—— стабилизации 620
Эновид 342
Энстатит 861, 862
Энтропия 44
Эргостерин 341, 1059
Эритроптерин 408
Эсмарин — см. Наква
Эстафетный перенос заряда 107
Эстерсил 732
Эстрон 341, 886
Этазол 1094
Этакридин — см. Риванол
Этан 285
Этилацетат 509
Этилен, полимеризация 222, 223
— окись 497
— — полимеризация 163
Этиленгликоль 509
Этиленимин, полимеризация 163
Этилен-пропиленовый каучук 607
Этилкарбинол — см. Пропиловый спирт
Этилкарбитол — см. Диэтиленгликоль, моноэтиловый эфир
Этилмеркур 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид 291
Этилмеркур-*п*-толуолсульфанилид 291
Этилмеркурфосфат 291, 388
Этилмеркурхлорид 291, 388
Этиловый спирт 497, 499, 509
Этиловый эфир 509
Этилоксиэтилпарафенилендиамин 396
Этилфенилкетон — см. Пропиофенон
Этилцеллозольв 509
Этинилбензол — см. Стирол
Этинилирование 665
17α-Этинилтестостерон — см. Прегнин
17α—Этинил-Δ(5,10)-эстренол-17β-он-3 342
2-Этокси-6,9-диаминоакридин, лактат — см. Риванол
Эфиры адипиновой кислоты 47
—— жирных кислот 47
—— как растворители 509
—— поливиниловые 138
—— поливинилфосфорнокислые 141
—— себациновой кислоты 47
—— фосфорной кислоты 47
—— фталевой кислоты 47
Эхимидиновая кислота 34
Эшинит 464
Эшка способ определения ртути 707

Ю

Юнцеиновая кислота 34

Я

Ядерная изомерия 462
Ядерные взрывы 468
Ядерный квадрупольный резонанс 486
Ядерный магнитный резонанс 484
Якобин 34
Янтарная кислота, имид — см. Сукцинимид

Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И. Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Т. 4. М., «Советская Энциклопедия», 1965 (Энциклопедии. Словари. Справочники).
Т. 4. Пирометаллургия — С. 1965. 1182 стб. с илл.

Сдано в набор 10 декабря 1964 г. Том подписан к печати 7 мая 1965 г.
Издательство «Советская Энциклопедия». Москва, Ж-28. Покровский бульвар, д. 8.
Т-05723. Тираж 81 тыс. экз. Заказ № 2115. Формат $82 \times 108^1/_{16}$. Объем 37 физич. п. л. 60,68 усл. п. л.
Уч.-изд. л. 106,99. Цена 1 экз. книги 3 р. 30 к.
Печать с матриц, изготовленных в Первой Образцовой типографии имени А. А. Жданова

Московская типография № 2 «Главполиграфпрома» Государственного комитета Совета министров СССР по печати.
Москва, Проспект Мира, 105. Заказ № 445